



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Biologie

Ecole doctorale Vie-Agro-Santé

présentée par

Olivier Blanchard

Préparée à l'Unité de recherche INSERM U1085-IRSET
Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail

**Exposition aux
composés
organiques semi-
volatils reprotoxiques
et neurotoxiques
dans l'habitat**

**Thèse soutenue à Rennes
le 18 décembre 2014**

devant le jury composé de :

Valérie DESAUZIERS

Professeur, Ecole des Mines d'Alès / *rapporteur*

Patrice BLONDEAU

Professeur, Université de la Rochelle / *rapporteur*

Nathalie SETA

Professeur, Université Paris Descartes / *examineur*

Barbara LE BOT

Professeur, Ecole des Hautes Etudes en Santé
Publique / *examineur*

Denis ZMIROU / NAVIER

Professeur, Université de Lorraine et Ecole des
Hautes Etudes en Santé Publique / *examineur*

Philippe GLORENNEC

Professeur de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé
Publique / *directeur de thèse*



Exposition aux composés organiques semi-volatils reprotoxiques et neurotoxiques dans l'habitat

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1

sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne
et de l'École des Hautes Études en Santé Publique

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Biologie

École doctorale Vie-Agro-Santé

présentée par

Olivier Blanchard

Thèse préparée dans le cadre du Réseau doctoral en santé publique
animé par l'EHESP

à l'unité de recherche INSERM U1085-IRSET
Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail

A Corinne et Vincent

A mes parents

Rennes, Automne 2014.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Philippe Glorennec d'avoir accepté de diriger ma thèse et de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de recherche. Je le remercie pour ses conseils et sa disponibilité.

J'adresse ensuite mes sincères remerciements à Nathalie Seta qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse ainsi qu'aux deux rapporteurs Valérie Desauziers et Patrice Blondeau d'avoir accepté de juger ce travail en y consacrant une partie de leur temps. Je remercie également Barbara Le Bot d'avoir examiné ce travail et pour sa participation au jury.

Je tiens également à remercier Sylvaine Cordier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au sein de l'IRSET, ainsi que Denis Zmirou-Navier, Antoine Flahault et Laurent Chambaud pour m'avoir permis de réaliser ce projet au sein du DSET&GS de l'EHESP.

Je remercie les membres de mon Comité de thèse Corinne Mandin, Christian George et Laurent Vernhet pour leurs remarques et suggestions qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail, mais également Cécile Chevrier de l'IRSET et Olivier Ramalho du CSTB pour leur collaboration à ce projet.

Je remercie les équipes du LERES (Delphine, Emilie, Estelle, Fleur, Gaëlle(s), Fabien, Erwann), ce travail n'aurait pu être réalisé sans leur contribution, mes collègues du DSET&GS (Adeline, Anne, Béatrice, Betty, Michèle, Pauline, Séverine(s), Tania, Véronique, Cyrille, Jean, Jean-Luc, Laurent, Pierre et Ronan) pour leur soutien durant ces trois années.

Enfin, j'adresse également mes remerciements à l'EHESP, l'ANSES et l'ADEME pour leur soutien financier à la réalisation de ce projet.

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	3
Liste des abbréviations.....	5
Liste des illustrations.....	7
Introduction.....	9
CHAPITRE 1 : Contexte scientifique	15
1. Les COSVs dans l'environnement intérieur	17
1.1 Définition	17
1.2 Sources et effets potentiels sur la santé	17
1.2.1 Les phtalates.....	19
1.2.2 Les retardateurs de flamme bromés.....	24
1.2.3 Les polychlorobiphényles	17
1.2.4 Les pesticides.....	29
1.2.5 Le bisphénol A	31
1.2.6 Les muscs synthétiques.....	32
1.2.7 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	33
1.3 Comportement des COSVs	35
1.3.1 Equilibre des COSVs avec l'air, l'eau et l'octanol	35
1.3.2 Distribution des COSVs entre la phase gazeuse et les surfaces intérieures	37
1.3.3 Durée de vie et dégradation des COSVs.....	41
2. Présentation du sujet de thèse	44
CHAPITRE 2 : Influence de la température et de la durée de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières sédimentées	49
2.1 Introduction	51
2.2 Résultats et discussion	54

CHAPITRE 3 : Mesure des COSVs dans l'air (phases gazeuse et particulaire) et dans les poussières sédimentées dans 30 logements français	83
3.1 Introduction	85
3.1 Méthodes	85
3.3 Résultats et discussion	87
CHAPITRE 4 : Etude de la distribution des COSVs dans les différents compartiments et prédiction de leur concentration	131
4.1 Introduction	133
4.2 Résultats et discussion	134
CHAPITRE 5 : Discussion générale et perspectives	161
Références bibliographiques	175
Annexe 1 : Valorisation	193
Annexe 2 : Valorisation associée au projet	207

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

AHTN : Tonalide

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

B(a)P : Benzo[a]pyrène

BBP : Phtalate de benzyl et de butyle

BPA : Bisphénol A

BPCO : Bronchopneumopathies Chroniques Obstructives

CG/MS/MS : Gas Chromatography- tandem Mass Spectrometry

CIRC : Centre international de recherche sur le cancer

CMR : Cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction

Co-sat : Concentration de saturation dans l'octanol

COSVs : Composés organiques semi-volatils

COTVs : Composés organiques très volatils

COVs : Composés organiques volatils

CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

Cw-sat : Concentration de saturation dans l'eau

DBDPE : Décabromodiphenyl éther

DBP : Phtalate de dibutyle

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

DEHP : Phtalate de bis (2-éthylhexyle)

DEP : Phtalate de diéthyle

DiBP : Phtalate de diisobutyle

DIDP : Phtalate de di-isodécyl

DINP : Phtalate de di-isononyle

DMP : Phtalate de diméthyle

DNOP : Phtalate de dioctyle

ECHA : European Chemicals Agency

ECPI : European Council for Plasticisers and Intermediates

EFRA : European Flame Retardants Association
Ehesp : Ecole des hautes études en santé publique
EHTBB : 2-éthylhexyle 2,3,4,5-tétrabromobenzoate
EtFOSE : N-ethylperfluorooctane sulfonamidoethanol
FDA : Food and Agriculture Organization of the United Nations
FIPAR : Fédération des industries de la parfumerie
GC/MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometry
HAMs : Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques
HAPs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HBCD : Hexabromocyclodécane
HCDBCO : Hexachlorocyclopentadienyldibromocyclooctane
HHCB : Galaxolide
IARC : International Agency for Research on Cancer
Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques
Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale
InVS : Institut de veille sanitaire
Irset : Institut de recherche sur la santé, l'environnement et le travail
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
Kaw : Coefficient de partage entre l'air et l'eau
Koa : Coefficient de partage entre l'air et l'octanol
Kow : Coefficient de partage entre l'eau et l'octanol
Kp : Coefficient de partage gaz/particules
LERES : Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé
MDA : Malondialdéhyde
MeFOSE : N-methylperfluorooctane sulfonamidoethanol
NIST : National Institute of Standards and Technology
NO₃ : Nitrates
NRFBs : Nouveaux retardateurs de flamme bromés
NTP-CERH : National Toxicology Program (NTP) Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction
O₃ : Ozone
OH : Radical hydroxyle

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OPECST : Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques

OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est

PBBs : Polybromobiphényles

PBDEs : Polybromodiphényl éthers

PCBs : Polychlorobiphényles

PFASs : Perfluorinated alkyl sulfonamides

PLE-GC/MS : Pressurized liquid extraction- Gas Chromatography- Mass Spectrometry

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

PNNS : Programme national nutrition santé

PNSE : Plan national santé environnement

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement

POPs : Polluants organiques persistants

PRSE : Plan régional santé environnement

Ps : Pression de vapeur saturante

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PUF : Polyuréthane

PVC : Chlorure de polyvinyle

REACH : Règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques

RFBs : Retardateurs de flamme bromés

TBBPA : Tétrabromobisphénol A

TBBPA-DBPE : Tétrabromobisphénol A Bis(2,3- dibromopropyl éther)

TBP : Tributylphosphate

TBPH : Bis-(2-ethylhexyl)-tétrabromophthalate

TD-GC/MS : Thermal Desorption- Gas Chromatography- Mass Spectrometry

TSP : Concentration totale des particules en suspension

UE : Union européenne

URG : University Research glassware

US-EPA : United States Environmental Protection Agency

Liste des illustrations

Figure 1 : Sources d'émission et voies d'exposition des COSVs dans l'environnement intérieur.....	18
Figure 2 : Relations d'équilibre entre un COSV en phase condensée pure et sa présence dans l'air, l'octanol et l'eau.....	35
Figure 3 : Distribution d'un COSV entre sa phase gazeuse et les différentes surfaces dans un environnement intérieur.....	38
Figure 4 : Relation linéaire entre le log Koa et le log Ps.....	40
Figure 5 : Durée de vie des COSVs dans les environnements intérieurs en fonction du Koa	42
Figure 6 : Questions posées par le projet ECOS-habitat	44
Figure 7 : Principales étapes du projet ECOS-habitat.....	46
Figure 8 : Tests de conservation effectués sur les poussières brutes	53
Figure 9 : Concentrations des COSVs dans les poussières sédimentées (A), la phase gazeuse (B) et les PM ₁₀ (C)	89
Figure 10 : Distribution des COSVs entre la phase gazeuse et la phase particulaire	136
Tableau 1 : Principaux phtalates et exemples d'utilisation en Europe	20
Tableau 2 : Durée de conservation possible des échantillons de poussières selon la température	56

Introduction

Ces dernières années, la question de qualité de l'air intérieur est devenue une préoccupation majeure de santé publique en France et dans de nombreux pays. En effet, selon l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI), nous passons environ 70 à 90 % de notre temps dans les espaces clos ou semi-clos, comme les logements, les bureaux, les transports, les écoles, les espaces de loisirs, etc. Ces environnements offrent une grande diversité en termes de qualité d'air intérieur et de situations d'exposition à de nombreux contaminants chimiques ou biologiques. L'exposition à ces polluants est aujourd'hui clairement associée à des effets sur la santé, notamment à des pathologies du système respiratoire (rhinites, bronchites, asthme...) mais également à des effets de types cancérigènes, neurotoxiques ou reprotoxiques. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année, 4,3 millions de personnes meurent prématurément de maladies imputables à la pollution de l'air intérieur, qui résulte principalement d'une utilisation inefficace de combustibles solides. La répartition de ces décès par cause est la suivante : 34 % accidents vasculaires cérébraux, 26 % cardiopathies ischémiques, 22 % bronchopneumopathies chroniques obstructives (BPCO), 12 % pneumonie et 6 % cancer du poumon (OMS, 2014).

Par ailleurs, une récente étude a tenté d'apprécier les conséquences économiques de l'impact de certains polluants de l'air intérieur sur la santé de la population française. Cette étude exploratoire a été initiée par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), l'OQAI et l'Université Sorbonne Panthéon I. Le coût socio-économique de la pollution de l'air intérieur est considérable, selon cette étude, le coût des effets d'une mauvaise qualité de l'air intérieur en France est estimé entre 12,8 et 38,4 milliards d'euros pour une année (Anses, 2014).

Face à ces enjeux sanitaires et économiques, les travaux engagés en France sur la qualité de l'air dans les environnements intérieurs ont connu une avancée considérable. Entre autres, ils ont permis de mieux renseigner les niveaux de pollution dans différents espaces clos, notamment via les travaux de l'OQAI (Kirchner et al. 2007), mais également de renforcer les

mesures de prévention et de protection des populations par la mise en œuvre de mesures réglementaires conformément aux engagements du Grenelle de l'environnement et du deuxième Plan national santé environnement (Pnse2, 2009). Par ailleurs, à l'occasion des Assises nationales de la qualité de l'air 2013, le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie et le ministère des Affaires sociales et de la Santé ont lancé le Plan d'actions sur la qualité de l'air intérieur. Ce dernier prévoit notamment des actions à court, moyen et long terme afin d'améliorer la qualité de l'air dans les espaces clos. La mise en œuvre de ce plan intégrera le troisième Plan national santé environnement et sera décliné en région dans les Plans régionaux santé environnement 3 (PRSE3).

Dans les années 80, en parallèle du développement de la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS), de nombreux travaux sur la qualité de l'air dans les environnements intérieurs ont été initiés sur les composés organiques volatils, principalement sur les aldéhydes et les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAMs) tels que le benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes. Cependant, depuis environ une dizaine d'années, un intérêt croissant est porté sur les composés organiques semi-volatils (COSVs) comme en témoignent les nombreux travaux de recherche engagés sur ces composés (Mandin et al. 2014a; Mercier et al. 2011). Les COSVs regroupent un grand nombre de substances chimiques utilisées dans de nombreux matériaux de construction et produits de consommation courante. Plusieurs de ces composés sont classés comme neurotoxiques, reprotoxiques et/ou perturbateurs endocriniens pour l'homme. Ainsi, ils font l'objet d'une très forte préoccupation de santé publique et l'évaluation de leur exposition est une priorité, en particulier dans l'environnement intérieur, où des sources importantes sont décrites. Dans l'environnement intérieur les COSVs ont été quantifiés dans différents compartiments comme les poussières sédimentées et les phases gazeuse et particulaire de l'air. Cependant, il existe très peu de données sur les concentrations de ces composés ainsi que sur leur distribution dans l'habitat français. La connaissance de cette distribution dans les différents compartiments est pourtant essentielle dans l'étude des différentes voies d'exposition et l'évaluation des risques sanitaires pour la population générale.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ECOS-habitat (Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risque pour le développement de l'enfant). Ce projet, initié par l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique (Ehesp), l'Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail (Irset) et le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), vise notamment à documenter les concentrations en COSVs dans les poussières sédimentées et dans l'air des logements français afin de caractériser l'exposition de la population générale.

Dans la suite du manuscrit, le chapitre 1 est dédié à la problématique des COSVs dans l'environnement intérieur et à la présentation du sujet de thèse. Les chapitres 2, 3 et 4 rapportent les travaux menés dans le cadre de cette thèse sous forme de trois articles scientifiques. Enfin, le chapitre 5 est consacré à la discussion générale et aux perspectives qui se dégagent de ce travail.

Chapitre 1 : Contexte scientifique

1. Les COSVs dans l'environnement intérieur

1.1 Définition

La norme ISO 16000-6 définit les composés organiques volatils (COVs) sur la base de leur température d'ébullition qui se situe entre (50 à 100 °C) et (240 à 260 °C). Elle distingue également les composés organiques très volatils (COTVs) et les composés organiques semi-volatils (COSVs) de la façon suivante :

- COTVs : composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre < 0 °C et (50 à 100 °C) ;
- COSVs : composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre (240 à 260 °C) et (380 à 400 °C).

Cette définition fait référence à la classification adoptée par l'OMS en 1989 qui a été établie sur la base de considérations analytiques (comportement des composés organiques selon le support de prélèvement utilisé pour piéger par adsorption des polluants présents dans l'atmosphère : charbon actif ; Tenax ou carbone graphite ; mousse polyuréthane ou résine XAD2) (Molhave et al. 1997).

Par ailleurs, certains auteurs définissent les COSVs selon leur pression de vapeur qui est comprise entre 10^{-14} et 10^{-4} atm (10^{-9} à 10 Pa) (Clausen and Wolkoff 1997; Weschler and Nazaroff 2008).

1.2 Sources et effets potentiels sur la santé

Les COSVs regroupent un grand nombre de composés chimiques utilisés notamment comme substances actives ou additifs dans les matériaux de construction et dans de nombreux produits de consommation - tels que les plastifiants, les peintures, les adhésifs, les produits de nettoyage, les désinfectants, les composants électroniques, les produits cosmétiques (Figure 1). Ces composés sont ubiquistes dans les environnements intérieurs, et donc

fréquemment détectés dans les poussières sédimentées ou dans le compartiment atmosphérique (Blanchard et al. 2014b).

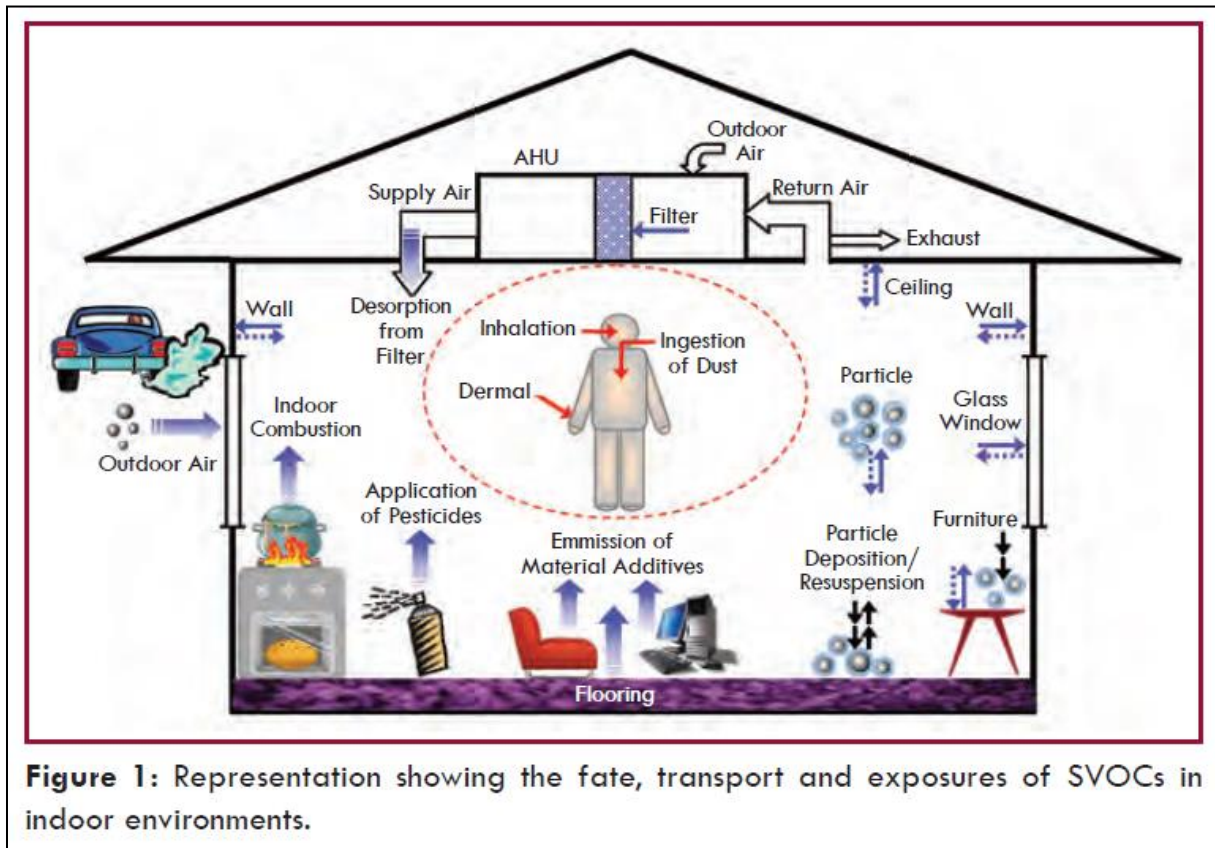


Figure 1: Representation showing the fate, transport and exposures of SVOCs in indoor environments.

Figure 1 : Sources d'émission et voies d'exposition des COSVs dans l'environnement intérieur

(Xu and Zhang 2011)

Depuis une décennie, l'exposition de la population aux COSVs associée à l'environnement intérieur fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique, tant pour l'identification d'effets sur la santé (Inserm, 2011; UE DG Environnement 2002), que pour la réduction des risques identifiés (US-EPA, 2009). Du fait notamment d'une pollution provenant d'une multitude de sources, d'une ventilation parfois insuffisante et de la persistance de certains contaminants en lien avec une longue demi-vie et/ou un réservoir d'émission important, à l'inverse des composés organiques volatils (Rudel and Perovich 2009). En outre, plusieurs de ces composés sont considérés comme cancérigènes ou

mutagènes et certains suspectés d'être des substances neurotoxiques, reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes (Fournier et al. 2014; Inserm, 2011; Rudel et al. 2003).

L'exposition aux COSVs dans l'environnement intérieur peut se produire par inhalation (phases gazeuse et particulaire des composés dans l'air ambiant), par ingestion de poussières déposées au sol et sur le mobilier (Wu et al. 2007), en particulier pour les jeunes enfants (Weschler 2009) mais également par contact cutané (Bekö et al. 2013; Weschler and Nazaroff 2012). En particulier, les phtalates, les pesticides, les retardateurs de flamme polybromés (RFBs), les polychlorobiphényles (PCBs), le bisphénol A (BPA), les muscs synthétiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) ont été identifiés comme les principales classes chimiques de COSVs dans les environnements intérieurs (Hwang et al. 2008; Mercier et al. 2011; Rudel et al. 2003; Weschler and Nazaroff 2008; Xu and Zhang 2011). Par ailleurs, un travail de hiérarchisation des COSVs réalisé en 2009 par l'EHESP a permis de sélectionner plusieurs composés prioritaires sur la base à la fois de leur toxicité et leurs concentrations rapportées dans la littérature (Bonvallot et al. 2010). Parmi ces composés, seuls ceux analysables en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CG/MS/MS) ont été retenus pour le projet ECOS-Habitat (Mercier et al. 2014).

Enfin, dans l'étude de l'exposition des COSVs, la voie alimentaire peut constituer une voie importante, toutefois, celle-ci n'a pas été abordée dans le cadre de ce travail.

1.2.1 Les phtalates

Les phtalates ou esters phtaliques sont le produit d'estérification d'un acide phtalique avec un ou plusieurs alcools. Ils sont caractérisés par une structure chimique incluant un cycle benzénique substitué en ortho par deux groupements carboxylates dont la taille des chaînes alkyles est variable.

Le tableau 1 présente les principaux phtalates et les exemples d'utilisation en Europe.

Tableau 1 : Principaux phtalates et exemples d'utilisation en Europe

Composés	N° CAS	Utilisation
DEHP Phtalate de bis (2-éthylhexyle)	117-81-7	Fragrances, produits flexibles en PVC (notamment revêtement de sol), revêtements de surface intérieure, condensateurs, matériel médical, textiles et habillement, traitement de surfaces, cosmétiques...
DBP Phtalate de dibutyle	84-74-2	Fragrances, fixatifs pour cheveux, déodorants, vernis à ongle, insecticides, cosmétiques, adhésifs, agents anti-moussants, encres pour imprimantes, emballages plastiques, solvants, plastifiants...
DIBP Phtalate de diisobutyle	84-69-5	Emballage, vernis à ongles, fabrication de laque, colles et adhésifs
BBP Phtalate de benzyle et de butyle	85-68-7	Fragrances, fixatifs pour cheveux, adhésifs et colles, produits pour l'automobile, revêtements de surface intérieure, mousse de polyvinyle, cosmétiques...
DIDP Phtalate de di-isodécyle	68515-49-1 26761-40-0	Câbles électriques, revêtements, peintures, matériel médical
DINP Phtalate de di-isononyle	68515-48-0 28553-12-0	Jouets pour enfants, gants, matériels pour l'emballage de la nourriture...
DNOP Phtalate de dioctyle	117-84-0	Produits flexibles à base de plastique
DMP Phtalate de diméthyle	1316-11-3	Matières plastiques, laques, agents de revêtement en caoutchouc
DEP Phtalate de diéthyle	84-66-2	Cosmétiques, solvants

Produits pour la première fois dans les années 1920, ils ont connu un essor très important dans les années 1950, lorsque le PVC (Chlorure de Polyvinyle) est apparu. En effet, les phtalates sont très majoritairement utilisés en tant que plastifiants pour rendre le PVC souple et flexible ; les autres utilisations concernent les applications non PVC. Ils sont

également utilisés pour la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane.

Les phtalates sont principalement destinés à un usage industriel. En 2005, la production européenne de phtalates était estimée à environ 1 million de tonnes, 900 000 tonnes étant utilisées pour plastifier le PVC. La production mondiale quant à elle a été estimée à plus de 3,5 millions de tonnes par an (Cadogan and Howick 1996; INRS, 2004). Pendant de nombreuses années le phtalate le plus couramment utilisé était le DEHP, mais en réponse à la restriction de l'utilisation de plusieurs produits en Europe (Directive 2005/84/CE, 2005; Directive 2007/19/CE, 2007; Directive 2007/47/CE, 2007), les phtalates à faible poids moléculaire tels que le DEHP, DBP, BBP ont été progressivement remplacés par des phtalates à haut poids moléculaire comme le DINP, qui représente aujourd'hui plus de 80 % de tous les phtalates produits en Europe occidentale (ECPI, 2012).

Ainsi, les phtalates se trouvent incorporés à une grande variété de produits, comprenant les dalles de sol, les textiles enduits, les câbles électriques, les contenants alimentaires, les adhésifs, les mastics, les caoutchoucs, les rideaux de douche, les encres, les solvants, les céramiques, les détergents, les peintures, les vernis, les jouets d'enfants, les dispositifs médicaux tels que les tubes et poches de sang, les pesticides et les produits cosmétiques : parfums, déodorants, lotions après rasage, shampooings, aérosols pour cheveux, vernis à ongles (European Union, 2003; European Union, 2004; European Union, 2007; European Union, 2008). Leur proportion dans certains produits de consommation peut atteindre jusqu'à 50 % en poids. C'est par exemple le cas des sacs plastiques, des emballages alimentaires, des jouets pour le bain, des dispositifs médicaux et des contenants pour le stockage du sang.

Ces dernières années, la toxicité des phtalates a été étudiée dans le cadre du règlement européen 93/793/CEE; cinq d'entre eux ont été évalués sur le plan du risque pour la santé humaine et pour l'environnement. En raison de leurs effets sur la reproduction, comprenant les effets sur la fertilité et ceux sur le développement du fœtus et du nouveau-né, les

phtalates ont été classés comme substances dangereuses pour l'homme. Il faut préciser que le niveau de toxicité des phtalates varie selon le type de composé.

Face aux interrogations sur la question de la fertilité et des perturbateurs endocriniens, l'Inserm a été saisi en 2008 en vue d'analyser les données disponibles sur les effets sur la reproduction de certaines substances largement représentées dans les produits de grande consommation, dont les phtalates. Un rapport d'expertise collective intitulé « reproduction en environnement » a été publié en 2011 à l'issue de ces travaux (Inserm, 2011). Tant chez l'animal que chez l'homme, l'exposition aux phtalates semble avoir pour conséquences des altérations de certains paramètres de la fonction de reproduction et ce particulièrement si cette exposition se situe à des périodes sensibles comme la vie intra-utérine et la période néonatale. Chez l'homme, même si les études ne sont pas nombreuses, les phtalates ont été associés à des effets sur la reproduction comprenant la diminution de la qualité du sperme et l'altération du développement de l'appareil génital mâle (Dodson et al. 2012; Heudorf et al. 2007; NTP-CERHR, 2006). Chez l'animal en revanche, les études sont nombreuses et permettent d'en savoir plus sur le mode d'action et les cibles. Chez le mâle, le DEHP, le DBP, le DiBP, le DINP et le BBP induisent par exemple une diminution de la production de testostérone (ATSDR, 2002; Borch et al. 2004; Borch et al. 2006). Chez la femelle, le DEHP agit au niveau des follicules ovariens (ATSDR, 2002). Enfin, le DEHP, le DiBP et le BBP jouent également un rôle dans les effets embryotoxique, foetotoxique et/ou tératogène (Ema et al. 1998; Saillenfait et al. 2006).

Par ailleurs certains phtalates, comme le DEHP, peuvent avoir des effets au niveau du développement du système nerveux en conduisant à l'apoptose des cellules nerveuses (ATSDR, 2002; Tully et al. 2000). Des effets sur le système immunitaire sont également rapportés avec notamment le développement d'allergies et d'asthme (Bornehag and Nanberg 2010; Hsu et al. 2012; Kimber and Dearman 2010; Kolarik et al. 2008; Larsen et al. 2002; Larsen et al. 2007; North et al. 2014).

Des interdictions et restrictions d'usage ont été promulguées par la Commission Européenne. En 1999, l'UE a interdit provisoirement l'utilisation de six phtalates (DEHP, DBP,

BBP, DIDP, DINP, DNOP) dans les jouets et articles de puériculture susceptibles d'être portés à la bouche par des enfants de moins de 3 ans. Cette interdiction a été ajoutée en 2005 dans la directive 76/769/CE de façon à la rendre permanente.

La directive cosmétique 76/768/CEE et ses amendements interdit l'utilisation de plusieurs phtalates dans les cosmétiques (DEHP, DBP, BBP, DiPP, DnPP, DMEP). Selon la FIPAR (Fédération des Industries de la Parfumerie), le phtalate de diéthyle (DEP) est le seul phtalate utilisé par l'industrie cosmétique européenne.

Quatre phtalates (DEHP, DBP, BBP et DIBP) sont dans la liste de l'annexe XIV du règlement REACH. Le DMEP est maintenant aussi candidat à autorisation, selon la liste publiée par l'ECHA (Agence Européenne des Produits Chimiques). Cette autorisation est une mesure transitoire jusqu'à remplacement par un substitut économiquement et techniquement viable, elle peut être accordée par la Commission Européenne après présentation d'un dossier par les industriels concernés.

La directive 2007/19/CE interdit l'usage des phtalates DEHP et DBP pour les plastiques en contact avec des aliments gras (car il y a un risque d'extraction des phtalates du plastique et donc de contamination des aliments) et impose des limites de migration spécifique pour ces deux phtalates et le BBP dans toutes les autres applications alimentaires.

Par ailleurs, conformément à la réglementation européenne, interdisant les substances classées cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction de catégories 1 et 2 (CMR1 et CMR2) dans les produits de construction et d'ameublement ainsi que les revêtements muraux et de sol, les peintures et vernis, sont interdit à la vente depuis le 1er janvier 2010, tout produit de construction et de décoration émettant du DEHP et du DBP en quantité supérieure à 1 µg/m³.

1.2.2 Les retardateurs de flamme bromés

Les retardateurs de flamme bromés (RFBs) ont été largement utilisés dans différents matériaux afin de réduire le risque d'incendie, soit en fournissant une résistance accrue à l'allumage, soit en agissant pour ralentir la combustion et ainsi retarder la propagation des

flammes (EFRA, 2013). Le terme « retardateurs de flamme » décrit une fonction et non une classe de composés chimiques. Un large choix de substances peut-être associé et une combinaison de plusieurs composés chimiques est généralement utilisée par les industriels. Cette diversité est nécessaire pour répondre à la variété des matériaux à protéger comme par exemple : les plastiques et les textiles qui possèdent des natures chimiques très variées et ont par conséquent un comportement au feu très différent. Les retardateurs de flamme sont indispensables pour assurer la sécurité dans une large gamme d'applications de matériaux :

- Composants d'équipements électriques ou électroniques (télévision, ordinateurs, appareils électroménagers, équipements automobile et aéronautique) ;
- Matériaux d'isolation pour le bâtiment (panneaux de mousse rigide ou de fibres polymères) ;
- Eléments d'ameublement : mousse souple pour matelas et coussins par exemple ;
- Textiles en fibres naturelles ou synthétiques : tissus d'ameublement, tapis...

Les RFBs se déclinent en 5 principales familles : les polybromobiphényles (PBBs), les polybromodiphényl éthers (PBDEs), les bromocyclodécane (ex : l'hexabromocyclodécane ou HBCD), les dérivés de l'acide phtalique bromés (ex : le tétrabromobisphénol A ou TBBPA) et les phénols bromés. Sur le plan commercial, 3 familles sur 5 assurent la quasi-totalité des RFBs commercialisés : les PBDEs, l'HBCD et le TBBPA.

Du point de vue de leur structure chimique, les PBDEs sont des éthers aromatiques bicycliques. Actuellement, ils forment une famille de composés organiques regroupant 209 congénères théoriques, mais seule une partie de ces congénères est en réalité produite. Leur classification suit le système IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et s'appuie sur le nombre et la position des atomes de brome dans le cycle. La nomenclature usuelle consiste à les désigner par un nombre donnant des informations sur le degré de bromation et sur la position des atomes de brome sur les cycles benzéniques (BDE-1, BDE-2, BDE-3, ..., BDE-209). Une autre nomenclature se base sur le nombre d'atomes de brome portés par la molécule (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-bromodiphényl éther) et sur la position de ces atomes de brome sur les cycles benzéniques. Les différents congénères sont généralement utilisés dans trois mélanges commerciaux

(Korytár et al. 2005) dont la dénomination réfère au type de congénère le plus représenté : Penta-BDE, Octa-BDE et Déca-BDE.

L'HBCD regroupe plusieurs isomères dont les majoritaires sont les formes α -, β - et γ -HBCD. Il occupe la troisième place au classement des RFBs les plus utilisés. Ces trois isomères sont retrouvés en mélange dans les produits commerciaux, avec une prédominance de la forme γ -HBCD, à 70-95 %.

Le TBBPA est un composé synthétisé par bromation du Bisphénol A. Contrairement aux PBDEs, le TBBPA est un composé utilisé en tant que réactif dans les matériaux, donc avec une liaison forte à ceux-ci.

Les études épidémiologiques sont encore trop peu nombreuses pour conclure à un rôle possible des PBDEs sur la santé reproductive de l'homme et la femme (Inserm, 2011). Dans les études animales, des effets reprotoxiques tels qu'une modification de la distance anogénitale chez le mâle, un retard pubertaire dans les deux sexes, une diminution de la production spermatique et des taux de testostérone, une modification de certains paramètres fonctionnels spermatiques ou encore une diminution du nombre de follicules ovariens ont été observés après une exposition gestationnelle ponctuelle ou une exposition pubertaire et adulte aux BDE-99 et 209 (Inserm, 2011). Chez la femelle, il a été montré que les BDE-47, 49 et 100 pouvaient stimuler la production de testostérone et d'androsténone, que les BDE-99 et 100 pouvaient stimuler la production de progestérone et que les BDE-47 et 100 étaient capables de réduire l'aromatase (He et al. 2008; Karpeta et al. 2011).

Par ailleurs, les BDE-47 et 209, peuvent conduire à l'apoptose des neurones suite à l'induction d'un stress oxydant (Chen and Hale 2010; He et al. 2008). Le BDE-99 conduirait à des dysfonctionnements dans le développement neurocomportemental (Kuriyama et al. 2007).

Concernant le HBCD et le TBBPA il est à noter un manque de données tant en termes d'exposition, d'imprégnation, de métabolisme, de pharmacocinétique, que de lien avec certains paramètres cliniques (Inserm, 2011).

Durant ces dernières années, en raison de la mise en évidence ou de la suspicion de certains éléments préoccupants pour la santé humaine, l'UE a adopté une législation visant à réduire ou arrêter la vente et l'utilisation de certains RFBs.

La directive 2003/11/CE du 6 février 2003 a interdit la mise sur le marché et l'emploi des PentaBDE et OctaBDE dans des solutions à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse. Par ailleurs, La directive 2011/65/UE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques stipule que les États membres veillent à ce que les équipements électriques et électroniques mis sur le marché, y compris les câbles et les pièces détachées destinées à leur réparation, à leur réemploi, à la mise à jour de leurs fonctionnalités ou au renforcement de leur capacité, ne contiennent aucune des substances énumérées à l'annexe II, notamment les polyBDE, à une concentration supérieure à la concentration maximale tolérée en poids dans les matériaux homogènes de 0,1 %. Cette directive remplace la directive 2002/95/CE, dite « RoHS » portant sur la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Cette ancienne version avait, jusqu'en juin 2008, exempté le decaBDE des restrictions imposées aux autres polyBDE, et en avait fait une alternative intéressante au pentaBDE (INERIS, 2012).

Par ailleurs, l'HBCD a été inscrit à l'annexe XIV du règlement REACH en février 2011, conduisant notamment à son interdiction de mise sur le marché. L'HBCD a été ajouté également à la liste des polluants organiques persistants lors de la réunion des signataires de la Convention de Stockholm du 10 mai 2013. L'utilisation et la production du HBCD seront ainsi interdites après août 2015 dans l'ensemble de l'Union Européenne.

Depuis la mise en place de réglementations limitant l'utilisation des PBBs et des PBDEs, les industriels produisent de nouveaux retardateurs de flamme bromés (NRFBs) pour remplacer les composés interdits (Covaci et al. 2011). Les NRFBs sont représentés par un grand nombre de molécules différentes (DBDPE, BTBPE, TBB ou EHTBB, TBPH ou BEHTBP, TBBPA-DBPE, HCDBCO). Au total, une dizaine de nouvelles substances ont récemment été mises sur le marché, mais leur utilisation, leur volume de production, leur comportement dans

l'environnement et leur impact potentiel sur la santé sont encore peu connus (Covaci et al. 2011). Ces restrictions sur l'utilisation des PBDEs ont également entraîné une utilisation accrue des alternatives chimiques ignifuges, tels que les composés organophosphorés. En particulier le tributylphosphate (TBP) qui est utilisé comme solvant pour les esters celluloses et comme plastifiant dans les résines de matière plastique et de vinyle. Une étude récente a étudiée la présence de TBP dans de nouveaux produits de consommation sur le marché japonais, comprenant les équipements électroniques, les rideaux, le papier peint et les matériaux de construction (Kajiwara et al. 2011). Le TBP était présent dans une large gamme de produits et les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans les produits textiles.

1.2.3 Les polychlorobiphényles

Les PCBs sont des composés aromatiques chlorés d'origine anthropique découverts au 19ème siècle. Ils forment une famille de 209 composés ou congénères en fonction du positionnement et du degré de chloration. Compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques, de leurs propriétés thermiques d'isolants électriques et d'ininflammabilité ils ont été largement utilisés dans l'industrie comme fluide caloporteur pour l'isolation électrique et le refroidissement des transformateurs, des condensateurs électriques, et en tant qu'additifs aux peintures, vernis, laques, encres, caoutchouc ou encore dans les plastiques. Ils ont ainsi connu un développement industriel considérable entre 1930 et 1980. Les PCBs ont été majoritairement commercialisés sous forme de mélange contenant jusqu'à 50-70 congénères différents, si bien que leurs propriétés physicochimiques ont été essentiellement étudiées pour des mixtures contenant plusieurs types de PCBs, plus connus sous l'appellation commerciale de "Pyralène" ou "Arochlor" (ex : mélange Arochlor de Monsanto). La production cumulée aux USA, en Europe de l'Ouest et au Japon est estimée à plus de 1 million de tonnes sur la période de 1930 à 1980. La production française, entre 1930 et 1984, a été estimée à 135 000 tonnes, ce qui représente environ 10 % de la production mondiale.

Les PCBs sont considérés comme un des 10 polluants organiques les plus persistants (POPs) par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). En raison de leur stabilité chimique, les PCBs sont effectivement des substances très peu biodégradables et lipophiles qui, après rejet dans l'environnement, peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire. En France, d'après les analyses faites en 2006-2007 chez 3 100 personnes dans le cadre du programme national nutrition santé (PNNS), le sang des français contient des concentrations un peu supérieures à celles rapportées dans la population allemande et 4 à 5 fois plus élevées que celles de la population américaine (InVS, 2011).

Divers effets néfastes ont été observés chez l'animal après une exposition chronique aux PCBs, notamment des effets sur la reproduction, d'immunotoxicité et de cancérogénicité (ATSDR, 2000). Ils ont été classés en tant que substances probablement cancérigènes pour l'homme (groupe 2A du CIRC) pour les cancers hépatobiliaires. Différentes études épidémiologiques suggèrent un lien entre l'exposition aux PCBs et des anomalies des hormones thyroïdiennes. Outre ces possibles effets cancérigènes, les effets chroniques des PCBs sont des dommages du foie, des effets sur la reproduction et la croissance. Une étude a montré qu'une exposition au PCB-118 induisait une augmentation de la distance anogénitale chez le mâle lors d'une exposition, in utero, à un moment précis de la gestation (Kuriyama and Chahoud 2004). Cette exposition induirait également une diminution du nombre de spermatozoïdes ainsi qu'une diminution de la production journalière de sperme. Ces effets pourraient potentiellement être retrouvés après une exposition au PCB-138 via son activité anti-androgénique (Bonfeld-Jorgensen et al. 2001) ou après une exposition au PCB-153 (Zhang et al. 2013). Par ailleurs selon la nature des PCBs, différents effets sur le système nerveux ont été rapportés. Pour les PCB-101 et 153, il a été observé une diminution du taux hypothalamique de dopamine (Khan et al. 2002; Yang et al. 2010). Pour une exposition au PCB-138 on observe également une altération du développement neural (Boix et al. 2010).

En raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement, l'utilisation des PCBs dans les applications ouvertes telles que les encres d'imprimerie et les adhésifs a été interdite en Europe en 1979. La vente et l'acquisition de PCBs ou d'appareils contenant des PCBs ainsi que la mise sur le marché de tels appareils neufs sont interdites en France depuis

1987. Aujourd'hui, les PCBs peuvent encore se retrouver dans l'environnement à la suite d'incinération des déchets urbains ou lors de fuites de transformateurs. Un plan d'élimination des PCBs a été mis en place dans le cadre du protocole de Stockholm, qui prévoit que tous les pays signataires s'engagent à ne plus produire, ni utiliser de PCBs d'ici 2025.

1.2.4 Les pesticides

Les pesticides regroupent plus d'un millier de substances actives ayant comme caractéristique principale de lutter contre des organismes considérés comme nuisibles (animaux, végétaux, champignons) et sont utilisés principalement en milieu agricole. En 2008 en France, environ 90 % des tonnages de pesticides vendus l'ont été pour des usages agricoles et 10 % pour des usages non agricoles : entretien des infrastructures routières et ferroviaires, des espaces verts, des trottoirs, jardinage, traitement des locaux... (OPECST 2010). Les pesticides regroupent plusieurs grandes familles de composés qui peuvent être classés en fonction de leur cible principale. Les trois grandes catégories sont : les herbicides, qui luttent contre les plantes adventices des cultures ; les fongicides, qui luttent contre les champignons pathogènes ; les insecticides, qui luttent contre les insectes nuisibles. Les pesticides peuvent également être classés par groupe chimique, selon la molécule principale utilisée. Parmi les plus importantes on trouve notamment les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, ainsi que les pyréthriinoïdes (Bouvier, 2006).

Les organochlorés appartiennent à la première génération d'insecticides avec notamment le DDT, le chlordane, le lindane, la dieldrine et l'heptachlore. Les organochlorés ont surtout été utilisés entre 1940 et 1970 comme insecticides en agriculture et dans les métiers du bois. Du fait de leur forte persistance dans l'environnement et de leur accumulation dans les graisses ils ont été interdits au cours des années 70.

Les insecticides organophosphorés, issus de la recherche d'armes chimiques dans les années 30, ont été commercialisés à partir de 1942. Ils ont progressivement remplacé les organochlorés, trop persistants. Les organophosphorés ont de multiples usages et plus de 40 composés sont commercialisés en France dans de nombreuses formulations à usage agricole

et domestique (ex : malathion, parathion, chlorpyrifos et diazinon...). Les aromatiques et les dérivés soufrés sont les plus persistants, la plupart des composés étant cependant peu rémanents dans l'environnement (ils sont hydrolysés rapidement). Ils ne s'accumulent pas non plus dans les organismes vivants. Ils agissent par contact et par ingestion, parfois également par inhalation, sur une grande variété d'insectes et de vers. Certains sont systémiques : ils pénètrent dans la plante et diffusent dans tous les organes de celle-ci.

Les carbamates sont des insecticides puissants; la première molécule, le dimétan, a été synthétisée par Ciba-Geigy en 1945, puis le carbaryl, toujours très utilisé, par Union Carbide en 1957. Ces produits ont un large spectre d'action, certains sont systémiques. Ils agissent par contact et par ingestion, parfois également par inhalation, sur une grande variété d'insectes et de vers.

Les pyréthrinoïdes de synthèse sont les insecticides de troisième génération. Développés dans les années 1970/80 à partir de la structure des pyrèthres naturels, ils sont moins toxiques pour l'homme mais plus efficaces pour la cible (dose d'emploi réduite) et peu persistants dans l'environnement. On les classe généralement en deux groupes, les pyréthrinoïdes de type I (ne comportant pas de radical cyano CN : perméthrine, tétraméthrine) et de type II (comportant un radical cyano CN : deltaméthrine, fenvalérate).

Les pyréthrinoïdes sont utilisés comme pesticides dans une variété d'utilisations commerciales, agricoles et domestiques. La perméthrine et la cyperméthrine sont deux exemples de pyréthrinoïdes qui sont utilisés pour une grande variété d'insectes à des fins agricoles, vétérinaires et domestiques (ATSDR, 2003; US-EPA, 2011). En particulier, ces deux substances sont utilisées contre les puces chez les animaux de compagnie, contre les moustiques et dans les shampoings anti-poux (ATSDR, 2003). En outre, la perméthrine est employée sur les cultures agricoles, en particulier en traitement sur les fruits et légumes (US-EPA, 2011).

Depuis les années 1980, les enquêtes épidémiologiques s'appuyant en particulier sur les observations réalisées dans des cohortes de sujets exposés professionnellement ont évoqué l'implication de pesticides dans plusieurs pathologies, en particulier des pathologies cancéreuses, des maladies neurologiques et des troubles de la reproduction (Inserm, 2011).

Par ailleurs, des travaux de recherche ont attiré l'attention sur les effets éventuels d'une exposition même à faible intensité lors de périodes sensibles du développement (in utero et pendant l'enfance).

Les pesticides agissent notamment sur le développement de l'appareil sexuel mâle et femelle. Chez le mâle, de nombreuses études ont montré qu'ils induiraient une diminution de testostérone. Cela a été démontré pour le lindane, la perméthrine et la cyperméthrine (Jin et al. 2011; Ronco et al. 2001; Wang et al. 2011; Zhang et al. 2007). Le lindane et la dieldrine ont également des effets embryotoxiques et/ou provoquent une mortalité infantile (dieldrine) (INERIS 2005). Les pesticides ont également comme cible le système nerveux. Le lindane altère par exemple, les niveaux cérébraux de dopamine, de sérotonine, de l'acide γ -aminobutyrique (GABA), de glutamate décarboxylase et de noradrénaline (INERIS, 2005). La dieldrine pourrait inhiber l'ATPase, conduisant à l'accumulation de calcium dans les terminaisons nerveuses, favorisant la libération de neuromédiateurs. Elle pourrait également bloquer l'activité du récepteur GABA (ATSDR, 2000). La perméthrine pourrait altérer la biochimie et la physiologie de la membrane nerveuse (Harrill et al. 2008; US-EPA, 2006). Ces altérations pourraient être la cause de neurodégénérescences précoces (Carloni et al. 2012). Enfin, la cyperméthrine comme le lindane, induirait l'augmentation de la production de MDA (Shi et al. 2011).

1.2.5 Le bisphénol A

Le BPA est un composé organique phénolique utilisé depuis plus de 50 ans, principalement dans la production de plastique de type polycarbonate et de résines époxydes. Dans une moindre mesure, le BPA est également utilisé dans la production de résines (polyester, polysulfone, polyacrylate...) et dans la synthèse de certains retardateurs de flamme. Par ailleurs, le BPA est également utilisé dans le traitement de chlorure de polyvinyle plastique et dans le recyclage du papier thermique (NTP-CERHR, 2008). La production de BPA en Europe occidentale a été estimée à plus d'un million de tonnes (d'après les données en 2005 et 2006), avec respectivement 865 000 et 191 520 tonnes/an pour le polycarbonate et les résines époxy (INERIS, 2010).

L'Anses, dans le cadre de ses travaux sur les perturbateurs endocriniens, a réalisé, en 2011, une étude de filières afin d'identifier de manière plus systématique les secteurs d'activité et les produits et articles de consommation concernés par l'utilisation de bisphénol A (Anses, 2011). Cette étude a permis d'identifier près d'une soixantaine de secteurs potentiellement utilisateurs de cette substance en France. Elle a également listé de manière non exhaustive des usages, articles et préparations susceptibles de contenir du BPA : câbles, mastics, adhésifs, récipient à usage alimentaire ou non, optiques de phares, articles de sports, fluides de freinage, fluides caloporteurs, matériel d'installation électrique, appareils électroménagers, dispositifs et appareils médicaux, encres d'imprimerie, montrant ainsi qu'une très grande diversité de types de produits et d'articles étaient concernés.

Dans les rapports relatifs aux effets sanitaires et aux usages du BPA (Anses, 2013), l'Anses a conclu à l'existence d'effets avérés chez l'animal (effets sur la reproduction, sur la glande mammaire, sur le métabolisme, le cerveau et le comportement) et d'autres effets suspectés chez l'Homme (effets sur la reproduction, sur le métabolisme et les pathologies cardiovasculaires). Par ailleurs, plusieurs études en laboratoire ont montré que le BPA peut induire des perturbations endocriniennes sur un certain nombre d'organes (FDA and WHO 2010).

1.2.6 Les muscs synthétiques

Les muscs synthétiques ou fragrances, sont couramment utilisés dans divers produits de consommation (savons, parfums, détergents...). Ils ont été synthétisés à partir du XIXe siècle afin de remplacer le musc naturel provenant de source animale, principalement pour des raisons éthiques et économiques. Trois grands groupes de muscs synthétiques sont principalement décrits : (1) les muscs nitro-aromatiques utilisés les premiers comme muscs synthétiques, (2) les composés musqués polycycliques, comprenant le galaxolide (HHCB) et le tonalide (AHTN) qui constituent les composés les plus importants dans ce groupe, et (3) les muscs macrocycliques dont l'utilisation est limitée en raison de leurs coûts de production. Les deux premiers groupes représentent 95 % du marché européen des muscs synthétiques (OSPAR 2004). Depuis les années 90, la production et l'utilisation de muscs

nitrés ont diminué de façon significative (Rimkus 1999), en raison de préoccupations au sujet de leur persistance dans l'environnement et leurs effets toxicologiques, en parallèle, une augmentation générale de la production de muscs polycycliques a été observée. En 2000, l'utilisation mondiale des muscs polycycliques a été estimée à 4 000 tonnes (Salvito, 2005). En Europe, la production de galaxolide et de tonalide en 2000 a été estimée respectivement à 1 427 et 343 tonnes (Kupper et al. 2004). Les muscs polycycliques sont utilisés dans une grande variété de produits ménagers, tels que les parfums, les cosmétiques, les désodorisants, savons, shampooings, lotions pour le corps, crèmes pour le corps, déodorants et produits sanitaires (Lu et al. 2011; Reiner and Kannan 2006; Roosens et al. 2007). Roosens et al. (2007) ont analysé 82 produits de soins et d'hygiène, le galaxolide et le tonalide ont été retrouvés respectivement dans 70 % et 55 % des échantillons. Dans cette étude, le galaxolide a été estimé comme le contributeur majeur à l'exposition totale aux muscs synthétiques.

L'exposition aux fragrances a été associée à de nombreux effets sur la santé, comprenant des allergies par contact dermique, des exacerbations de l'asthme, des pathologies de la muqueuse (Dodson et al. 2012; Heydorn et al. 2003; Steinemann 2009). Par ailleurs, certaines études ont montré que les muscs synthétiques avaient des effets œstrogéniques (Bitsch et al. 2002; Schreurs et al. 2005; Van Der Burg et al. 2008).

1.2.7 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAPs sont des composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène possédant deux ou plusieurs cycles benzéniques fusionnés. Cette famille chimique compte plusieurs centaines de composés (OMS, 2010). Parmi les HAPs, 16 d'entre eux sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'US-EPA. Les HAPs sont principalement formés à partir des processus de pyrolyse et en particulier de la combustion incomplète des matières organiques. Leur présence dans les environnements intérieurs est influencée par la pollution de l'air extérieur, mais aussi par des sources intérieures telles que le chauffage domestique, la cuisson des aliments, le tabac, les fumées dégagées par les bâtons d'encens, les bougies... (Castro et al. 2011; OMS, 2010; Orecchio 2011). Les concentrations des HAPs de faible poids moléculaire (2 à 3 cycles) sont

généralement plus élevées dans l'environnement intérieur que dans l'air extérieur, tandis que les concentrations des HAPs de haut poids moléculaire (4 cycles et plus) sont normalement plus élevées à l'extérieur (Ohura et al. 2004), suggérant que les concentrations intérieures des HAPs de haut poids moléculaire sont dominées par des sources extérieures (Naumova et al. 2002; Naumova et al. 2003). Par ailleurs, les émissions provenant du trafic sont considérés comme la principale source pour les concentrations de HAPs dans l'environnement intérieur sur les sites urbain ou suburbain dans les pays industrialisés (Dubowsky et al. 1998). Les autres sources extérieures de HAPs viennent des émissions industrielles, d'usines de production d'énergie, d'incinérateurs de déchets et des brûlages à ciel ouvert. Dans les pays industrialisés, la fumée de tabac est identifiée comme la source la plus importante des HAPs dans l'environnement intérieur (Chuang et al. 1991).

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAPs sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAPs pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athérosclérose), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes (INERIS, 2003). Le benzo[a]pyrène (B[a]P) est un des HAPs les plus toxiques. Il est reconnu comme cancérigène par l'IARC (International Association for Research on Cancer) en lien avec sa capacité à former des adduits avec l'ADN.

Le CIRC a récemment réévalué les effets cancérigènes des HAPs, et en a classé 15 parmi les substances cancérigènes avérés, probables, ou peut-être cancérigènes (CIRC, 2008). Le benzo[a]pyrène est classé cancérigène avéré (groupe 1). Le B[a]P est également classé CMR de catégorie 2 par l'union Européenne. Trois HAPs sont classés cancérigènes probables (groupe 2A) : le cyclopenta[c,d]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et le dibenzo[a,l]pyrène. Onze autres composés sont des cancérigènes possibles (groupe 2B) selon la classification du CIRC. D'autres composés évalués ont été considérés comme inclassables (groupe 3).

1.3 Comportement des COSVs

1.3.1 Equilibre des COSVs avec l'air, l'eau et l'octanol

Dans l'environnement, un COSV peut se trouver sous différentes phases et les conditions qui conduisent à sa répartition dépendent à la fois des conditions d'équilibre et des cinétiques chimiques mises en œuvre. La figure 2 illustre les relations d'équilibre entre un COSV en phase condensée pure et sa présence dans trois autres phases : l'air, l'octanol et l'eau (Weschler and Nazaroff 2008). Pour ces trois phases, les coefficients de distribution et d'équilibre respectifs sont la pression de vapeur saturante, P_s , la concentration de saturation dans l'octanol, C_{o_sat} , et la concentration de saturation dans l'eau, C_{w_sat} . Les paramètres C_{o_sat} et C_{w_sat} sont également connus comme la solubilité des composés chimiques dans l'octanol et dans l'eau.

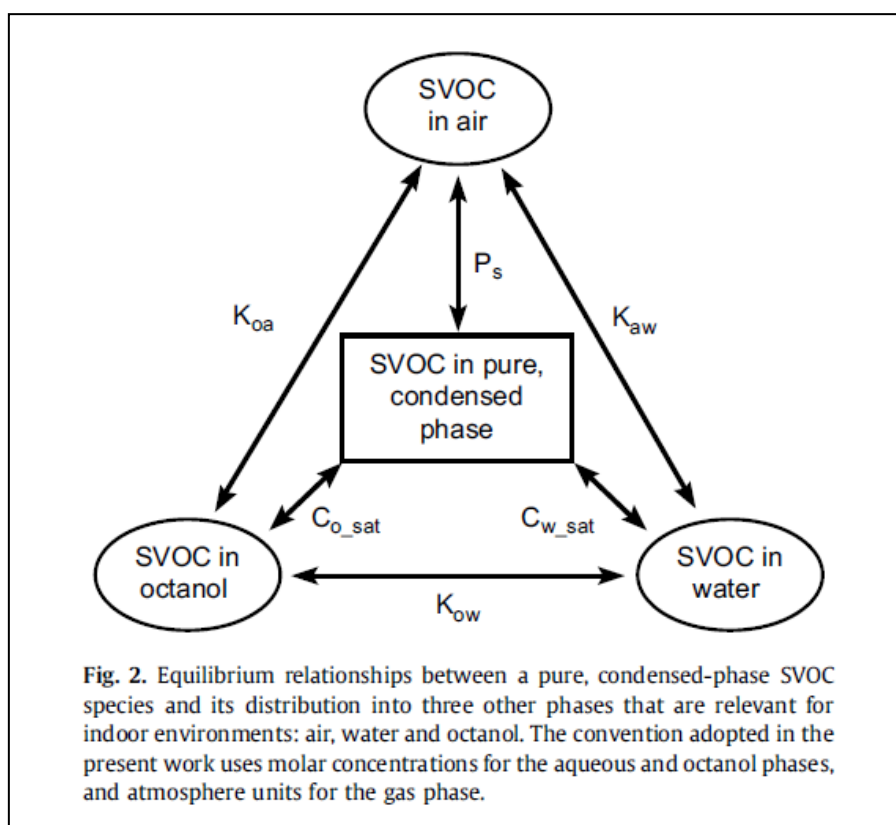


Figure 2 : Relations d'équilibre entre un COSV en phase condensée pure et sa présence dans l'air, l'octanol et l'eau (Weschler and Nazaroff 2008).

Les équilibres dans ces trois phases peuvent être définis par les trois paramètres suivants :

- Le coefficient de partage entre l'air et l'octanol (K_{oa}) qui peut être décrit par la concentration de saturation dans l'octanol et la pression de vapeur saturante,

$$K_{oa} = \frac{C_{o_sat}}{C_{a_sat}} = \frac{C_{o_sat}}{P_s/(RT)} \quad \text{Équation 1}$$

Avec C_{a_sat} la concentration de saturation de la phase gazeuse, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température en kelvin.

- Le coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}),

$$K_{ow} = \frac{C_{o_sat}}{C_{w_sat}} \quad \text{Équation 2}$$

- Le coefficient de partage entre l'air et l'eau (K_{aw}),

$$K_{aw} = \frac{P_s/(RT)}{C_{w_sat}} = \frac{C_{a_sat}}{C_{w_sat}} \quad \text{Équation 3}$$

- En utilisant les équations 1, 2 et 3, le K_{oa} peut également être déterminé à partir du K_{aw} et du K_{ow} :

$$K_{oa} = \frac{K_{ow}}{K_{aw}} = \frac{K_{ow} \times R \times T}{H} \quad \text{Équation 4}$$

Avec H la constante d'Henry.

1.3.2 Distribution des COSVs entre la phase gazeuse et les surfaces intérieures

La figure 3 illustre de manière schématique la distribution d'un COSV entre sa phase gazeuse et les différentes surfaces dans un environnement intérieur. Si ce composé est présent à l'extérieur, il peut pénétrer via la ventilation. En outre, les COSVs présents dans l'air intérieur (en phase gazeuse ou particulaire) peuvent être éliminés par le système de ventilation et dans une moindre mesure après inhalation par les occupants. Par ailleurs, les COSVs peuvent également être émis à partir de nombreuses sources intérieures comme les matériaux de construction et de décoration : 20 m² de sol en dalles vinyle peuvent contenir plus de 20 kg de plastifiant et la mousse d'un matelas jusqu'à 3 kg de retardateur de flamme (Weschler and Nazaroff 2008) ; les produits à usage domestique, les produits d'entretien, les peintures ou les bougies. Comme illustré par la figure 3, les composés présents en phase gazeuse ont la propriété, par des processus de sorption¹, de se fixer sur les différentes surfaces intérieures, incluant les poussières sédimentées, les particules dans l'air, le mobilier, les matériaux de construction ainsi que les occupants. Les COSVs en phase gazeuse vont s'adsorber et/ou s'absorber préférentiellement à la matière organique qui forme un film organique sur ces différentes surfaces et qui par ailleurs est un des constituants des poussières et des particules en suspension.

Les équilibres entre la phase gazeuse et les différentes surfaces peuvent être décrits par des coefficients de partage qui sont spécifiques aux différents compartiments comme le K_{dust} pour les poussières sédimentées, le K_{surf} pour les surfaces fixes, le K_{hum} pour les occupants et enfin le K_p (ou K_{part}) pour les particules dans l'air (Figure 3).

¹ La sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée. Elle résulte de l'action de molécules de gaz mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption).

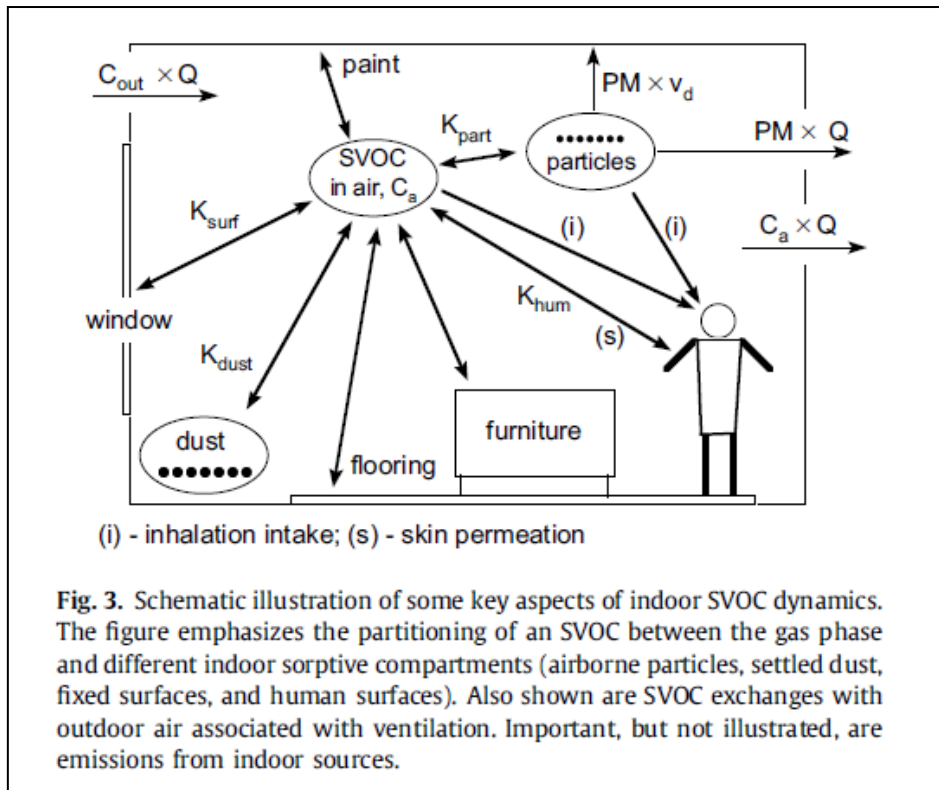


Figure 3 : Distribution d'un COSV entre sa phase gazeuse et les différentes surfaces dans un environnement intérieur (Weschler and Nazaroff 2008)

En particulier, le coefficient de partage gaz/particules (K_p) a été largement étudiée dans les environnements extérieurs (Junge 1977; Pankow 1987; Pankow 1994; Pankow and Bidleman 1992; Yamasaki et al. 1982). Cette distribution est souvent décrite par l'équation suivante :

$$K_{part} = \frac{F/TSP}{C_g} = \frac{C_{part}}{C_g} \quad \text{Équation 5}$$

Avec K_p en $m^3\mu g^{-1}$, F la concentration du composé dans la phase particulaire (masse/volume), C_g la concentration dans la phase gazeuse (masse/volume), TSP la concentration totale des particules en suspension (masse/volume) et $F/TSP = C_{part}$ la concentration pour un composé donné dans la phase particulaire (ex : μg d'un composé donné en g dans les particules).

Dans l'environnement extérieur, plusieurs travaux ont mis en évidence la relation linéaire entre k_p et la pression de vapeur saturante (Liang et al. 1997;Pankow 1987;Pankow 1994;Yamasaki et al. 1982). Plus tardivement, les premières études dans les environnements intérieurs ont été menées sur les HAPs (Kavouras and Stephanou 2002;Naumova et al. 2003). En outre, Naumova et al. (2003) ont montré que le K_p était également bien corrélé avec la pression de vapeur saturante ; à partir de plus de 1 800 mesures dans les environnements extérieurs et intérieurs dans 3 villes américaines, les auteurs ont proposé la relation suivante :

$$\log K_p = -0.860 \log P_s - 4.67 \quad \text{Équation 6}$$

Ce sont Finizio et al. (1997) et Pankow (1998) qui ont livré les premiers papiers sur le rôle prédictif du K_{oa} dans la distribution des COSVs entre la phase gazeuse et particulaire. D'après ces auteurs, l'octanol aurait des propriétés absorbantes proches de celles des particules atmosphériques et l'association du K_{oa} et du K_p serait un bon prédictif de l'estimation de la distribution gaz/particules. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont également montré que le K_{oa} et la P_s étaient intimement liés (Cousins and Mackay 2001;Xiao and Wania 2003). La figure 4 proposée par Xiao et Wania (2003) illustre clairement, pour une série de composés, la relation linéaire qui existe entre ces deux paramètres.

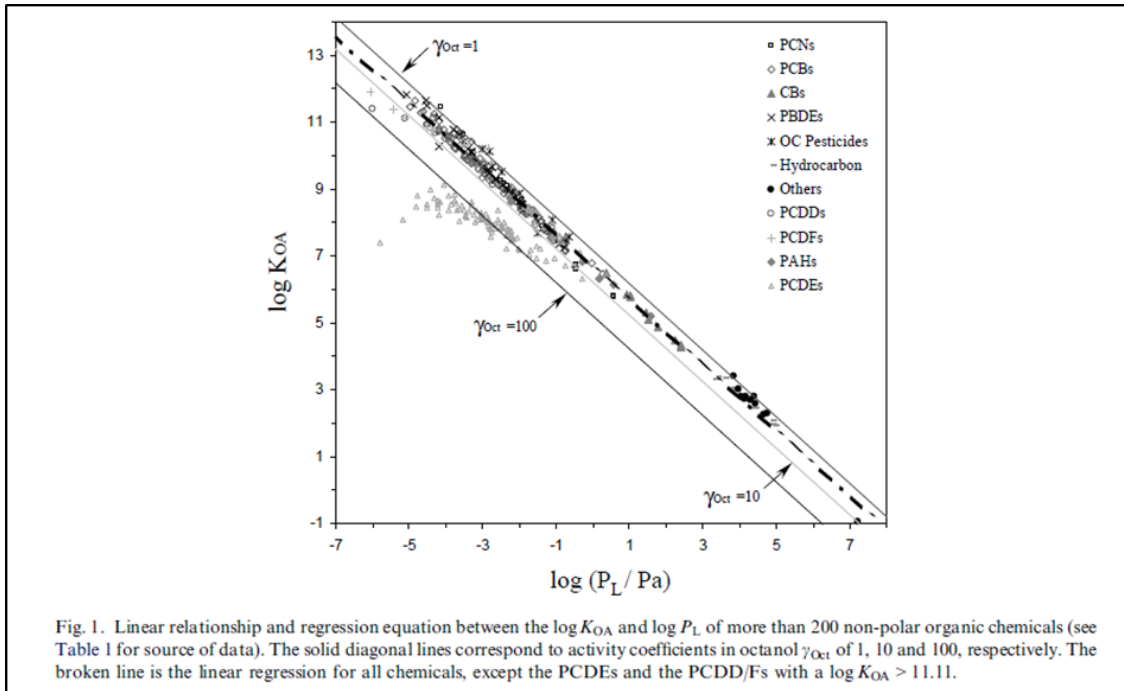


Figure 4 : Relation linéaire entre le log Koa et le log Ps (Xiao and Wania 2003)

Le choix de retenir le Koa ou la Ps pour le calcul du Kp peut être influencé par l'interaction d'un COSV donné avec la matière organique (Weschler and Nazaroff 2008). Xiao et Wania (2003) ont montré que compte tenu de la précision du Koa et de la Ps et des autres coefficients d'équilibre, il était impossible de dire si l'un ou l'autre des deux paramètres étaient le plus approprié. Weschler et Nazaroff (2008) ont fait le choix de retenir le Koa pour le calcul du Kp, considérant que la solubilité d'un COSV donné avec la matière organique qui recouvre les surfaces intérieures et qui constitue partiellement les particules en suspension et les poussières sédimentées est similaire à la solubilité de ce COSV dans l'octanol. La relation suivante entre Kp et Koa est avancée par les auteurs dans leurs différents travaux (Weschler and Nazaroff 2008; Weschler and Nazaroff 2010) :

$$K_p = \frac{f_{om_part} \times K_{oa}}{\rho_{part}} = \frac{C_{part}}{C_g} \quad \text{Équation 7}$$

Avec f_{om_part} la fraction de matière organique associée aux particules et ρ_{part} la densité des particules.

Pour la distribution d'un COSV entre la phase gazeuse et les poussières sédimentées, les auteurs ont appliqué un raisonnement similaire, en définissant le coefficient K_{dust} par la relation suivante :

$$K_{\text{dust}} = \frac{f_{\text{om-dust}} \times K_{\text{oa}}}{\rho_{\text{dust}}} = \frac{C_{\text{dust}}}{C_{\text{g}}} \quad \text{Équation 8}$$

Avec $f_{\text{om-dust}}$ la fraction de matière organique associée aux poussières sédimentées, ρ_{dust} la densité des poussières sédimentées et C_{dust} la concentration du composé dans les poussières sédimentées (masse/volume).

A travers différents travaux, ces auteurs ont exploré, de manière théorique, la répartition des COSVs entre les différents compartiments que sont les phases gazeuse et particulaire et les poussières sédimentées dans les environnements intérieurs et leur prédiction à partir de la mesure des COSVs dans l'un des trois compartiments (Weschler et al. 2008; Weschler and Nazaroff 2010). Toutefois, de nombreuses incertitudes ont été soulevées dans l'utilisation de ces modèles (Salthammer and Schripp 2014)

1.3.3 Durée de vie et dégradation des COSVs

Les COSVs dans les environnements intérieurs sont émis de manière diffuse et lente par les différentes sources et leur temps de résidence dans ces environnements peut-être importante, plusieurs années pour certains d'entre eux. En outre, certains plastifiants et retardateurs de flamme peuvent perdurer dans les environnements intérieurs longtemps après que les matériaux qui les contenaient aient été supprimés. L'abrasion peut également constituer une source d'émission pour certains composés entrant notamment dans la composition des matériaux de construction ou de décoration.

La figure 5 illustre la durée de vie des COSVs dans les environnements intérieurs en fonction de leur K_{oa} (Weschler and Nazaroff 2008). On remarquera que plus le K_{oa} augmente, plus la durée de vie des COSVs est importante. On peut également noter que leur durée de vie va dépendre également de l'épaisseur du film organique. Pour des composés avec un log K_{oa}

supérieur à 12, la durée de vie est supérieure à environ une demi-année pour un film organique d'une épaisseur moyenne de 10 nm et de plus de 4 ans pour une épaisseur moyenne de 100 nm.

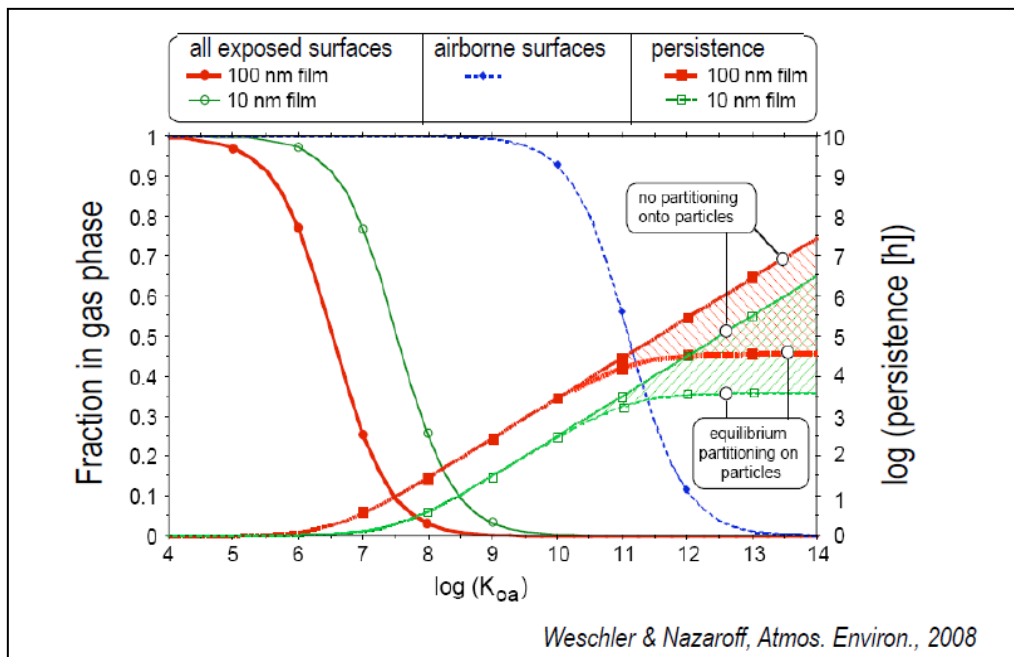


Figure 5 : Durée de vie des COSVs dans les environnements intérieurs en fonction du Koa (Weschler and Nazaroff, 2008)

Concernant les processus potentiels de dégradation des COSVs dans les environnements intérieurs ils peuvent être variés et sont induits principalement par des phénomènes de volatilisation, d'oxydation, de photolyse et d'activité microbienne.

La volatilisation des COSVs est particulièrement influencée par la température et son effet sur la pression de vapeur. La pression de vapeur de la plupart des composés ayant un poids moléculaire intermédiaire (ex : benzène) augmente de 3 à 4 fois pour chaque augmentation de 10 °C de la température (Jury et al. 1987). En outre, Cousins et al. (1999) ont montré que la distribution gaz/particules des PCBs pouvait être affectée par la température de l'atmosphère. Aux faibles températures, les composés sont principalement présents en phase solide.

Dans l'environnement extérieur, la dégradation photochimique est un processus important de dégradation des COSVs (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). Dans les environnements intérieurs, il est avancé que cette dégradation est plus lente qu'à l'extérieur en raison notamment de l'absence de lumière directe du soleil et de la forte atténuation des rayonnements ultraviolets (Weschler et Nazaroff 2008). Toutefois, certains auteurs ont rapporté les effets de cette photodégradation sur les PBDEs présents dans les poussières de maison après une exposition contrôlée aux rayons du soleil (Davis and Stapleton 2009; Stapleton and Dodder 2008). Une autre étude a également observé une débromination du décaBDE sur des téléviseurs exposés à la lumière naturelle (Kajiwara et al. 2008). Par ailleurs, Allen et al. (2008) ont observé des marqueurs potentiels de la photodégradation du BDE-209 dans les poussières de maison, suggérant que ce processus peut se produire dans les environnements intérieurs.

L'oxydation représente également une autre voie de dégradation des COSVs à l'extérieur, l'atmosphère est un milieu oxydant en raison de la présence d'oxygène. Les principaux oxydants sont le radical hydroxyle, OH, l'ozone, O₃, et le radical nitrate, NO₃. L'oxydation de composés chimiques tels que les COSVs peut être plus ou moins rapide selon les concentrations d'oxydants présentes et la réactivité du COSV donné vis-à-vis de ces oxydants. Dans les environnements intérieurs, les concentrations en radical hydroxyle sont un à deux ordres de grandeur plus faibles que les concentrations mesurées à l'extérieur (Carslaw 2007; Weschler and Shields 1996). L'ozone est également susceptible d'être un oxydant important dans les environnements intérieurs pour les COSVs qui ont des liaisons carbone-carbone insaturées, tels que les sesquiterpènes, l'acide linoléique, l'acide linoléinique et l'acide oléique (Weschler and Nazaroff 2008). Par ailleurs, il n'existe pas de données publiées sur les concentrations en radical nitrate dans les environnements intérieurs.

La dégradation des COSVs par l'activité microbienne a été notamment décrite dans des environnements extérieurs comme les eaux naturelles, les sols, les sédiments et les boues. Roslev et al. (2007) ont estimé la dégradation microbienne pour plusieurs phtalates : DMP, DBP, BBP et DEHP dans les usines de traitement des eaux usées avec des taux de

dégradation supérieurs à 80 %. Une autre étude rapporte une débromination microbienne des PBDEs dans des échantillons environnementaux (Robrock et al. 2008). Les auteurs ont montré une débromination très lente des congénères fortement bromés, avec moins de 10 % des PBDEs transformées après trois mois, mais rapportent une débromination plus rapide, après quelques semaines, pour les congénères moins bromés tels que le BDE-99 et le BDE-47. Par ailleurs, une débromination des PBDEs par des bactéries anaérobies a été observée dans les sols et les sédiments après 2 mois (Lee and He 2010). Par ailleurs, afin de réduire les processus de biodégradation dans les échantillons de poussières certains auteurs recommandent de les stériliser en utilisant un rayonnement gamma (NIST 2005; Starr et al. 2008).

2. Présentation du sujet de thèse

Comme indiqué en introduction, ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ECOS-habitat qui vise à caractériser l'exposition de la population générale aux COSVs dans les logements français et les risques induits (Glorennec et al. 2011; Glorennec et al. 2014). Les différentes questions posées par le projet ECOS-habitat sont résumées par la figure 6.

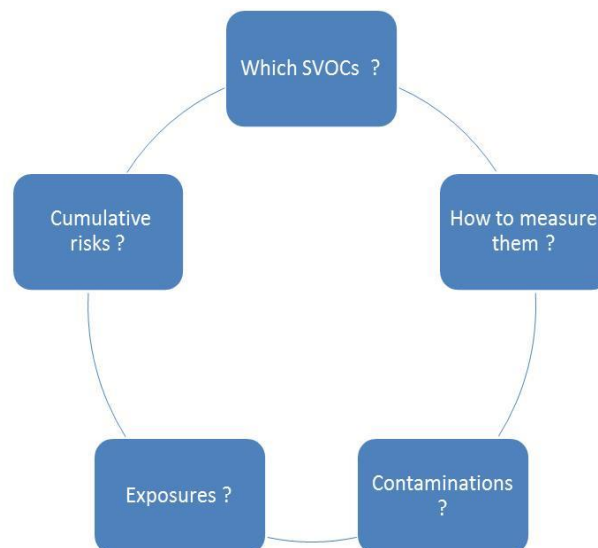


Figure 6 : Questions posées par le projet ECOS-habitat

Les principales étapes de ce projet sont détaillées ci-dessous :

1. Revue de la littérature scientifique portant sur les sources et les données de contamination, et les méthodes de mesure des COSVs dans les environnements intérieurs (Mercier et al. 2011);
2. Hiérarchisation des COSVs sur la base des données de contamination rapportées dans les environnements intérieurs et des données toxicologiques (Bonvallot et al. 2010);
3. Proposition d'une stratégie de mesure des COSVs dans les environnements intérieurs sur la base des deux premières étapes ;
4. Mise au point des méthodes d'analyse des prélèvements de poussières sédimentées et air intérieur (gaz et particules) pour les COSVs sélectionnés après l'étape 2 (Mercier et al. 2012; Mercier et al. 2014);
5. Etude de l'influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ;
6. Elaboration d'un modèle de prédiction des COSVs entre les différents compartiments de l'environnement intérieur : phase gazeuse, phase particulaire et poussières sédimentées ;
7. Analyse des échantillons collectés au cours de campagnes nationales représentatives des logements français et/ou de l'exposition des jeunes enfants français :
 - Campagne nationale « logements », 2003-2005, de l'OQAI avec la mesure des particules (PM₁₀) en suspension dans l'air (Mandin et al. 2014c) ;
 - Campagne Plomb-habitat, 2008-2009 : échantillons de poussières sédimentés collectés à l'intérieur du sac aspirateur du logement visité (Lucas et al. 2012; Mandin et al. 2014b).
8. Estimation de l'exposition liée à l'environnement intérieur ;
9. Regroupement des polluants par mécanisme d'action toxique (Fournier et al. 2014) et développement d'indicateurs toxicologiques pour l'évaluation des risques des polluants en mélange ;
10. Evaluation des risques sanitaires cumulés.

Les travaux présentés dans ce manuscrit se rapportent aux étapes 5 et 6 du projet ECOS-habitat, tel que décrit par la figure 7. L'objectif principal de cette thèse est de répondre à la question suivante : **Quelle mesure des COSVs dans l'environnement intérieur pour évaluer l'exposition de la population générale ?**

Plus spécifiquement, ce travail visera à répondre aux questions suivantes : Quelle occurrence des COSVs dans les logements français ? Quelle répartition de ces composés dans les différents compartiments de l'environnement intérieur ? Quel modèle d'équilibre pour la prédiction de ces composés dans les différents compartiments ? Selon les COSVs, quelles phases considérer pour évaluer l'exposition de la population générale ?

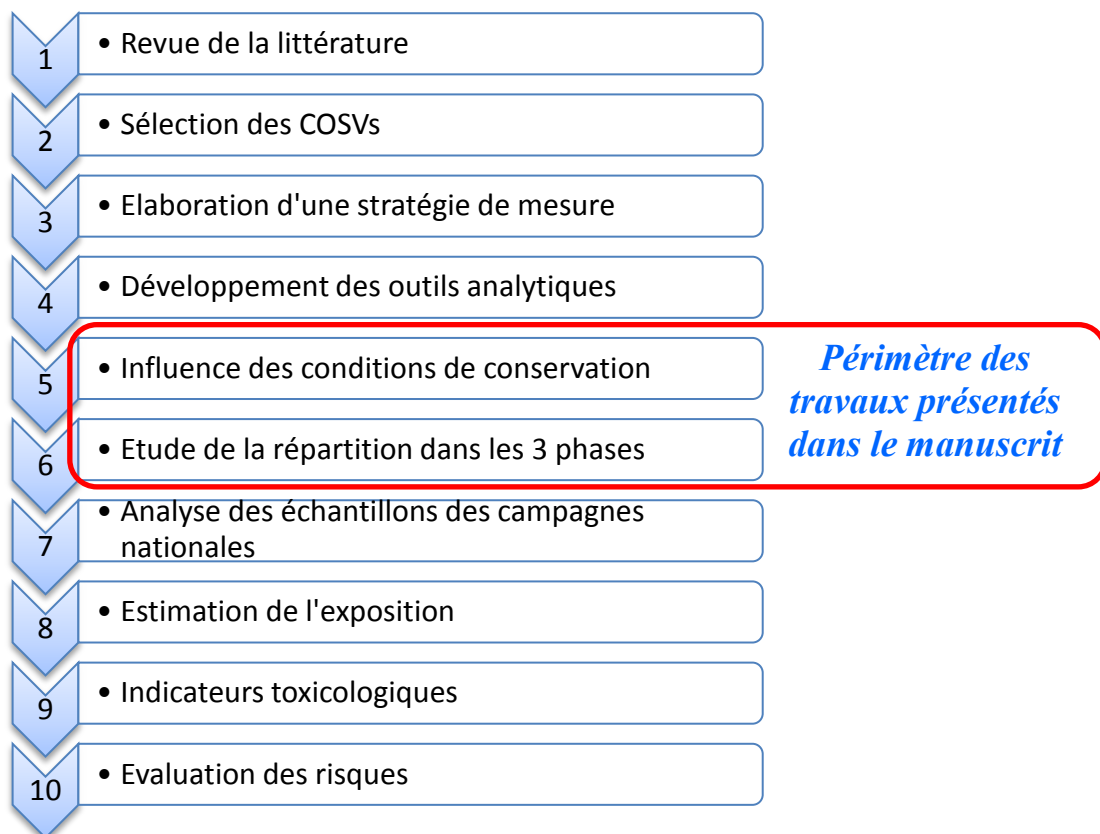


Figure 7 : Principales étapes du projet ECOS-habitat

Dans la suite du manuscrit, le chapitre 2 est dédié à l'influence des conditions de conservation des échantillons de poussières sédimentées entre leur collecte et leur analyse chimique. Cette partie du projet constitue une étape importante car elle conditionne la sélection des échantillons qui ont été conservés lors de la campagne nationale Plomb-Habitat et qui seront ensuite sélectionnés pour une recherche des différents contaminants dans les poussières sédimentées. En outre, cette partie fait suite aux développements des outils analytiques qui ont été décrits dans la thèse de Fabien Mercier présentée en 2011 : Contribution à l'évaluation de la contamination organique des poussières sédimentées et des particules en suspension dans l'habitat dans une perspective d'évaluation de l'exposition (Mercier, 2011).

Le chapitre 3 rapporte les premières données de contamination des COSVs dans les logements français. L'originalité de cette étude tient également à la particularité des mesures qui ont été réalisées simultanément dans les trois compartiments de l'environnement intérieur : les poussières sédimentées, la fraction gazeuse et les particules en suspension dans le compartiment aérien. Les données seront utilisées pour étudier la répartition des COSVs.

Le chapitre 4 est dédié à la distribution des COSVs dans ces trois compartiments et à l'étude du modèle de prédiction proposé par Weschler et Nazaroff (Weschler et al. 2008;Weschler and Nazaroff 2008;Weschler and Nazaroff 2010). Il s'agit des premiers travaux sur le modèle d'équilibre qui sont rapportés en utilisant, de manière distincte, les concentrations des COSVs dans la fraction gazeuse et la fraction particulaire.

Enfin, le chapitre 5 porte sur une discussion générale des principaux résultats de ce travail de recherche et leurs implications dans le projet ECOS-Habitat. Par ailleurs, en lien avec une meilleure connaissance de la distribution des COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur, ce dernier chapitre présente les perspectives en termes de mesure des COSVs pour évaluer l'exposition de la population générale dans l'environnement intérieur.

Chapitre 2 : Influence de la température et de la durée de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières sédimentées

2.1 Introduction

Dans leur revue de synthèse approfondie sur les COSVs, Weschler et Nazaroff (2008) ont souligné le peu d'informations disponibles sur la dégradation des COSVs en environnement intérieur, ce qui contraste avec les nombreuses études relatives à leur durée de vie en extérieur. Néanmoins, comme indiqué au paragraphe 1.3.3, les auteurs avancent plusieurs arguments permettant d'aboutir à l'hypothèse suivante : les processus de dégradation chimique et biologique sont beaucoup plus lents en environnement intérieur qu'à l'extérieur, conséquences d'une photochimie moindre, d'une activité microbienne réduite a contrario du cas des sols, mais également du fait d'une absence de vent et de pluie et d'une température plus constante. Globalement peu d'informations sont disponibles à ce sujet, ce qui explique probablement la diversité des conditions de conservation des échantillons de poussières rencontrées dans la littérature scientifique (quand elles sont renseignées). La température de conservation en est le parfait exemple. En effet, selon les études, elle varie de -70 °C à la température ambiante, avec une nette majorité à -20 °C (Allen et al. 2008; Bergh et al. 2011; Björklund et al. 2012; Bornehag et al. 2005; Bouvier et al. 2006; Colt et al. 2008; Gevao et al. 2013; Harrad et al. 2008; Karlsson et al. 2007; Langer et al. 2010; Rudel et al. 2003; Watkins et al. 2011). En ce qui concerne le conditionnement, les poussières, une fois tamisées ou non, sont le plus souvent stockées dans un flacon en verre à l'abri de la lumière. A titre d'illustration, il est à noter que la certification du matériau de référence SRM 2585 est valide plusieurs années, pour exemple, un lot acquis en 2009 est certifié jusqu'en juin 2015 pourvu qu'il soit manipulé et stocké conformément aux instructions du National Institute of Standards & Technology (NIST) qui préconise un stockage dans le flacon d'origine (en verre transparent), à l'abri de la lumière et à une température idéale comprise entre 15 et 30 °C. Toutefois, sur toute la période de certification, le NIST effectue des contrôles afin d'identifier d'éventuels changements qui pourraient affecter la certification et, si le cas se présente, en avise le client. Il est précisé que les poussières des sacs aspirateur à l'origine du SRM 2585 ont été stérilisées par irradiation au rayon gamma avant toute manipulation, et ce afin d'éliminer toute activité microbologique.

La partie du projet présentée ici a pour objectif d'examiner l'influence des conditions de stockage, prétraitement, conservation d'échantillons (poussières déposées collectées par sac aspirateur et par lingette) afin notamment d'examiner la faisabilité d'utiliser les échantillons collectés au cours de la campagne nationale « Plomb-Habitat » (Lucas et al. 2012) pour évaluer la contamination des logements français. Cette campagne a été menée en 2008-2009 sur un échantillon de 484 logements. Les prélèvements dont ceux dédiés à l'analyse des COSVs ont été réalisés par un réseau d'opérateurs coordonné par le CSTB. Deux types de prélèvements de poussières ont été effectués lors de cette campagne : par aspirateur ménager et par lingette.

Les poussières d'aspirateur ont été collectées soit :

- au sein d'un aspirateur sans sac, auquel cas elles ont été conditionnées dans un sachet zippé ;
- dans un aspirateur avec sac, auquel cas elles ont été conditionnées dans ce sac aspirateur lui-même placé dans un sachet zippé ou un sac opaque de type « sac poubelle ».

Les échantillons de poussières d'aspirateur ainsi constitués ont pu séjourner chez les enquêteurs sur une période maximale de trois mois avant leur expédition au laboratoire de l'Ehesp (LERES). A leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont été stockés à l'intérieur d'une chambre froide (5 °C) sur une durée maximale de 6 mois avant d'être tamisés et stockés au congélateur (-18 °C).

Les lingettes ont été disposées, après prélèvement, dans un flacon en verre brun fermé par une capsule métallique munie d'un septum en PTFE. Les prélèvements réalisés par lingette ont été expédiés au laboratoire dans la semaine du prélèvement, où ils ont été stockés à -18 °C dès leur arrivée.

Les essais ont été réalisés sur un échantillon homogène de poussières réalisé à partir du matériau de référence SRM 2585 et deux échantillons de poussières issus de la campagne Plomb-Habitat.

Les différentes conditions de conservation des échantillons de poussières collectées via les sacs d'aspirateur et les lingettes dans le cadre de la campagne Plomb-Habitat ont été reproduites dans cette étude. La figure 8 résume les différents essais réalisés afin de tester la conservation des poussières échantillonnées par aspirateur ménager. En l'absence de données précises sur la température de conservation des échantillons lors de leur période de stockage chez les différents enquêteurs, trois températures de conservation (5 °C, 20 °C et 35 °C) ont été retenues de manière à évaluer l'influence de ce paramètre. Pour leur conservation à 5°C, les échantillons ont été placés en chambre froide contrôlée en température. Pour les essais à 20 °C et 35 °C, ils ont été placés dans une étuve contrôlée en température. L'influence de la lumière sur la conservation des échantillons a également été étudiée en réalisant un essai sur des sachets zippés exposés à la lumière du jour.

Par ailleurs, des essais ont été réalisés sur un échantillon de poussières conditionné dans un flacon de verre brun et placé au congélateur (-18 °C). Cet essai a permis de tester la conservation des échantillons sur une longue période de stockage (36 mois).

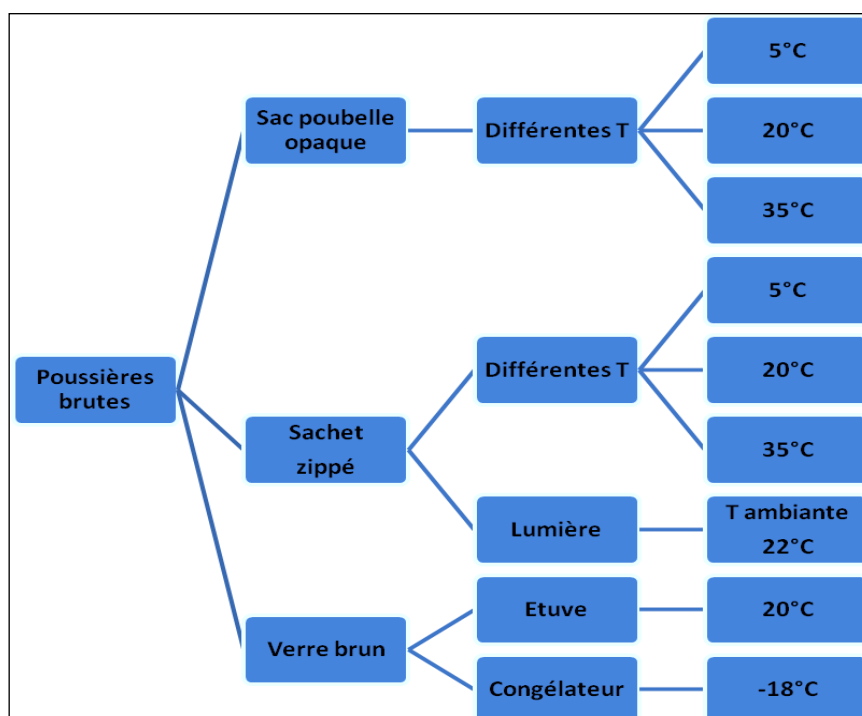


Figure 8 : Tests de conservation effectués sur les poussières brutes

2.2 Résultats et discussion

Les résultats de cette étude ont été publiés dans la revue *Indoor Air* (Blanchard et al. 2014c).

Le premier constat porte sur la conservation de l'échantillon composite à -18 °C, les résultats de ces essais ont montré que la concentration des composés testés était stable sur une période de 36 mois.

Concernant l'effet de la température, les essais réalisés sur l'échantillon composite conservés dans les sacs poubelle et les sachets zippés à différentes températures (5 °C, 20 °C et 35 °C) ont montré que ce paramètre joue clairement un rôle important dans la dégradation de certains composés. L'effet de la température sur la conservation des composés est d'autant plus fort lorsque celle-ci est élevée.

La durée de stockage peut également avoir une influence sur la conservation des composés, celle-ci varie selon la nature des composés étudiés et selon la température de conservation retenue pour le stockage des poussières. Certains composés comme l'alpha-HCH ne peuvent être conservés plus d'un mois à 5 °C et 15 jours à 20 °C et présentent une dégradation dès 7 jours à 35 °C. C'est le cas également de l'aldrine, qui montre un bon état de conservation jusqu'à 1 mois à 5 °C, mais qui ne peut être conservé plus de 7 jours à 35 °C. Les essais montrent que certains composés peuvent être conservés jusqu'à 15 jours à 35 °C, comme le diazinon, le gamma-HCH, le DiBP et d'autres jusqu'à 1 mois dans les sacs poubelle comme par exemple le DEP, le DBP, le PCB-52, le fluoranthène, le 4,4'-DDE et le pyrène. Enfin, certains composés ne semblent pas être influencés par ces différents paramètres, c'est le cas notamment du tributyl phosphate, de l'anthracène, du chlorpyrifos-éthyl, du trans-chlordane, du cis-chlordane, de la dieldrine, du BBP, du 4,4'-DDT, du DEHP, de la perméthrine, du DiNP, de la cyfluthrine, du BDE-100, de la cyperméthrine, du BD-E99 et du benzo(a)pyrène. Ces différents composés ne présentent aucun signe de dégradation aux températures de conservation retenues, même à 35 °C après deux mois de stockage.

Le type de conditionnement (sachet zippé versus sac poubelle) ne semble pas avoir une influence particulière sur la conservation des échantillons. Aucune contamination majeure n'a été constatée par l'usage des sacs poubelle ou des sachets zippés.

De la même manière, la lumière ne semble pas avoir d'impact sur la conservation des composés, les essais sur l'échantillon composite conservé dans un sachet zippé exposé à la lumière du laboratoire et à température ambiante ne montrent pas de différence significative avec les essais réalisés sur l'échantillon composite conservé dans un sachet zippé et non exposé à la lumière.

Concernant les essais menés sur les lingettes, à l'exception du PCB-138, les composés ne présentent aucun signe de dégradation aux températures de conservation retenues, même à 35 °C après 15 jours de stockage.

En conclusion, ces essais ont montré qu'une température de -18 °C peut être considérée comme une température optimale de conservation des échantillons de poussières. Cependant dans la pratique, surtout pour les études d'envergure, les échantillons, notamment de poussières de sacs aspirateur qui doivent être tamisés, ne peuvent être immédiatement stockés à cette température. Les tests conduits ici permettent d'identifier les substances qui se dégradent pour une durée et une température données. Inversement, ils permettent de fixer des durées maximales de conservation selon la température de stockage et les substances visées.

L'influence des conditions de stockage, prétraitement, conservation d'échantillons a permis de fournir une information scientifique originale, qui a été utilisée dans la suite du projet ECOS-Habitat pour sélectionner les prélèvements satisfaisant aux conditions n'ayant pas d'influence sur la concentration des COSVs.

Tableau 2 : Durée de conservation possible des échantillons de poussières selon la température

	Flacon verre	Sachet zippé en polyéthylène			Lumière 20°C	Sac poubelle en polyéthylène			Lingettes		
	-18 °C	5°C	20°C	35°C		5°C	20°C	35°C	5°C	20°C	35°C
Phtalates											
DEP	(≥ 6 M)	3 M	2 M	2 M	(≥ 1 M)	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
DiBP	36 M	6 M	2 M	15 j	(≥ 1 M)	6 M	2 M	15 J	15 J	15 J	15 J
DBP	36 M	3 M	2 M	15 j	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
BBP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
DiNP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
DEHP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
PCBs											
PCB-52	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
PCB-101	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
PCB-118	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
PCB-153	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
PCB-138	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M	1 J	15 J	15 J
PCB-180	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
PBDEs											
BDE-99	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
BDE-100	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Muscs											
Galaxolide	36 M	3 M	2 M	15 J	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Tonalide	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Pesticides											
Tributyl phosphate	36 M	6 M	2 M	2 M	(≥ 1 M)	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Heptachlore	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Aldrine	36 M	1 M	2 M	7 J	15 J	1 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
Diazinon	36 M	3 M	2 M	15 J	2 M	6 M	2 M	15 J	15 J	15 J	15 J
<i>Alpha</i> -HCH	36 M	1 M	2 M	0 J	15 J	1 M	15 J	0 J	15 J	15 J	15 J
<i>Gamma</i> -HCH	36 M	3 M	2 M	15 J	2 M	6 M	2 M	15 J	15 J	15 J	15 J
Chlorpyrifos	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Trans- chlordane	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Cis-chlordane	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Tétraméthrine	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	1 M	1 M	15 J	15 J	15 J
4,4'-DDE	36 M	6 M	2 M	15 J	2 M	6 M	2 M	1 M	15 J	15 J	15 J
Dieldrine	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
4,4'-DDT	36 M	6 M	1 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Perméthrine	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Cyperméthrine	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Cyfluthrine	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
HAPs											
Phénanthrène	36 M	3 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J
Fluoranthène	36 M	3 M	2 M	15 J	2 M	6 M	1 M	1 M	15 J	15 J	15 J
Pyrène	36 M	3 M	2 M	15 J	2 M	6 M	1 M	1 M	15 J	15 J	15 J
Benzo(a)pyrène	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M	15 J	15 J	15 J

M, Mois; J, Jour(s); (≥ 6 M), Problème analytique avec le test à 12 et 36 mois; (≥ 1 M), Problème analytique avec le test à 2 mois; Texte en gras : durée maximale recommandée pour la conservation ; Texte en grisé : composés avec aucune dégradation quelles que soient les conditions de stockage.

Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration

Abstract Indoor dust samples cannot always be analyzed immediately after collection. However, little information is currently available on how storage conditions may affect measurements. This study was designed to determine how sample storage conditions may affect the concentration of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the dust. A composite dust was prepared using a Standard Reference Material (SRM 2585) with real indoor dust samples. The composite dust was stored in various types of packaging, at different temperatures (−18°C, 5°C, 20°C, and 35°C), and in different light conditions. The concentration of SVOCs was measured after various storage durations. No effect on SVOC concentrations was observed for the composite dust stored in an amber glass vial at −18°C for 36 months. At 5°C, 20°C, and 35°C, losses occurred for the more volatile compounds. The experimental storage conditions clearly showed that temperature and duration affected the concentrations of SVOCs in the composite dust. The type of packaging material (polyethylene zip bag or polyethylene garbage bag) did not seem to have a systematic effect on the preservation of SVOCs in the composite dust. Maximum storage duration times are proposed for each compound at various temperatures. For most compounds, samples can be stored for 2 months at 20°C. For samples that cannot be analyzed immediately, we recommend to store them in the dark at −18°C to ensure a good recovery of all tested compounds.

**O. Blanchard^{1,2}, F. Mercier^{1,2},
O. Ramalho³, C. Mandin^{1,2},
B. Le Bot^{1,2}, P. Glorennec^{1,2}**

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France, ²INSERM U1085, IRSET-Research Institute for Environmental and Occupational Health, Rennes, France, ³Scientific and Technical Building Center (CSTB), University of Paris-Est, Marne-la-Vallée, France

Key words: Semi-volatile organic compounds; House dust; Indoor pollution; Exposure; Vacuum cleaner; Wipe.

O. Blanchard
Department of Environmental and Occupational Health
EHESP School of Public Health
Avenue du Pr Léon Bernard
35043 Rennes Cedex
France
Tel.: +332 99 022 531
Fax: +332 99 022 675
e-mail: olivier.blanchard@ehesp.fr

Received for review 21 March 2013. Accepted for publication 16 August 2013.

Practical Implications

To date, little information is currently available on how storage conditions of indoor dust samples may affect the concentrations of semi-volatile organic compounds. For the first time, maximum storage duration is proposed for each compound stored in various types of packaging material and at different temperatures.

Introduction

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical substances used in consumer products and building materials. SVOCs are commonly found in all types of indoor environments: they emanate from their original sources and can be found in the gaseous phase, on airborne particles, and in settled dust (Weschler and Nazaroff, 2008, 2010; Xu et al., 2009). A number of substances have been shown to cause, or to have the potential for causing, reprotoxic and neurotoxic effects (Bonvallot et al., 2010; Rudel et al., 2001).

As exposure can occur via ingestion and dermal pathways, the measurement of SVOC concentrations in indoor settled dust is a priority to assess human

exposure. Many studies carried out in the home have focused on phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and polycyclic musk compounds (Abb et al., 2009; Ali et al., 2012; Batterman et al., 2009; Björklund et al., 2012; D'Hollander et al., 2010; Geens et al., 2010; Stapleton et al., 2009; Van den Eede et al., 2012). In these studies, household vacuum cleaners and wipe sampling methods were often used to collect settled dust in residential environments (Mercier et al., 2011b). The conditions in which dust samples were stored between sampling and analysis vary considerably depending on the method described. Some studies stored samples in a freezer at −20°C (Björklund et al., 2012; Bouvier

et al., 2006; Colt et al., 2008; Gevaio et al., 2013; Har-rad et al., 2008; Karlsson et al., 2007; Watkins et al., 2011), whereas others stored samples at -4°C (Allen et al., 2008; Rudel et al., 2003). Moreover, information on the handling of samples prior to extraction, weighing or sieving is not always given. Some studies stated that samples were conditioned at 23°C and 50% relative humidity (Bergh et al., 2011; Bornehag et al., 2005; Langer et al., 2010) or 25°C and 33% relative humidity (Batterman et al., 2010) respectively, before weighing. For this step, a pre-conditioning of 48–72 h is generally required to achieve constant weight.

The effect of the conditions in which dust samples are stored between sampling and analysis has not yet been specifically studied. In addition to volatility, chemical and biological degradation and photodegradation may contribute to the loss of SVOCs and the formation of secondary products (Allen et al., 2008; Stapleton and Dodder, 2008; Weschler and Nazaroff, 2008). Depending on the storage conditions, some degree of biodegradation may occur within the samples, which may affect the measured concentrations. To limit biodegradation, the National Institute of Standards and Technology (NIST) provides an indoor house dust SRM 2585 sterilized by gamma irradiation. SRM 2585 is valid for several years provided that it is handled and stored at less than 30°C away from direct sunlight (NIST, 2005).

The objective of the present study is to determine the effect of storage conditions on SVOC concentrations in dust samples between sampling and analysis. Different storage conditions were tested to determine the optimal storage conditions for various SVOCs in house dust. Experimental conditions for temperature, type of packaging or light level were defined according to the real storage conditions of dust samples collected in a previous French national survey (Lucas et al., 2012). Results from the present study will be used to select real dust samples stored with optimal conditions from the previous survey in which specific SVOCs analysis shall be conducted.

Materials and methods

Selection of semi-volatile organic compounds

Semi-volatile organic compounds were selected using a ranking method based on toxicity and indoor exposure levels (Bonvallot et al., 2010). A literature review provided data on the occurrence of chemicals and indoor settled dust concentrations. The toxicity reference doses were retrieved from toxicity databases or were calculated from no observed effect levels (or lowest observed effect levels) and uncertainty factors. The chemicals at the top of the ranking list were phthalates, pesticides, short-chain chlorinated paraffins, PBDEs, perfluorinated chemicals (PFCs), organotins, PCBs,

and PAHs. We studied here those that could be analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and added other substances that could be analyzed with the same analytical method. The final list of compounds is provided in Table 1.

Reagents and chemicals

Acetone Pestipur[®] was purchased from Carlo Erba Reagents (Val de Reuil, France). Certified standards of

Table 1 Performance of the methods and initial (T_0) SVOC concentrations in the composite dust sample

SVOC	LOQ (ng/g)	RSD ($n = 20$) for PLE method (%)	RSD ($n = 12$) for sonication method (%)	T_0 concentration in the composite dust (ng/g)
Phthalates				
DEP	500	10	19	5941
DiBP	500	8	22	13 837
DBP	500	8	19	67 474
BBP	62.5	14	NA	71 713
DiNP	500	8	NA	161 941
DEHP	500	9	NA	469 040
PCBs				
PCB 52	25	14	14	32
PCB 101	25	14	19	60
PCB 118	25	15	20	46
PCB 153	25	13	18	51
PCB 138	25	14	13	57
PCB 180	25	13	NA	21
PBDEs				
BDE 99	62.5	12	26	471
BDE 100	62.5	18	23	81
Polycyclic musks				
Galaxolide	62.5	12	17	1365
Tonalide	62.5	12	19	1101
Pesticides				
Tributyl phosphate	62.5	11	19	247
Heptachlor	25	19	19	58
Aldrin	62.5	14	20	437
Diazinon	62.5	14	19	249
<i>Alpha</i> -HCH	25	10	20	46
<i>Gamma</i> -HCH	62.5	14	20	709
Chlorpyrifos	62.5	24	26	166
<i>Trans</i> -chlordane	25	21	19	173
<i>Cis</i> -chlordane	25	19	21	86
Tetramethrin	62.5	13	27	222
4,4'-DDE	25	16	20	113
Dieldrin	62.5	18	20	198
4,4'-DDT	62.5	19	NA	161
Permethrin	62.5	10	20	5969
Cypermethrin	62.5	11	23	2752
Cyfluthrin	62.5	11	18	2400
PAHs				
Phenanthrene	62.5	16	18	1089
Fluoranthene	62.5	12	18	2057
Pyrene	62.5	13	20	1642
Benzo(a)pyrene	62.5	9	30	542

BBP, butylbenzylphthalate; DBP, di-*n*-butylphthalate; DEHP, di(2-ethylhexyl) phthalate; DEP, diethylphthalate; DiBP, diisobutylphthalate; DiNP, diisononylphthalate; T_0 , before storage; Compounds listed in order of retention times; LOQ, Limit of quantification in 200 mg samples; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; PLE, pressurized liquid extraction; PBDEs, polybrominated diphenyl ethers; PCBs, polychlorinated biphenyls; RSD, relative standard deviation; NA, not available; SVOC, semi-volatile organic compounds.

aldrin, cis- and trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrin, heptachlor, alpha-HCH, gamma-HCH, chlorpyrifos, diazinon, cyfluthrin, cypermethrin, permethrin, tetramethrin, tributyl phosphate, anthracene, benzo[a]pyrene, fluoranthene, phenanthrene, pyrene, butylbenzylphthalate (BBP), di-n-butylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diethylphthalate (DEP), diisobutylphthalate (DiBP), diisononylphthalate (DiNP), and 2,3,4-trichloronitrobenzene (TCNB, internal standard (ISTD)) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). The purity of the certified standards was over 96%, except for permethrin and cypermethrin (94%). Individual standard stock solutions (1 g/l) were prepared in acetone by weighing 25 mg (± 0.1 mg) of the certified standards in 25-ml volumetric flasks and stored at -18°C . Nonane solutions (50 mg/l) of BDE 99 and 100 were purchased from Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada). Cyclohexane solutions (10 mg/l) of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). A mixture (PCB Mix 21) containing 10 mg/l of eight PCBs (PCB 28, 31, 52, 101, 118, 138, 153, and 180) in cyclohexane was supplied by Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). Calibration solutions were prepared by diluting individual standard stock solutions and commercial solutions in acetone. Standard Reference Material SRM 2585 (Organic Contaminants in House Dust) was purchased from the National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Lead dust sampling wipes were purchased from Environmental Monitoring Systems, Inc. (Charleston, SC, USA). Celite[®] 545 was purchased from Merck KGaA (Darmstadt, Germany). Chromabond[®] NH₂ (aminopropyl modified silica) glass columns (3 ml/500 mg) were purchased from Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Düren, Germany).

Composite dust sample preparation

The tests were carried out using the standard reference material 2585 provided by the NIST. SRM 2585 is supplied with certified or reference concentrations for 66 PAHs, 42 PCB congeners, 14 chlorinated pesticides, and 18 BDE congeners (Poster et al., 2007; Schantz et al., 2007). The concentrations ranged approximately from 10 to 4500 ng/g for PAHs, from 1 to 40 ng/g for PCB congeners, from 4 to 300 ng/g for chlorinated pesticides, and from 4 to 2500 ng/g for BDE congeners. PBDE concentrations in the SRM 2585 were similar to the median concentrations reported in house dust from homes in the United States (Stapleton et al., 2006).

The SRM 2585 is sterilized by gamma irradiation to avoid any microorganism activity, causing biodegradation of the organic compounds. Indoor settled dust

samples are not usually sterilized before storage. Consequently, in order to evaluate storage conditions with 'realistic' dust, a composite dust sample was prepared by mixing SRM 2585 with real dust samples. Ten samples were randomly selected from a total of 300, collected from the domestic vacuum cleaners in French homes between 2008 and 2009 (Lucas et al., 2012). They were passed through a 100- μm stainless steel sieve and analyzed by GC/MS. Sieve fraction is various among the literature. We chose 100 μm in order to be consistent with the SRM sieve fraction, but we do not have enough information to extrapolate our results from other sieve fractions.

The composite dust sample was then prepared from the two most contaminated samples (4.5 and 16.5 g, respectively) and SRM 2585 (40.8 g). SRM 2585 ensured the presence of some SVOCs that otherwise may not be present in real dust samples, and real dust samples provided microorganisms to the composite dust.

Altogether, 37 SVOCs were found in the composite dust sample: BDE 99 and 100, PCB 52, 101, 118, 138, 153, and 180, BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP, cis-chlordane, trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, alpha-HCH, gamma-HCH, aldrin, diazinon, dieldrin, heptachlor, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, permethrin, tetramethrin, tributyl phosphate, tonalide, galaxolide, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, and benzo(a)pyrene.

The homogeneity of the composite dust was assessed via replicate analysis ($N = 15$) of SRM 2585 (certified homogeneous). The homogeneity of the SVOC concentration distribution in the composite dust and in the SRM 2585 was compared by a statistical test (Mood Scale) to the relative standard deviation (RSD). For all certified substances in the SRM 2585, the RSDs of the concentrations measured in the composite dust were equal to or lower than the RSDs found in the SRM 2585.

Experimental storage conditions

During our national survey (Lucas et al., 2012), house dust either came from the vacuum cleaners or was collected with wipes. Storage conditions were studied for both types of sampling mode.

Aliquots of the composite dust were stored in various types of packaging and at different temperatures and light levels. These are shown in Figure 1. Same types of packaging than those used for the national survey were tested for experimental storage conditions (polyethylene zip bag and polyethylene garbage bag). Experimental temperatures were set according to the conditions encountered during transport and storage of the real dust samples (i.e. 5°C , cooled; 20°C , ambient temperature; 35°C , inside a car in summertime).

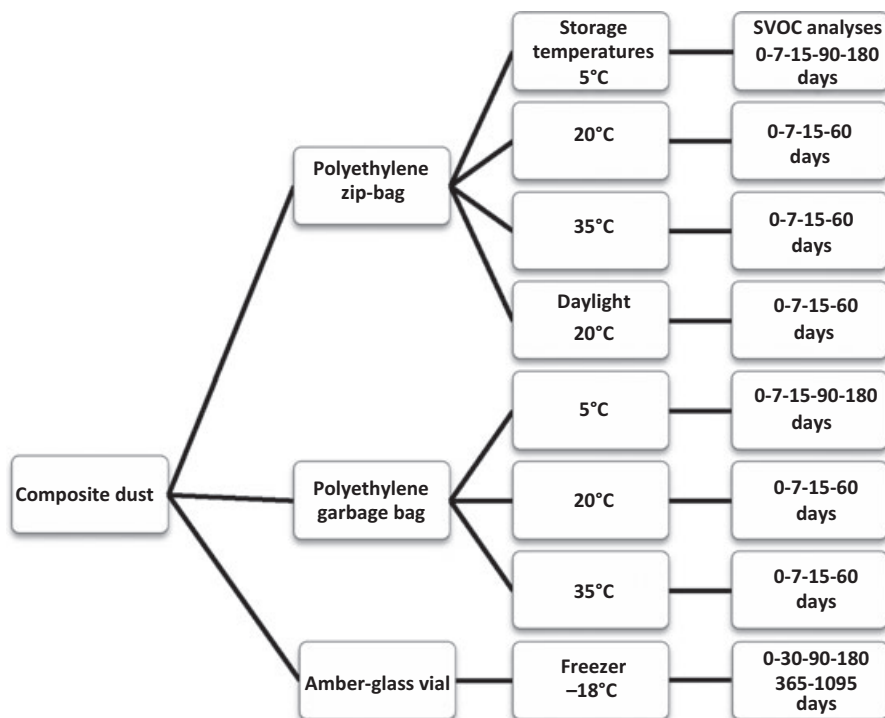


Fig. 1 Schematic diagram for studying storage conditions of the composite dust

For the experimental study, aliquots (4 g) were placed in polyethylene zip bags and stored away from direct sunlight at temperatures of 5°C, 20°C, and 35°C. An aliquot was prepared using the same process and stored at 20°C but exposed to sunlight. For the test at 5°C, aliquots were stored in a temperature-controlled cold room. For the tests at 20°C and 35°C, aliquots were stored in a laboratory oven. Similar tests were conducted with aliquots placed in polyethylene garbage bags and stored away from direct sunlight at temperatures of 5°C, 20°C, and 35°C. The samples were stored for various durations: 0, 7, 15, 90, and 180 days at 5°C and 0, 7, 15, and 60 days at 20°C as well as at 35°C. An aliquot of the composite dust was also stored in an amber glass vial and placed in a freezer at -18°C. Samples of the national survey are stored in similar conditions after sieving and awaiting chemical analysis. For this test, storage durations at -18°C were 0, 30, 90, 180, 365, and 1095 days (3 years).

Dust wipe samples were prepared by depositing 200 mg of the composite dust on similar wipes than those used during the national survey. Dust wipe samples were placed in amber glass vials and stored at 5°C, 20°C, and 35°C. SVOC analyses were conducted at 0, 1, and 15 days corresponding to the maximum storage time of dust wipe samples between sampling and arrival at the laboratory during the national survey. Moreover, dust wipe samples were stored in an amber glass vial and placed in a freezer at -18°C before analysis corresponding to the storage conditions at the laboratory before analysis.

Three replicate SVOC analyses were performed for each storage duration, for both vacuumed dust and dust wipe samples.

Chemical analysis

The analytical method is described in detail elsewhere (Mercier et al., 2011a). Two hundred milligrams of subsamples of the composite dust sample was weighed, mixed with Celite[®] 545, and extracted by pressurized liquid extraction (PLE) with dichloromethane (ASE 350, Dionex). Dust wipe samples were extracted directly with dichloromethane by sonication because results previously obtained with the PLE method were not satisfactory in terms of accuracy and precision. All organic extracts were cleaned up by solid phase extraction (SPE) on aminopropyl columns and then analyzed by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS).

Analyses were performed using a Thermo Scientific Trace GC Ultra coupled to a Thermo Scientific TSQ Quantum GC operated in electron impact ionization (EI) mode (70 eV). The GC system was equipped with a Thermo Scientific TriPlus Autosampler and a Programmable Temperature Vaporizing injector (PTV) fitted with an empty, baffled glass liner. Chromatographic separation was performed on a Rtx-PCB capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness) supplied by Restek (Lisses, France). Helium was used as the column carrier gas at a constant flow rate of 2.0 ml/min. Calibration

solutions and sample extracts were injected (1 μ l) in splitless mode (2 min) at 37°C (held for 0.1 min), ramp at 14.5 °C/min to 300°C (held for 10 min). Chromatographic separation was carried out at 35°C (held for 2 min), first ramp at 30°C/min to 210°C (held for 8 min) and second ramp at 8°C/min to 300°C (held for 18 min for an analysis time of 45 min). The interface and ion source temperatures were set to 275°C and 250°C, respectively. The mass spectrometer (triple quadrupole) was used in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The two most sensitive transitions were monitored for each compound.

Method performance and quality control

The two methods (PLE and sonication methods) were assessed in terms of quantification limits, calibration (determination coefficient), recoveries, and measurement uncertainties. The quantification limits (LOQs) were defined as the lowest concentration for which the RSD of replicate injections was below 20%. The quantification limits were 10 μ g/l (PCBs and some organochlorines), 25 μ g/l (pyrethroids, OPs, PAHs, PBDEs, musks, other organochlorines, and BBP), and 200 μ g/l (five other phthalates including DEP, DBP, DiBP, DEHP, and DiNP), corresponding respectively to quantification limits of 25, 62.5, and 500 ng/g for 200 mg of sieved dust. Quadratic calibration curves were produced for each compound by analyzing at least five calibration solutions (from the LOQ to 500, 1250 and 10 000 μ g/l depending on the target compounds) with determination coefficients greater than 0.999. Recoveries and measurement uncertainties were estimated from the NIST standard reference material SRM 2585 that was analyzed on several different days (20 results on 16 different days for the PLE method and 12 results on 12 different days for the sonication method). The concentrations measured in the SRM 2585 ranged from 64% to 118% of the certified or reference concentrations for the PLE method (21 compounds, $n = 20$), and from 52% to 125% for the sonication method (17 compounds, $n = 12$), with the exception of anthracene (180% and 199%, respectively). A possible explanation for the high recovery rate of anthracene is the likely presence of an interfering compound in the standard reference material. No results are, therefore, given in this article for anthracene. Measurement uncertainties were defined as the RSD of replicate analysis of SRM 2585. Depending on the compounds present in SRM 2585, the RSD ranged from 8% to 24% for the PLE method (36 compounds, $n = 20$) and from 13% to 30% for the sonication method (31 compounds, $n = 12$). The performance indicators are listed in Table 1. It should be noted that five compounds (BBP, DEHP, DiNP, 4,4'-DDT, and PCB 180) were not quantified with the sonication

method because of analytical difficulties (not available (NA) in Table 1).

In addition, laboratory blanks (Celite[®] 545 for the PLE method and clean wipes for the sonication method) and samples of SRM 2585 (200 mg) were extracted and analyzed every nine samples to assess whether the samples may have been contaminated during analysis and to determine the analytical accuracy of the method. The concentrations of target compounds in the laboratory blanks were less than 25% of the concentrations in the corresponding samples. However, contaminations were observed for three compounds (tributyl phosphate, DEP and DiBP) in about ten composite dust samples. When all three replicates of a given sample were affected, the results were not reported. The SVOC concentrations in the dust were not adjusted using the concentrations in the laboratory blanks.

Preservation evaluation

The difference in SVOC concentrations ($\Delta C = C_{T_0} - C_{T_i}$) between composite dust measured at T_0 (before storage) and at T_i (storage duration) may have occurred because the storage conditions had a significant effect and/or owing to analytical uncertainties. ΔC was, therefore, considered to be significant when it was three times outside the s.d. calculated via replicate analysis of SRM 2585 (AFNOR, 2004), in other words when $|\Delta C| > \times 3 |s.d.|$.

Results and discussion

Maximum duration times of samples preservation are listed in Table 2. None of the compounds in the composite dust stored in an amber glass vial at -18°C for 36 months were affected by the storage except DEP, for which results were not reported after 12 and 36 months due to contaminations. No degradation in different storage conditions was observed for 17 compounds: BBP, DEHP, DiNP, PCB101, BDE 99–100, tonalide, tributyl phosphate, heptachlor, dieldrin, trans-chlordane, cis-chlordane, chlorpyrifos, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, and benzo(a)pyrene. Furthermore, many compounds can be stored for 2 months at 20°C . Detailed results with mean concentrations of the three replicates for each storage condition are given in the supplementary material. Several compounds in the composite dust stored in polyethylene zip bags were not affected by storage for 6 months at 5°C . However, some compounds such as alpha-HCH and aldrin could not be kept for more than 1 month, and others such as DEP, DBP, galaxolide, diazinon, gamma-HCH, pyrene, fluoranthene, and phenanthrene could not be kept for more than 3 months. At 20°C , 4,4'-DDT could not be kept for more than 1 month. Regarding 4,4'-DDT, some

Table 2 Maximum duration storage times before analysis for each compound according to the packaging material, temperature, and light conditions

	Amber glass –18°C	Polyethylene zip bags				Polyethylene garbage bags		
		5°C	20°C	35°C	Daylight 20°C	5°C	20°C	35°C
Phthalates								
DEP	(≥6 M)	3 M	2 M	2 M	(≥1 M)	6 M	2 M	1 M
DiBP	36 M	6 M	2 M	15 D	(≥1 M)	6 M	2 M	15 D
DBP	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	2 M	1 M
BBP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
DiNP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
DEHP	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
PCBs								
PCB52	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M
PCB101	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
PCB118	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M
PCB153	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M
PCB138	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M
PCB180	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	1 M
PBDEs								
BDE99	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
BDE100	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Polycyclic musks								
Galaxolide	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	2 M	2 M
Tonalide	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Pesticides								
Tributyl phosphate	36 M	6 M	2 M	2 M	(≥1 M)	6 M	2 M	2 M
Heptachlor	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Aldrin	36 M	1 M	2 M	7 D	15 D	1 M	2 M	1 M
Diazinon	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	2 M	15 D
Alpha-HCH	36 M	1 M	2 M	0 D	15 D	1 M	15 D	0 D
Gamma-HCH	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	2 M	15 D
Chlorpyrifos	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Trans-chlordane	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Cis-chlordane	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Tetramethrin	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	1 M	1 M
4,4'-DDE	36 M	6 M	2 M	15 D	2 M	6 M	2 M	1 M
Dieldrin	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
4,4'-DDT	36 M	6 M	1 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Permethrin	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Cypermethrin	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Cyfluthrin	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
PAHs								
Phenanthrene	36 M	3 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M
Fluoranthene	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	1 M	1 M
Pyrene	36 M	3 M	2 M	15 D	2 M	6 M	1 M	1 M
Benzo(a)pyrene	36 M	6 M	2 M	2 M	2 M	6 M	2 M	2 M

BBP, butylbenzylphthalate; DBP, di-n-butylphthalate; DEHP, di(2-ethylhexyl) phthalate; DEP, diethylphthalate; DiBP, diisobutylphthalate; DiNP, diisononylphthalate; PBDEs, polybrominated diphenyl ethers; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; PCBs, polychlorinated biphenyls; M, month(s); D, day(s); (≥6 M), Analytical problem with the test at 12 and 36 months; (≥1 M), Analytical problem with the test at 2 months; Text in bold letters, maximum recommended for storage duration; Text in grey, compounds with no degradation in any storage conditions.

abnormal results were observed with C_{Ti} higher than $C_{T0} + 3$ s.d. due to non-identified analytical problems (4,4'-DDT is not generally subject to random contamination). These results were not confirmed at the next experiment. The other compounds could be safely stored for up to 2 months. At 35°C, several compounds could be stored for at least 2 months, but alpha-HCH was lost from the beginning of the storage period; aldrin was affected after 7 days of storage; and DiBP, DBP, galaxolide, diazinon, gamma-HCH, 4,4'-DDE, pyrene, and fluoranthene were affected after 15 days of storage. Similar results were obtained for

composite dust stored in polyethylene garbage bags. At 5°C, alpha-HCH and aldrin could not be kept for more than 1 month. At 20°C, alpha-HCH was affected after 15 days and pyrene, fluoranthene, and tetramethrin after 1 month. At 35°C, alpha-HCH was lost at the beginning of the storage period while diazinon, lindane, and DiBP could be stored for at least 1 month and several compounds for more than 2 months: DEP, DBP, aldrin, 4,4'-DDE, pyrene, fluoranthene, PCB118, PCB153, PCB138, PCB52, and PCB180.

The experimental storage conditions clearly showed that temperature affected the composite dust stored in

polyethylene zip bags and in polyethylene bags. The higher the storage temperature, the greater the number of compounds affected. The tests also showed that the duration of storage had an effect on the preservation of the compounds. At 5°C, two compounds stored in polyethylene zip bags were affected after 1 month, whereas eight compounds were affected after 3 months. Some compounds were particularly affected and there were also some differences between compounds in the same chemical group. For example, with respect to phthalates, DEP, DiBP, and DBP were more affected than BBP, DEHP, or DiNP. Similarly, pyrene, fluoranthene, and phenanthrene were more affected than benzo(a)pyrene. All these compounds are more volatile than benzo(a)pyrene, which may explain the different behavior. The main pesticides affected were aldrin, diazinon, alpha-HCH, and gamma-HCH. These compounds are also more volatile than the other compounds, with the exception of heptachlor and tributyl phosphate, which were not affected despite a higher volatility than aldrin or diazinon. The type of packaging (polyethylene zip bag or polyethylene garbage bag) did not seem to have a systematic effect. Furthermore, no significant contamination from the type of packaging, notably by phthalates, was observed. In addition, the test at 20°C with a composite dust in a polyethylene zip bag exposed to daylight showed no significant difference from the same composite dust stored away from direct sunlight. Daylight did not seem to have a particular influence on the concentration of the compounds. Furthermore, SVOC analyses showed that the dust wipe samples placed in amber glass vials and stored at 5°C, 20°C, and 35°C were not affected by a 15-day storage period, except for two compounds PCB52 and PCB38 during the test at 5°C. For PCB52 the C_{T1} was higher than $C_{T0} + 3$ s.d. after 1 day. PCB38 was affected at 15 days, but this result was not confirmed for higher storage temperatures. These results were not explained by identified analytical problems. In addition, none of the compounds on dust wipe stored at -18°C in an amber glass vial for 6 months were affected by storage.

The change in concentration vs. the storage temperature is shown in Figures 2–5 for selected compounds. Some compounds such as alpha-HCH and aldrin showed similar patterns. At 5°C, 20°C, and 35°C, there was a nonlinear relationship between concentration and storage duration. The loss of SVOCs in the dust depended on both storage temperature and duration. Several phenomena such as chemical degradation, photodegradation, and microbial degradation may explain the degradation of SVOCs during storage. There is very little information in the literature on the influence of storage conditions on SVOC concentrations in settled dust samples. The study by Starr et al. (2008) gives some information about the loss of pyrethroids from vacuum cleaner dust collected from

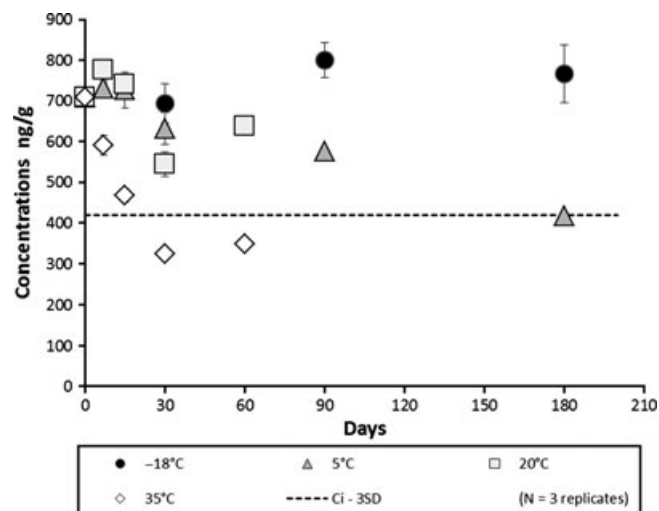


Fig. 2 Influence of storage duration for gamma-HCH in polyethylene zip bag (C_i , initial concentration; s.d., standard deviation initially observed in the Standard Reference Material 2585)

homes and day-care centers. The authors used a subset of dust samples collected the same day in vacuum cleaner bags and a high-volume small-surface sampler (HVS3) during the Children's Total Exposure to Persistent Pesticides (CTEPP) study. The dust samples from vacuum cleaner bags were stored at room temperature for a long period. Permethrin and cyfluthrin concentrations in vacuum cleaner bags were compared with the results using HVS3 samples. The comparative statistical test on permethrin showed no systematic evidence of losses from the vacuum cleaner bags. For cyfluthrin, the statistical analysis indicated that some losses may have occurred during storage. However, there was insufficient evidence to confirm systematic loss. The authors suggested that the difference

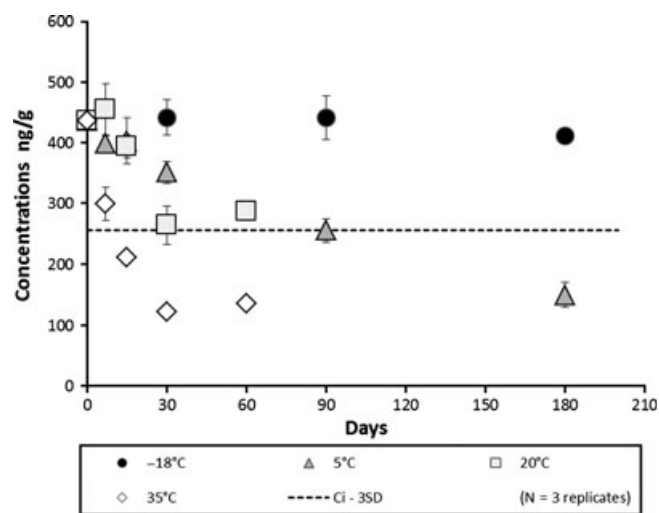


Fig. 3 Influence of storage duration for aldrin in polyethylene zip bag (C_i , initial concentration; s.d., standard deviation initially observed in the Standard Reference Material 2585)

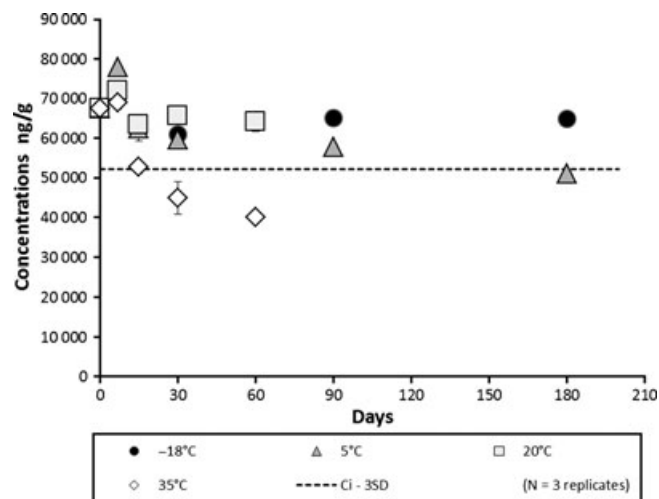


Fig. 4 Influence of storage duration for di-n-butylphthalate in polyethylene zip bag (C_i , initial concentration; s.d., standard deviation initially observed in the Standard Reference Material 2585)

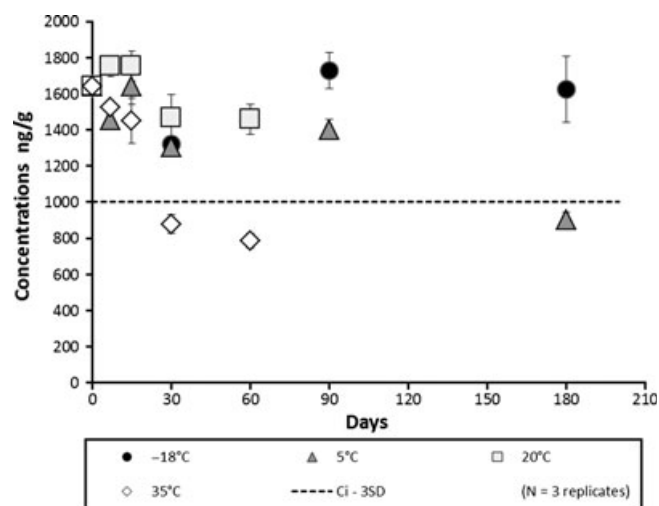


Fig. 5 Influence of storage duration for pyrene in polyethylene zip bag (C_i , initial concentration; s.d., standard deviation initially observed in the Standard Reference Material 2585)

between samples was mainly caused by differences in the collection methods rather than by losses during storage. Our results are consistent with this assumption, as no loss was observed for permethrin and cyfluthrin during storage.

It has been established that the gas-particle partitioning of SVOCs in the atmosphere depends on the vapor pressure (Cotham and Bidleman, 1995; Pankow and Bidleman, 1992; Yamasaki et al., 1982). Furthermore, several authors have suggested using the octanol-air partition coefficient (K_{oa}) to predict the partitioning of SVOCs between gas-phase and environmental matrices such as soil, vegetation, and aerosol particles. Several models have been proposed (Cousins et al., 1999; Finizio et al., 1997; Götz et al., 2007; Hip-

pelein and McLachlan, 1998; Lohmann and Lammel, 2004; Pankow, 1994). More recently, two authors (Weschler and Nazaroff, 2010) used K_{oa} in an equilibrium model to estimate the partitioning of SVOCs between the gas-phase and indoor settled dust. K_{oa} may be related to the saturation concentration in octanol and the saturation vapor pressure and is strongly temperature dependent (Harner and Shoeib, 2002). The vapor pressure of most organic compounds with an intermediate molecular weight (e.g., benzene) increases three to four times for each 10°C increase in temperature (Jury et al., 1987). The volatilization of SVOCs is, therefore, strongly influenced by temperature mainly through its effect on the vapor pressure. One previous study showed how vapor-particle partitioning of PCBs was affected by the global temperature range in the atmosphere (Cousins et al., 1999). At lower temperatures, the compounds are predominantly on the solid phase. Furthermore, the soil-air partition coefficients (K_{sa}) of SVOCs are significantly affected by changes in soil temperature (Hippelein and McLachlan, 2000). For example, the K_{sa} measured at 60°C for trichlorinated PCB was 1900 times lower than the K_{sa} measured at 5°C. All these observations support the hypothesis of loss by volatilization during storage with temperature affecting the vapor pressure of compounds.

Semi-volatile organic compounds may also be lost by photodegradation. In indoor environments, SVOC degradation is slower than outdoors owing to the absence of direct sunlight and to the strong attenuation of ultraviolet radiation (Weschler and Nazaroff, 2008). However, authors reported evidence of photodegradation of several PBDEs in house dust under controlled sunlight exposure (Davis and Stapleton, 2009; Stapleton and Dodder, 2008). Another study also observed photodebromination of decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in high-impact polystyrene (HIPS) in TV sets exposed to natural sunlight (Kajiwara et al., 2008). In addition, authors observed potential markers of photodegradation of BDE 209 in house dust and suggested that such processes occurred in homes (Allen et al., 2008). These observations are not, however, consistent with this experiment at 20°C with composite dust exposed to daylight. Photodegradation of PBDEs in house dust may occur after a longer exposure period.

Biodegradation of SVOCs has been described in environments such as natural waters, soils, sediments, and sludge. Roslev et al. (2007) estimated the overall microbial degradation of DMP, DBP, BBP, and DEHP in wastewater treatment plants with relative rates of 93%, 91%, 90%, and 81%, respectively. Another study reported microbial debromination of PBDEs in environmental samples (Robrock et al., 2008). The authors showed an extremely slow debromination of the highly brominated congeners, with less

than 10% of PBDEs transformed after 3 months. However, they found faster debromination of the less brominated congeners, such as BDE 99 and BDE 47, after a few weeks. Recently, Lee and He (2010) reported reductive debromination of PBDEs by anaerobic bacteria from soils and sediments within 2 months. In order to reduce biodegradation processes, dust can be sterilized using gamma radiation (NIST, 2005; Starr et al., 2008). This study did not test the influence of biodegradation of SVOCs by microorganisms during storage. An experiment using sterilized rather than non-sterilized composite dust could confirm this hypothesis.

Conclusion

Overall, these results suggest that volatilization plays an important role during storage. They show that temperature and storage duration are among the most important factors. High vapor pressure makes volatilization the dominant process in the loss of SVOCs from dust during storage. Maximum storage periods are proposed for each compound and storage temperature that may be used to establish a storage protocol for dust collection to measure SVOC concentrations in indoor environments (NIST, 2005).

This study also provided sufficient data to assess the validity of storage conditions for dust samples collected in a previous French nationwide survey (Lucas et al., 2012) for upcoming analyses.

Funding

This research was funded by the ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Primal2/Predit, Grant 0962C0070).

References

- Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E. and Lorenz, W. (2009) Phthalates in house dust, *Environ. Int.*, **35**, 965–970.
- AFNOR. (2004) NF 43-267, Air des lieux de travail; Prélèvements et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvements par pompage sur tube à absorption et désorption au solvant. Available at: <http://www.afnor.org>.
- Ali, N., Van den Eede, N., Dirtu, A.C., Neels, H. and Covaci, A. (2012) Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan, *Indoor Air*, **22**, 200–211.
- Allen, J.G., McClean, M.D., Stapleton, H.M. and Webster, T.F. (2008) Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust, *Environ. Int.*, **34**, 1085–1091.
- Batterman, S.A., Chernyak, S., Jia, C., Godwin, C. and Charles, S. (2009) Concentrations and emissions of polybrominated diphenyl ethers from U.S. houses and garages, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2693–2700.
- Batterman, S., Godwin, C., Chernyak, S., Jia, C. and Charles, S. (2010) Brominated flame retardants in offices in Michigan, U.S.A, *Environ. Int.*, **36**, 548–556.
- Bergh, C., Torgrip, R., Emenius, G. and Ostman, C. (2011) Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust—a multi-location indoor study, *Indoor Air*, **21**, 67–76.
- Björklund, J.A., Sellström, U., de Wit, C.A., Aune, M., Lignell, S. and Darnerud, P.O. (2012) Comparisons of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane concentrations in dust collected with two sampling methods and matched breast milk samples, *Indoor Air*, **22**, 279–288.
- Bonvallot, N., Mandin, C., Mercier, F., Le Bot, B. and 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., Lundgren, B., Weschler, C.J., Sigsgaard, T., Hagerhed-Engman, L. and Sundell, J. (2005) Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics, *Environ. Health Perspect.*, **113**, 1399–1404.
- Bouvier, G., Blanchard, O., Momas, I. and 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.
- Colt, J., Gunier, R., Metayer, C., Nishioka, M., Bell, E., Reynolds, P., Buffler, P. and Ward, M. (2008) Household vacuum cleaners vs. the high-volume surface sam-

Supporting Information

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article:

Table S1. Storage tests on composite dust at -18°C in an amber glass vial.

Table S2. Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene zip-bag.

Table S3. Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene zip-bag.

Table S4. Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene zip-bag.

Table S5. Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene garbage bag.

Table S6. Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene garbage bag.

Table S7. Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene garbage bag.

Table S8. Storage tests on composite dust in polyethylene zip-bag and exposed to daylight.

Table S9. Storage tests on dust wipe samples at 5°C in an amber glass vial.

Table S10. Storage tests on dust wipe samples at 20°C in an amber glass vial.

Table S11. Storage tests on dust wipe samples at 35°C in an amber glass vial.

Table S12. Storage tests on dust wipe samples at -18°C in an amber glass vial.

- pler for collection of carpet dust samples in epidemiologic studies of children, *Environ. Health.*, **7**, 6.
- Cotham, W.E. and Bidleman, T.F. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake michigan, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2782–2789.
- Cousins, I.T., Beck, A.J. and Jones, K.C. (1999) A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface, *Sci. Total Environ.*, **228**, 5–24.
- Davis, E.F. and Stapleton, H.M. (2009) Photodegradation pathways of nonabrominated diphenyl ethers, 2-ethylhexyltetrabromobenzoate and di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: identifying potential markers of photodegradation, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5739–5746.
- D'Hollander, W., Roosens, L., Covaci, A., Cornelis, C., Reynders, H., Campenhout, K.V., de Voogt, P. and Bervoets, L. (2010) Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium., *Chemosphere*, **81**, 478–487.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T. and Harner, T. (1997) Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, *Atmos. Environ.*, **31**, 2289–2296.
- Geens, T., Ali, N., Roosens, L., Neels, H. and Covaci, A. (2010) Analytical characteristics of several new brominated flame retardants, *Talanta*, **81**, 1865–1869.
- Gevao, B., Al-Ghadban, A.N., Bahloul, M., Uddin, S. and Zafar, J. (2013) Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure, *Indoor Air*, **23**, 126–133.
- Götz, C.W., Scheringer, M., MacLeod, M., Roth, C.M. and Hunter, S. (2007) Alternative approaches for modeling gas-particle partitioning of semivolatile organic chemicals: model development and comparison, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1272–1278.
- Harner, T. and Shoeib, M. (2002) Measurements of octanol-air partition coefficients (KOA) for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): predicting partitioning in the environment, *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 228–232.
- Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M., Douwes, J., Roosens, L., Dirtu, A.C. and Covaci, A. (2008) Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States, *Environ. Int.*, **34**, 232–238.
- Hippelein, M. and McLachlan, M.S. (1998) Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 310–316.
- Hippelein, M. and McLachlan, M.S. (2000) Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. Influence of temperature and relative humidity, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3521–3526.
- Jury, W.A., Winner, A.M., Spencer, W.F. and Focht, D. (1987) Transport and transformation of organic chemical in a soil-air-water ecosystem, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **99**, 119–164.
- Kajiwara, N., Noma, Y. and Takigami, H. (2008) Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4404–4409.
- Karlsson, M., Julander, A., van Bavel, B. and Hardell, L. (2007) Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust, *Environ. Int.*, **33**, 62–69.
- Langer, S., Weschler, C.J., Fischer, A., Bekö, G., Toftum, J. and Clausen, G. (2010) Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers, *Atmos. Environ.*, **44**, 2294–2301.
- Lee, L.K. and He, J. (2010) Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by anaerobic bacteria from soils and sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, **76**, 794–802.
- Lohmann, R. and Lammel, G. (2004) Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parametrization for modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3793–3803.
- Lucas, J.P., Le Bot, B., Glorennec, P., Etchevers, A., Bretin, P., Douay, F., Sébille, V., Bellanger, L. and Mandin, C. (2012) Lead contamination in French children's homes and environment, *Environ. Res.*, **116**, 58–65.
- Mercier, F., Glorennec, P., Derbez, M., Thomas, O. and Le Bot, B. (2011a) Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds in France: Measurement methods in settled dust, Indoor Air conference. Austin, TX, USA, 05–10 June.
- Mercier, F., Glorennec, P., Thomas, O. and Le Bot, B. (2011b) Organic contamination of settled house dust, a review for exposure assessment purposes, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6716–6727.
- NIST. (2005) Certificate of Analysis SRM 2585, *Organic Contaminants in House Dust*. National Institute of Standards and Technology. Available at: <http://www.nist.gov/srm>.
- Pankow, J.F. (1994) An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, **28**, 189–193.
- Pankow, J.F. and Bidleman, T.F. (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data, *Atmos. Environ.*, **26**, 1071–1080.
- Poster, D.L., Kucklick, J.R., Schantz, M.M., Vander Pol, S.S., Leigh, S.D. and Wise, S.A. (2007) Development of a house dust standard reference material for the determination of organic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2861–2867.
- Robrock, K.R., Korytar, P. and Alvarez-Cohen, L. (2008) Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2845–2852.
- Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K. and Nielsen, P.H. (2007) Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant, *Water Res.*, **41**, 969–976.
- Rudel, R.A., Brody, J.G., Spengler, J.D., Vallarino, J., Geno, P.W., Sun, G. and Yau, A. (2001) Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **51**, 499–513.
- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R. and 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.
- Schantz, M.M., Kelle, J.M., Rucklick, J.R., Poster, D.L., Stapleton, H.M., Vander Pol, S.S. and Wise, S.A. (2007) New Standard Reference Material (SRM) 2585: organic contaminants in house dust to support exposure assessment measurements, *Am. Lab.*, **39**, 22–28.
- Stapleton, H.M. and Dodder, N.G. (2008) Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight, *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 306–312.
- Stapleton, H., Harner, T., Shoeib, M., Keller, J., Schantz, M., Leigh, S. and Wise, S.A. (2006) Determination of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust standard reference materials, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 791–800.
- Stapleton, H.M., Klosterhaus, S., Eagle, S., Fuh, J., Meeker, J.D., Blum, A. and Webster, T.F. (2009) Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7490–7495.
- Starr, J., Graham, S., Stout, D. II, Andrews, K. and Nishioka, M. (2008) Pyrethroid pesticides and their metabolites in vacuum cleaner dust collected from homes and day-care centers, *Environ. Res.*, **108**, 271–279.
- Van den Eede, N., Dirtu, A.C., Ali, N., Neels, H. and Covaci, A. (2012) Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame

- retardants in indoor dust, *Talanta*, **89**, 292–300.
- Watkins, D.J., McClean, M.D., Fraser, A.J., Weinberg, J., Stapleton, H.M., Sjödin, A. and Webster, T.F. (2011) Exposure to PBDEs in the office environment, evaluating the relationships between dust, handwipes, and serum, *Environ. Health Perspect.*, **119**, 1247–1252.
- Weschler, C.J. and Nazaroff, W.W. (2008) Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmos. Environ.*, **42**, 9018–9040.
- Weschler, C.J. and Nazaroff, W.W. (2010) SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors, *Atmos. Environ.*, **44**, 3609–3620.
- Xu, Y., Cohen Hubal, E.A., Clausen, P.A. and Little, J.C. (2009) Predicting residential exposure to phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring: a mechanistic analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2374–2380.
- Yamasaki, H., Kuwata, K. and Miyamoto, H. (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189–194.

Supporting Information for:

TITLE: MEASUREMENTS OF SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SETTLED DUST: INFLUENCE OF STORAGE TEMPERATURE AND DURATION

AUTHORS: Olivier Blanchard^{a,b*}, Fabien Mercier^{a,b}, Olivier Ramalho^c, Corinne Mandin^{c,b}, Barbara Le Bot^{a,b} and Philippe Glorennec^{a,b}

^aEHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

^bINSERM U1085, IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

^cUniversity of Paris-Est \ Scientific and Technical building center (CSTB), Marne la Vallée, France

Contents:

Table 1: Storage tests on composite dust at -18°C in an amber glass vial

Table 2: Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene zip-bag

Table 3: Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene zip-bag

Table 4: Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene zip-bag

Table 5: Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene garbage bag

Table 6: Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene garbage bag

Table 7: Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene garbage bag

Table 8: Storage tests on composite dust in polyethylene zip-bag and exposed to daylight

Table 9: Storage tests on dust wipe samples at 5°C in an amber glass vial

Table 10: Storage tests on dust wipe samples at 20°C in an amber glass vial

Table 11: Storage tests on dust wipe samples at 35°C in an amber glass vial

Table 12: Storage tests on dust wipe samples at -18°C in an amber glass vial

Table 1: Storage tests on composite dust at -18°C in an amber glass vial

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	1 month		3 months		6 months		12 months		36 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates												
DEP	10	5941	6179	+4	5621	-5	5981	+1	NA ^d	NA	NA	NA
DiBP	8	13837	13269	-4	13812	+0	14293	+3	12622	-9	14861	+7
DBP	8	67474	60956	-10	65110	-4	64862	-4	70620	+5	62625	-7
BBP	14	71713	71081	-1	72185	+1	72853	+2	80633	+12	69165	-4
DiNP	8	161941	157145	-3	151881	-6	153920	-5	152146	-6	133963	-17
DEHP	9	469040	423314	-10	418813	-11	439240	-6	456578	-3	440036	-6
PCBs												
PCB 52	14	32	38	+18	33	+2	30	-8	33	+2	41	+26
PCB 101	14	60	66	+8	71	+17	60	-1	80	+32	86	+41
PCB 118	15	46	43	-8	49	+5	36	-23	59	+28	67	+45
PCB 153	13	51	56	+9	52	+3	43	-16	62	+22	70	+37
PCB 138	14	57	55	-4	64	+11	48	-16	63	+9	77	+34
PCB 180	13	21	24	+12	21	-1	22	+3	23	+5	28	+32
PBDEs												
BDE 99	12	471	452	-4	483	+2	456	-3	526	+12	627	+33
BDE 100	18	81	90	+12	102	+27	92	+13	81	+0	112	+38
Polycyclic musks												
Galaxolide	12	1365	1531	12	1439	+5	1502	+10	1380	+1	1787	+31
Tonalide	12	1101	1297	+18	1200	+9	1322	+20	1220	+11	1311	+19
Pesticides												
Tributyl phosphate	11	247	210	-15	266	+8	272	+10	251	+2	233	-6
Heptachlor	19	58	66	+12	64	+9	65	+10	68	+17	78	+33
Aldrin	14	437	442	+1	441	+1	411	-6	407	-7	545	+25
Diazinon	14	249	247	-1	235	-6	237	-5	253	+1	264	+6
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	40	-12	46	+1	47	3	51	+12	53	+16
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	694	-2	801	+13	767	+8	694	-2	760	+7
Chlorpyrifos	24	166	149	-10	137	-18	122	-27	174	+5	223	+35
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	188	+9	174	+1	156	-10	227	+32	244	+41
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	97	13	103	+19	80	-7	120	+39	124	+44
Tetramethrin	13	222	142	-36	242	+9	180	-19	230	+4	307	+38
4,4'-DDE	16	113	104	-8	119	+6	104	-8	123	+9	161	+43
Dieldrin	18	198	167	-15	211	+7	190	-4	212	+7	300	+52
4,4'-DDT	19	161	132	-18	163	+1	138	-14	191	+19	253	+57
Permethrin	10	5969	5643	-5	5772	-3	5575	-7	5882	-1	5737	-4
Cypermethrin	11	2752	2440	-11	2311	-16	2529	-8	2297	-17	2100	-24
Cyfluthrin	11	2400	2092	-13	2072	-14	2314	-4	2053	-14	2165	-10
PAHs												
Phenanthrene	16	1089	1075	-1	1128	+4	985	-10	1089	+0	1318	+21
Fluoranthene	12	2057	1838	-11	2350	+14	2042	-1	2336	+14	2622	+27
Pyrene	13	1642	1320	-20	1729	+5	1626	-1	1849	+13	2268	+38
Benzo[a]pyrene	9	542	483	-11	547	+1	485	-11	730	+35	519	-4

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

^d NA: Not Available

Table 2: Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene zip-bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		3 months		6 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates												
DEP	10	5941	5380	-9	5192	-13	5834	-2	4637	-22	3201	-46
DiBP	8	13837	14144	+2	14378	+4	13616	-2	12492	-10	12674	-8
DBP	8	67474	78008	+16	62421	-7	59617	-12	57862	-14	51112	-24
BBP	14	71713	88281	+23	66123	-8	71528	0	68720	-4	65856	-8
DiNP	8	161941	174220	+8	155134	-4	161645	0	146452	-10	136300	-16
DEHP	9	469040	536215	+14	437117	-7	426394	-9	396260	-16	378853	-19
PCBs												
PCB 52	14	32	34	+4	31	-4	36	+11	27	-16	22	-31
PCB 101	14	60	66	+10	66	+10	68	+12	55	-9	49	-20
PCB 118	15	46	49	+7	49	+6	48	+4	44	-4	30	-36
PCB 153	13	51	59	+15	56	+10	56	+10	40	-22	36	-30
PCB 138	14	57	60	+4	56	-2	58	+2	46	-19	39	-33
PCB 180	13	21	28	+32	22	+4	27	+27	18	-17	18	-18
PBDEs												
BDE 99	12	471	486	+3	468	-1	477	+1	423	-10	372	-21
BDE 100	18	81	84	+3	88	+8	89	+11	92	+14	81	+1
Polycyclic musks												
Galaxolide	12	1365	1353	-1	1253	-8	1383	+1	1091	-20	866	-37
Tonalide	12	1101	1179	+7	1059	-4	1159	+5	933	-15	727	-34
Pesticides												
Tributyl phosphate	11	247	247	+0	248	0	206	-17	225	-9	203	-18
Heptachlor	19	58	57	-2	54	-8	57	-3	44	-25	30	-49
Aldrin	14	437	398	-9	403	-8	351	-20	255	-42	151	-66
Diazinon	14	249	267	+7	254	+2	233	-7	180	-28	141	-44
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	42	-7	43	-6	34	-25	30	-33	19	-57
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	730	+3	727	+3	632	-11	576	-19	417	-41
Chlorpyrifos	24	166	177	+7	186	+12	163	-2	138	-17	156	-6
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	200	+16	190	+10	199	+15	146	-15	119	-31
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	102	+18	96	+12	102	+19	81	-6	60	-30
Tetramethrin	13	222	176	-20	197	-11	162	-27	213	-4	159	-28
4,4'-DDE	16	113	108	-4	105	-6	103	-8	99	-12	71	-37
Dieldrin	18	198	202	+2	209	+6	180	-9	182	-8	139	-30
4,4'-DDT	19	161	164	+2	133	-17	159	-2	153	-5	98	-39
Permethrin	10	5969	5908	-1	5531	-7	5515	-8	5554	-7	5021	-16
Cypermethrin	11	2752	2633	-4	2683	-3	2324	-16	2409	-12	2436	-11
Cyfluthrin	11	2400	2305	-4	1703	-29	2226	-7	2200	-8	2129	-11
PAHs												
Phenanthrene	16	1089	1086	+0	1022	-6	949	-13	776	-29	510	-53
Fluoranthene	12	2057	1790	-13	1905	-7	1755	-15	1898	-8	1207	-41
Pyrene	13	1642	1454	-11	1642	+0	1307	-20	1402	-15	903	-45
Benzo[a]pyrene	9	542	517	-5	510	-6	483	-11	516	-5	409	-25

^a RSD: Relative Standard Deviation in %^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 3: Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene zip-bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		2 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates										
DEP	10	5941	5637	-5	5682	-4	5687	-4	6234	+5
DiBP	8	13837	15144	+9	13909	+1	12119	-12	13340	-4
DBP	8	67474	72045	+7	65345	-3	65647	-3	64223	-5
BBP	14	71713	85554	+19	77330	+8	73769	+3	81603	+14
DiNP	8	161941	184199	+14	171736	+6	180053	+11	165722	+2
DEHP	9	469040	507374	+8	484961	+3	523690	+12	469366	0
PCBs										
PCB 52	14	32	36	+10	34	+4	24	-27	31	-4
PCB 101	14	60	66	+9	76	+26	47	-23	69	+14
PCB 118	15	46	50	+9	55	+20	38	-18	45	-2
PCB 153	13	51	54	+6	65	+27	42	-17	53	+4
PCB 138	14	57	56	-3	66	+14	55	-4	55	-3
PCB 180	13	21	25	+17	26	+21	24	+11	24	+12
PBDEs										
BDE 99	12	471	578	+23	537	+14	464	-2	497	+5
BDE 100	18	81	95	+17	93	+15	77	-5	93	+16
Polycyclic musks										
Galaxolide	12	1365	1554	+14	1423	+4	995	-27	1191	-13
Tonalide	12	1101	1412	+28	1305	+19	860	-22	1076	-2
Pesticides										
Tributyl phosphate	11	247	284	+15	274	+11	242	-2	236	-5
Heptachlor	19	58	78	+33	69	+17	43	-27	59	0
Aldrin	14	437	455	+4	394	-10	264	-40	287	-34
Diazinon	14	249	291	+16	233	-7	184	-26	210	-16
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	43	-5	38	-17	33	-28	31	-32
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	777	+10	740	+4	545	-23	637	-10
Chlorpyrifos	24	166	213	+28	238	+43	105	-37	222	+34
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	176	+2	204	+18	132	-23	176	+2
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	99	+15	113	+32	72	-16	94	+9
Tetramethrin	13	222	274	+24	264	+19	269	+21	262	+18
4,4'-DDE	16	113	109	-3	129	+15	93	-17	107	-5
Dieldrin	18	198	214	+8	225	+14	183	-7	200	+1
4,4'-DDT	19	161	209	+29	273	+69	213	+32	256	+59
Permethrin	10	5969	6646	+11	6078	+2	6914	+16	6051	+1
Cypermethrin	11	2752	3568	+30	3122	+13	3137	+14	3114	+13
Cyfluthrin	11	2400	3057	+27	2809	+17	2878	+20	2694	+12
PAHs										
Phenanthrene	16	1089	1062	-2	907	-17	839	-23	846	-22
Fluoranthene	12	2057	2260	+10	2265	+10	1758	-15	1912	-7
Pyrene	13	1642	1754	+7	1753	+7	1466	-11	1458	-11
Benzo[a]pyrene	9	542	596	+10	558	+3	585	+8	621	+14

^a RSD: Relative Standard Deviation in %^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 4: Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene zip-bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		2 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates										
DEP	10	5941	4621	-22	4667	-21	4704	-21	4581	-23
DiBP	8	13837	12584	-9	11302	-18	8954	-35	9492	-31
DBP	8	67474	69086	+2	52659	-22	44896	-33	39996	-41
BBP	14	71713	86829	+21	72394	+1	64602	-10	66451	-7
DiNP	8	161941	185934	+15	160883	-1	158247	-2	138392	-15
DEHP	9	469040	512905	+9	439224	-6	437762	-7	371716	-21
PCBs										
PCB 52	14	32	28	-13	25	-24	16	-52	19	-42
PCB 101	14	60	61	+2	67	11	31	-49	40	-34
PCB 118	15	46	46	-1	54	+18	23	-51	30	-35
PCB 153	13	51	52	+2	57	+11	28	-44	35	-32
PCB 138	14	57	53	-7	60	+5	38	-35	34	-40
PCB 180	13	21	24	+12	23	+6	16	-25	18	-18
PBDEs										
BDE 99	12	471	578	+23	562	+19	362	-23	410	-13
BDE 100	18	81	94	+16	91	+12	81	+1	61	-24
Polycyclic musks										
Galaxolide	12	1365	1193	-13	1024	-25	682	-50	839	-39
Tonalide	12	1101	1068	-3	923	-16	563	-49	729	-34
Pesticides										
Tributyl phosphate	11	247	243	-2	235	-5	210	-15	209	-16
Heptachlor	19	58	55	-5	42	-28	22	-62	35	-41
Aldrin	14	437	300	-31	210	-52	122	-72	136	-69
Diazinon	14	249	219	-12	159	-36	111	-55	134	-46
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	28	-38	21	-54	16	-66	17	-63
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	591	-17	467	-34	324	-54	348	-51
Chlorpyrifos	24	166	208	+25	227	+37	123	-26	147	-12
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	155	-11	167	-4	75	-56	105	-39
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	84	-2	89	+4	50	-42	48	-44
Tetramethrin	13	222	258	+16	265	+20	242	+9	219	-1
4,4'-DDE	16	113	101	-10	106	-6	59	-48	59	-47
Dieldrin	18	198	180	-9	177	-11	120	-39	110	-44
4,4'-DDT	19	161	149	-8	234	+45	153	-5	152	-6
Permethrin	10	5969	6619	+11	5614	-6	6163	+3	5133	-14
Cypermethrin	11	2752	3144	+14	3062	+11	3001	+9	2921	+6
Cyfluthrin	11	2400	2996	+25	2689	+12	2572	+7	2298	-4
PAHs										
Phenanthrene	16	1089	811	-25	622	-43	551	-49	609	-44
Fluoranthene	12	2057	1954	-5	1858	-10	1066	-48	1048	-49
Pyrene	13	1642	1526	-7	1450	-12	879	-46	786	-52
Benzo[a]pyrene	9	542	564	+4	558	+3	500	-8	483	-11

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 5: Storage tests on composite dust at 5°C in polyethylene garbage bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		3 months		6 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates												
DEP	10	5941	5415	-9	5341	-10	5812	-2	4339	-27	4316	-27
DiBP	8	13837	14056	+2	14096	+2	12292	-11	11558	-16	11107	-20
DBP	8	67474	72318	+7	68458	+1	59172	-12	59036	-13	52938	-22
BBP	14	71713	82811	+15	72633	+1	74659	+4	62082	-13	66930	-7
DiNP	8	161941	166558	+3	168371	+4	168814	+4	146054	-10	146897	-9
DEHP	9	469040	517591	+10	495557	+6	446472	-5	427131	-9	405710	-14
PCBs												
PCB 52	14	32	33	+1	33	+1	34	+5	22	-31	21	-35
PCB 101	14	60	63	+4	69	+13	69	+14	45	-25	46	-24
PCB 118	15	46	50	+8	56	+22	49	+6	33	-29	32	-31
PCB 153	13	51	56	+10	62	+21	59	+15	43	-16	37	-29
PCB 138	14	57	56	-2	62	+8	62	+8	48	-16	42	-26
PCB 180	13	21	26	+22	25	+15	28	+31	18	-17	19	-12
PBDEs												
BDE 99	12	471	504	+7	454	-4	507	+7	398	-16	385	-18
BDE 100	18	81	88	+9	96	19	80	-1	73	-10	80	-2
Polycyclic musks												
Galaxolide	12	1365	1411	+3	1331	-2	1387	+2	988	-28	1053	-23
Tonalide	12	1101	1192	+8	1130	+3	1175	+7	795	-28	938	-15
Pesticides												
Tributyl phosphate	11	247	243	-2	217	-12	205	-17	213	-14	237	-4
Heptachlor	19	58	55	-6	56	-4	56	-5	37	-36	37	-37
Aldrin	14	437	409	-6	455	+4	366	-16	244	-44	238	-45
Diazinon	14	249	276	+10	263	+5	227	-9	171	-32	172	-31
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	43	-5	40	-11	33	-27	25	-46	24	-48
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	734	+4	760	+7	599	-15	454	-36	478	-33
Chlorpyrifos	24	166	184	+11	184	+11	192	+16	166	0	142	-15
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	213	+23	207	+20	209	+21	109	-37	114	-34
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	105	+22	100	+17	97	+13	63	-27	65	-25
Tetramethrin	13	222	189	-15	209	-6	163	-27	228	+3	160	-28
4,4'-DDE	16	113	114	+2	113	0	106	-5	86	-23	76	-32
Dieldrin	18	198	212	+7	232	+17	202	+2	158	-20	146	-26
4,4'-DDT	19	161	168	+4	130	-19	163	+1	182	+13	84	-48
Permethrin	10	5969	5958	0	6392	+7	5957	0	5564	-7	5210	-13
Cypermethrin	11	2752	2438	-11	2854	+4	2641	-4	2892	+5	2536	-8
Cyfluthrin	11	2400	2299	-4	2128	-11	2466	+3	2341	-2	2227	-7
PAHs												
Phenanthrene	16	1089	1115	+2	1044	-4	905	-17	756	-31	716	-34
Fluoranthene	12	2057	1938	-6	2097	+2	1879	-9	1749	-15	1336	-35
Pyrene	13	1642	1570	-4	1956	+19	1543	-6	1433	-13	1008	-39
Benzo[a]pyrene	9	542	521	-4	512	-6	520	-4	514	-5	403	-26

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 6: Storage tests on composite dust at 20°C in polyethylene garbage bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		2 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates										
DEP	10	5941	5893	-1	5929	0	5672	-5	5019	-16
DiBP	8	13837	11750	-15	10674	-23	10568	-24	9915	-28
DBP	8	67474	68096	+1	71286	+6	62449	-7	62318	-8
BBP	14	71713	77915	+9	88089	+23	75465	+5	71902	0
DiNP	8	161941	165693	+2	185564	+15	163652	+1	151846	-6
DEHP	9	469040	467676	0	502840	+7	502032	+7	424612	-9
PCBs										
PCB 52	14	32	35	+7	32	-1	29	-11	23	-28
PCB 101	14	60	71	+18	58	-4	69	+15	49	-19
PCB 118	15	46	49	+7	39	-15	49	+7	27	-42
PCB 153	13	51	61	+20	46	-9	59	+14	33	-35
PCB 138	14	57	55	-4	54	-7	64	+12	34	-41
PCB 180	13	21	24	+14	15	-28	25	+17	15	-31
PBDEs										
BDE 99	12	471	504	+7	435	-8	485	+3	381	-19
BDE 100	18	81	91	+12	92	+14	76	-6	57	-30
Polycyclic musks										
Galaxolide	12	1365	1475	+8	1471	+8	1146	-16	1116	-18
Tonalide	12	1101	1338	+22	1326	+20	1018	-8	1001	-9
Pesticides										
Tributyl phosphate	11	247	260	+5	301	+22	282	+14	232	-6
Heptachlor	19	58	81	+38	71	+22	42	-28	43	-27
Aldrin	14	437	426	-3	404	-7	320	-27	270	-38
Diazinon	14	249	251	+1	251	0	171	-31	197	-21
Alpha-HCH	10	46	45	-1	42	-7	31	-31	28	-38
Gamma-HCH	14	709	770	+9	742	+5	547	-23	560	-21
Chlorpyrifos	24	166	223	+34	173	+4	151	-9	140	-16
Trans-chlordane	21	173	189	+9	149	-14	168	-3	126	-27
Cis-chlordane	19	86	99	+15	93	+8	87	+1	62	-28
Tetramethrin	13	222	243	+10	192	-13	247	+12	131	-41
4,4'-DDE	16	113	102	-9	84	-26	109	-3	65	-42
Dieldrin	18	198	226	+14	181	-9	211	+7	138	-30
4,4'-DDT	19	161	204	+26	183	+14	159	-1	110	-32
Permethrin	10	5969	5856	-2	6518	+9	6286	+5	5206	-13
Cypermethrin	11	2752	2581	-6	3355	+22	2693	-2	2563	-7
Cyfluthrin	11	2400	2595	+8	2884	+20	2447	+2	2287	-5
PAHs										
Phenanthrene	16	1089	1044	-4	1008	-7	900	-17	802	-26
Fluoranthene	12	2057	1981	-4	1692	-18	2263	+10	1271	-38
Pyrene	13	1642	1496	-9	1252	-24	1768	+8	868	-47
Benzo[a]pyrene	9	542	600	+11	495	-9	525	-3	490	-10

^a RSD: Relative Standard Deviation in %^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 7: Storage tests on composite dust at 35°C in polyethylene garbage bag

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		2 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates										
DEP	10	5941	4827	-19	4563	-23	4713	-21	4095	-31
DiBP	8	13837	11750	-15	10674	-23	10568	-24	9915	-28
DBP	8	67474	62596	-7	55062	-18	53919	-20	48248	-28
BBP	14	71713	76522	+7	78447	+9	74723	+4	63913	-11
DiNP	8	161941	164084	+1	171008	+6	168969	+4	145525	-10
DEHP	9	469040	459820	-2	458650	-2	514348	+10	398459	-15
PCBs										
PCB 52	14	32	28	-14	25	-21	23	-28	17	-47
PCB 101	14	60	56	-7	46	-24	55	-8	36	-41
PCB 118	15	46	44	-5	31	-32	44	-6	23	-51
PCB 153	13	51	55	+7	40	-23	47	-8	25	-50
PCB 138	14	57	46	-19	45	-21	57	-1	31	-46
PCB 180	13	21	22	+3	18	-16	22	+4	11	-49
PBDEs										
BDE 99	12	471	481	+2	420	-11	475	+1	365	-23
BDE 100	18	81	68	-16	72	-10	77	-4	55	-32
Polycyclic musks										
Galaxolide	12	1365	1280	-6	1182	-13	1005	-26	952	-30
Tonalide	12	1101	1126	+2	1026	-7	895	-19	831	-25
Pesticides										
Tributyl phosphate	11	247	220	-11	200	-19	217	-12	185	-25
Heptachlor	19	58	60	+3	52	-11	34	-42	34	-42
Aldrin	14	437	339	-22	264	-40	268	-39	211	-52
Diazinon	14	249	212	-15	163	-35	110	-56	123	-51
<i>Alpha</i> -HCH	10	46	29	-37	24	-47	17	-63	14	-70
<i>Gamma</i> -HCH	14	709	580	-18	468	-34	347	-51	304	-57
Chlorpyrifos	24	166	194	+17	194	+17	114	-31	102	-39
<i>Trans</i> -chlordane	21	173	169	-2	132	-24	141	-19	91	-47
<i>Cis</i> -chlordane	19	86	93	+9	69	-20	77	-11	48	-44
Tetramethrin	13	222	223	+1	184	-17	249	+12	117	-47
4,4'-DDE	16	113	93	-17	73	-35	99	-12	55	-51
Dieldrin	18	198	215	+9	159	-20	172	-13	96	-52
4,4'-DDT	19	161	159	-1	146	-9	134	-17	77	-52
Permethrin	10	5969	5896	-1	6040	+1	6445	+8	5233	-12
Cypermethrin	11	2752	2480	-10	3226	17	2795	+2	2625	-5
Cyfluthrin	11	2400	2592	+8	2559	+7	2596	+8	2185	-9
PAHs										
Phenanthrene	16	1089	869	-20	786	-28	785	-28	715	-34
Fluoranthene	12	2057	1708	-17	1371	-33	2070	+1	958	-53
Pyrene	13	1642	1321	-20	1055	-36	1619	-1	692	-58
Benzo[a]pyrene	9	542	545	+1	505	-7	490	-10	436	-20

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 8: Storage tests on composite dust in polyethylene zip-bag and exposed to daylight

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	7 days		15 days		1 month		2 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates										
DEP	10	5941	5626	-5	5466	-8	5006	-16	NA ^d	NA
DiBP	8	13837	14031	+1	14333	+4	10925	-21	NA	NA
DBP	8	67474	72216	+7	64134	-5	59680	-12	57978	-14
BBP	14	71713	89403	+25	75976	+6	67310	-6	76917	7
DiNP	8	161941	191630	+18	165598	+2	166372	+3	159281	-2
DEHP	9	469040	525730	+12	462825	-1	483098	+3	444785	-5
PCBs										
PCB 52	14	32	32	-1	31	-3	20	-39	26	-19
PCB 101	14	60	63	+4	74	+22	36	-41	55	-8
PCB 118	15	46	47	+2	59	+28	28	-40	44	-6
PCB 153	13	51	54	+5	65	+26	32	-38	51	0
PCB 138	14	57	54	-6	68	+17	39	-32	47	-18
PCB 180	13	21	25	+15	25	+17	19	-10	23	8
PBDEs										
BDE 99	12	471	552	+17	561	+19	419	-11	493	5
BDE 100	18	81	86	+7	90	+12	74	-9	88	9
Polycyclic musks										
Galaxolide	12	1365	1419	+4	1343	-2	816	-40	1043	-24
Tonalide	12	1101	1245	+13	1198	+9	719	-35	933	-15
Pesticides										
Tributyl phosphate	11	247	272	+10	309	+25	229	-7	NA	NA
Heptachlor	19	58	64	+9	65	+12	29	-51	50	-14
Aldrin	14	437	392	-10	359	-18	190	-57	233	-47
Diazinon	14	249	265	+6	227	-9	162	-35	201	-19
Alpha-HCH	10	46	41	-10	35	-24	26	-43	29	-36
Gamma-HCH	14	709	728	+3	665	-6	484	-32	581	-18
Chlorpyrifos	24	166	182	+10	184	+11	144	-13	176	6
Trans-chlordane	21	173	159	-8	187	+8	87	-50	156	-10
Cis-chlordane	19	86	87	+1	108	+26	57	-34	86	0
Tetramethrin	13	222	249	+12	276	+24	245	+11	220	-1
4,4'-DDE	16	113	98	-13	123	+10	80	-29	90	-20
Dieldrin	18	198	172	-13	222	+12	142	-28	190	-4
4,4'-DDT	19	161	149	-7	309	+92	158	-2	192	19
Permethrin	10	5969	6642	+11	5810	-3	6321	+6	5481	-8
Cypermethrin	11	2752	3291	+20	2853	+4	2905	+6	3005	9
Cyfluthrin	11	2400	3082	+28	2722	+13	2624	+9	2601	8
PAHs										
Phenanthrene	16	1089	973	-11	815	-25	684	-37	731	-33
Fluoranthene	12	2057	2068	+1	2238	+9	1476	-28	1691	-18
Pyrene	13	1642	1627	-1	1722	+5	1184	-28	1313	-20
Benzo[a]pyrene	9	542	524	-3	561	+3	538	-1	570	5

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

^d NA: Not Available

Table 9: Storage tests on dust wipe samples at 5°C in an amber glass vial

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	1 day		15 days	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates						
DEP	19	5635	7290	29	3866	-31
DiBP	22	14543	14582	0	8781	-40
DBP	19	49983	66632	33	40776	-18
PCBs						
PCB 52	14	23	36	61	19	-16
PCB 101	19	57	78	38	39	-31
PCB 118	20	39	61	57	27	-31
PCB 153	18	46	58	25	31	-33
PCB 138	13	51	64	25	29	-44
PBDEs						
BDE 99	26	405	493	22	335	-17
BDE 100	23	57	85	51	44	-23
Polycyclic musks						
Galaxolide	17	1592	1786	12	1024	-36
Tonalide	19	1332	1602	20	946	-29
Pesticides						
Tributyl phosphate	19	349	NA ^d	NA	173	-51
Heptachlor	19	64	69	7	57	-11
Aldrin	20	442	483	9	258	-42
Diazinon	19	275	271	-1	176	-36
<i>Alpha</i> -HCH	20	37	48	30	29	-23
<i>Gamma</i> -HCH	20	880	829	-6	505	-43
Chlorpyrifos	26	231	228	-1	141	-39
<i>Trans</i> -chlordane	19	167	210	26	106	-37
<i>Cis</i> -chlordane	21	86	105	22	56	-35
Tetramethrin	27	278	240	-14	170	-39
4,4'-DDE	20	104	134	29	67	-35
Dieldrin	20	240	267	11	144	-40
Permethrin	20	4537	5279	16	3285	-28
Cypermethrin	23	2826	2755	-3	2041	-28
Cyfluthrin	18	2316	2142	-7	1636	-29
PAHs						
Phenanthrene	18	1168	1229	5	732	-37
Fluoranthene	18	2107	2364	12	1421	-33
Pyrene	20	1746	1791	3	1083	-38
Benzo[a]pyrene	30	568	546	-4	411	-28

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

^d NA: Not Available

Table 10: Storage tests on dust wipe samples at 20°C in an amber glass vial

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	1 day		15 days	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates						
DEP	19	5635	5994	6	5808	3
DiBP	22	14543	11924	-18	10755	-26
DBP	19	49983	55000	10	48128	-4
PCBs						
PCB 52	14	23	32	41	21	-9
PCB 101	19	57	66	16	51	-11
PCB 118	20	39	48	22	33	-16
PCB 153	18	46	56	22	37	-20
PCB 138	13	40	54	37	35	-12
PBDEs						
BDE 99	26	405	439	8	370	-9
BDE 100	23	61	83	37	64	5
Polycyclic musks						
Galaxolide	17	1592	1452	-9	1268	-20
Tonalide	19	1332	1337	0	1149	-14
Pesticides						
Tributyl phosphate	19	349	404	16	227	-35
Heptachlor	19	64	63	-2	68	5
Aldrin	20	442	403	-9	350	-21
Diazinon	19	275	232	-16	209	-24
<i>Alpha</i> -HCH	20	37	42	12	35	-6
<i>Gamma</i> -HCH	20	880	685	-22	636	-28
Chlorpyrifos	26	231	168	-27	208	-10
<i>Trans</i> -chlordane	19	167	164	-1	168	1
<i>Cis</i> -chlordane	21	86	96	11	44	-49
Tetramethrin	27	278	203	-27	198	-29
4,4'-DDE	20	104	104	0	77	-26
Dieldrin	20	240	215	-10	185	-23
Permethrin	20	4537	4627	2	3773	-17
Cypermethrin	23	2826	2356	-17	2313	-18
Cyfluthrin	18	2316	1844	-20	1869	-19
PAHs						
Phenanthrene	18	1168	994	-15	952	-18
Fluoranthene	18	2107	1901	-10	1717	-19
Pyrene	20	1746	1463	-16	1299	-26
Benzo[a]pyrene	30	568	460	-19	463	-19

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 11: Storage tests on dust wipe samples at 35°C in an amber glass vial

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	1 day		15 days	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates						
DEP	19	5635	5650	0	6678	18
DiBP	22	14543	11561	-21	13265	-9
DBP	19	49983	52772	6	60202	20
PCBs						
PCB 52	14	23	30	31	26	17
PCB 101	19	57	60	5	58	2
PCB 118	20	39	55	41	40	3
PCB 153	18	46	52	12	44	-4
PCB 138	13	40	51	29	46	15
PBDEs						
BDE 99	26	405	435	7	520	28
BDE 100	23	61	75	23	74	22
Polycyclic musks						
Galaxolide	17	1592	1427	-10	1579	-1
Tonalide	19	1332	1292	-3	1469	10
Pesticides						
Tributyl phosphate	19	349	325	-7	292	-16
Heptachlor	19	64	56	-13	95	47
Aldrin	20	442	381	-14	417	-6
Diazinon	19	275	217	-21	247	-10
<i>Alpha</i> -HCH	20	37	39	6	43	15
<i>Gamma</i> -HCH	20	880	645	-27	781	-11
Chlorpyrifos	26	231	182	-21	204	-11
<i>Trans</i> -chlordane	19	167	166	-1	182	9
<i>Cis</i> -chlordane	21	86	92	6	95	10
Tetramethrin	27	278	200	-28	221	-20
4,4'-DDE	20	104	105	0	100	-4
Dieldrin	20	240	229	-5	213	-11
Permethrin	20	4537	4570	1	4743	5
Cypermethrin	23	2826	2278	-19	2876	2
Cyfluthrin	18	2316	1853	-20	2349	1
PAHs						
Phenanthrene	18	1168	971	-17	1167	0
Fluoranthene	18	2107	1899	-10	2105	0
Pyrene	20	1746	1482	-15	1546	-11
Benzo[a]pyrene	30	568	433	-24	556	-2

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Table 12: Storage tests on dust wipe samples at -18°C in an amber glass vial

Compounds	RSD ^a (%)	T ₀	1 month		3 months		6 months	
		C ^b (ng/g)	C (ng/g)	ΔC ^c (%)	C (ng/g)	ΔC (%)	C (ng/g)	ΔC (%)
Phthalates								
DEP	19	8832	7978	-10	6793	-23	5117	-42
DiBP	22	17602	14281	-19	14571	-17	11977	-32
DBP	19	57098	49368	-14	47765	-16	46328	-19
PCBs								
PCB 52	14	42	44	6	39	-6	25	-41
PCB 101	19	78	65	-16	55	-29	55	-30
PCB 118	20	28	28	4	41	51	39	42
PCB 153	18	40	34	-15	29	-26	40	0
PCB 138	13	56	47	-15	43	-23	40	-29
PBDEs								
BDE 99	26	610	483	-21	393	-36	377	-38
BDE 100	23	51	77	53	60	19	71	40
Polycyclic musks								
Galaxolide	17	1834	1641	-11	1618	-12	1186	-35
Tonalide	19	1593	1325	-17	1333	-16	1099	-31
Pesticides								
Tributyl phosphate	19	383	357	-7	333	-13	221	-42
Heptachlor	19	65	60	-7	51	-22	89	36
Aldrin	20	652	499	-23	460	-29	360	-45
Diazinon	19	315	366	16	320	2	285	-10
<i>Alpha</i> -HCH	20	58	63	8	54	-8	46	-22
<i>Gamma</i> -HCH	20	1029	866	-16	871	-15	789	-23
Chlorpyrifos	26	307	279	-9	236	-23	233	-24
<i>Trans</i> -chlordane	19	166	152	-8	117	-30	132	-21
<i>Cis</i> -chlordane	21	139	132	-5	85	-39	82	-41
Tetramethrin	27	409	382	-7	378	-8	296	-28
4,4'-DDE	20	116	86	-26	81	-30	76	-34
Dieldrin	20	227	187	-17	161	-29	214	-6
Permethrin	20	5808	7885	36	7231	25	3857	-34
Cypermethrin	23	3661	4581	25	4288	17	2287	-38
Cyfluthrin	18	2958	3370	14	3113	5	2002	-32
PAHs								
Phenanthrene	18	1439	1420	-1	1328	-8	914	-36
Fluoranthene	18	2423	2393	-1	2197	-9	1688	-30
Pyrene	20	1834	1761	-4	1591	-13	1455	-21
Benzo[a]pyrene	30	795	713	-10	659	-17	705	-11

^a RSD: Relative Standard Deviation in %

^b C: Concentration in ng/g (mean of three replicates)

^c ΔC: Difference in % between concentrations of composite dust at T₀ (before storage) and dust measured at storage duration

Chapitre 3 : Mesure des COSVs dans l'air (phases gazeuse et particulaire) et dans les poussières sédimentées dans 30 logements français

3.1 Introduction

Les COSVs comprennent un grand nombre de composés chimiques utilisés comme substances actives ou additifs dans les matériaux de construction ainsi que dans de nombreux produits de consommation. Omniprésents dans les environnements intérieurs, les COSVs ont la propriété de se répartir entre la phase gazeuse et les surfaces intérieures, y compris les particules en suspension, les poussières sédimentées et même sur les surfaces des occupants (Weschler and Nazaroff 2012; Weschler and Nazaroff 2010; Xu and Little 2005). Les niveaux de contamination demeurent cependant méconnus, notamment en France, où seules de rares études ont été réalisées dans quelques logements et sur quelques composés (Bouvier et al. 2006).

L'objectif de cette étude est de documenter les concentrations en COSVs (phtalates, PBDEs, bisphénols, PCBs et pesticides) dans l'air (phases gazeuse et particulaire) et dans les poussières sédimentées dans 30 logements français.

3.2 Méthodes

Sélection des composés et des logements

57 COSVs ont été sélectionnés : 8 phtalates, 9 PBDEs, 3 bisphénols, 11 PCBs, 16 pesticides, 7 HAPs, 2 muscs synthétiques et 1 composé organophosphoré selon une méthode de hiérarchisation basée sur la toxicité des composés et les concentrations intérieures rapportées dans différentes études (Bonvallot et al. 2010). Trente logements ont été sélectionnés en Bretagne au sein de la cohorte PELAGIE² (Petit et al. 2012). Les logements étaient composés de 27 maisons individuelles et 3 appartements situés en zones urbaines ou suburbaines (n = 12) et rurales (n = 18). Par ailleurs, un questionnaire a été rempli par la famille au cours de la semaine d'échantillonnage, décrivant les activités domestiques, les

² La cohorte Pélagie a été mise en place spécifiquement pour l'étude des conséquences des expositions environnementales prénatales sur la grossesse et le développement de l'enfant. Elle fait partie du réseau de cohortes européennes (www.birthcohort.net) mobilisable pour répondre aux préoccupations sur la vulnérabilité particulière du développement intra-utérin et ses conséquences à long terme.

ouvertures des fenêtres. L'élaboration et l'exploitation des questionnaires d'enquête visaient d'une part à décrire les logements étudiés et d'autre part à fournir des éléments d'accompagnement des mesures effectuées (interprétation d'éventuelles valeurs très élevées en ayant un minimum d'informations sur les activités ayant eu lieu dans le logement pendant la semaine de prélèvement). Ces questionnaires n'avaient pas comme objectif une recherche des déterminants des différentes substances mesurées, laquelle nécessite une stratégie d'enquête spécifique et un échantillon largement plus important de logements.

Echantillonnage des poussières sédimentées

Les poussières sédimentées ont été recueillies à l'aide d'un aspirateur modifié. La tête d'aspiration a été recouverte d'une feuille d'aluminium afin d'éviter tout contact avec les composants en plastique et limiter ainsi une contamination potentielle, en particulier pour les phtalates. Les poussières ont été collectées dans une cartouche d'extraction en cellulose intercalée entre la tête de prélèvement et le tube d'aspiration. Les prélèvements ont été réalisés dans le salon ou la pièce de vie principale et étendus aux pièces adjacentes telles que le couloir et la chambre lorsque la quantité de poussières était jugée insuffisante. Après le prélèvement, les échantillons ont été placés dans des bocaux en verre pré-nettoyés et transportés au laboratoire pour un stockage à -18 °C selon les recommandations des essais de conservation (Blanchard et al. 2014c).

Echantillonnage de l'air intérieur

Les échantillons d'air intérieur ont été prélevés sur une période d'une semaine (7 jours) dans le salon ou la pièce de vie principale. Les particules en suspension et en phase gazeuse ont été prélevées à l'aide d'un échantillonneur URG (University Research Glassware, Chapel Hill, NC) avec un diamètre de coupure à 10 µm (Rudel et al. 2003; Rudel et al. 2010). Les particules en suspension ont été prélevées sur un filtre en fibres de quartz de 25mm (Whatman) et les polluants gazeux ont été piégés sur une mousse de polyuréthane (PUF) contenue dans un support en verre. Les échantillonneurs étaient reliés à une pompe d'échantillonnage (modèle Gilian GilAir-5) fonctionnant à un débit constant de 2 L/min. Les contrôles de débit ont été réalisés sur le terrain avant et à la fin de chaque période

d'échantillonnage. Le volume total d'air échantillonné était d'environ 20 m³. Avant l'analyse, les échantillons ont été stockés dans un congélateur à -18 ° C.

Analyse chimique

Avant extraction, les échantillons de poussière ont été tamisés à <100 µm. Les composés cibles dans les poussières et les PUF ont été extraits par extraction liquide sous pression (PLE) avec du dichlorométhane avant d'être analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse basse en tandem (CG/SM/SM) (Mercier et al. 2011). En ce qui concerne les particules en suspension, les composés cibles ont été analysés par désorption thermique couplé avec la GC/MS (Mercier et al. 2012), à l'exception du BDE-209 et des bisphénols qui ont été extraits et analysés par (PLE-GC/MS).

3.3 Résultats et discussion

L'étude menée sur 30 logements en Bretagne est la première étude française à s'intéresser à une gamme aussi large de COSVs dans l'environnement intérieur, elle contribue à renseigner les concentrations de ces polluants. Les résultats seront soumis pour publication dans la revue *Environmental Science & Technology* (Blanchard et al. 2014b).

Les résultats indiquent qu'une grande majorité des contaminants recherchés sont présents dans l'habitat, avec une très forte prédominance des phtalates dans les différents compartiments investigués, comme les poussières sédimentées ou les phases gazeuse et particulaire de l'air intérieur (Figure 9). Ce résultat est d'ailleurs comparable aux mesures rapportées par d'autres études menées dans d'autres pays européens et nord-américains. Toutefois, les concentrations en phtalates mesurées dans les différents compartiments sont plus faibles que celles rapportées dans ces études. Seul le DiBP se distingue avec des niveaux plus élevés à la fois dans les poussières sédimentées et dans l'air intérieur. Ce résultat peut s'expliquer par une éventuelle substitution de certains phtalates au profit du DiBP. Il indique également l'intérêt de mener des campagnes de mesures récentes dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires. Par ailleurs, les muscs synthétiques, le TBP, le bisphénol A, la perméthrine et certains HAPs ont été mesurés avec une fréquence de détection

supérieure à 80 % dans les poussières sédimentées et avec des concentrations médianes supérieures à la limite de quantification (LQ). Dans l'air, ces composés se distinguent également avec des concentrations plus élevées que les autres composés. A l'inverse, certains composés sont rarement quantifiés ou à des concentrations voisines de la limite de quantification, c'est le cas notamment de certains congénères des PCBs et PBDEs et des pesticides. Enfin, certains composés non jamais été quantifiés dans les différents compartiments comme par exemple le DMEP, certains congénères des PCBs et PBDEs et certains pesticides.

Par ailleurs, la mesure des paramètres d'ambiance en parallèle des prélèvements permet d'accompagner les résultats. On peut noter que les taux de renouvellement d'air ne sont pas spécifiquement élevés dans les logements enquêtés : entre 0,26 et 0,67 vol/h en valeur médiane.

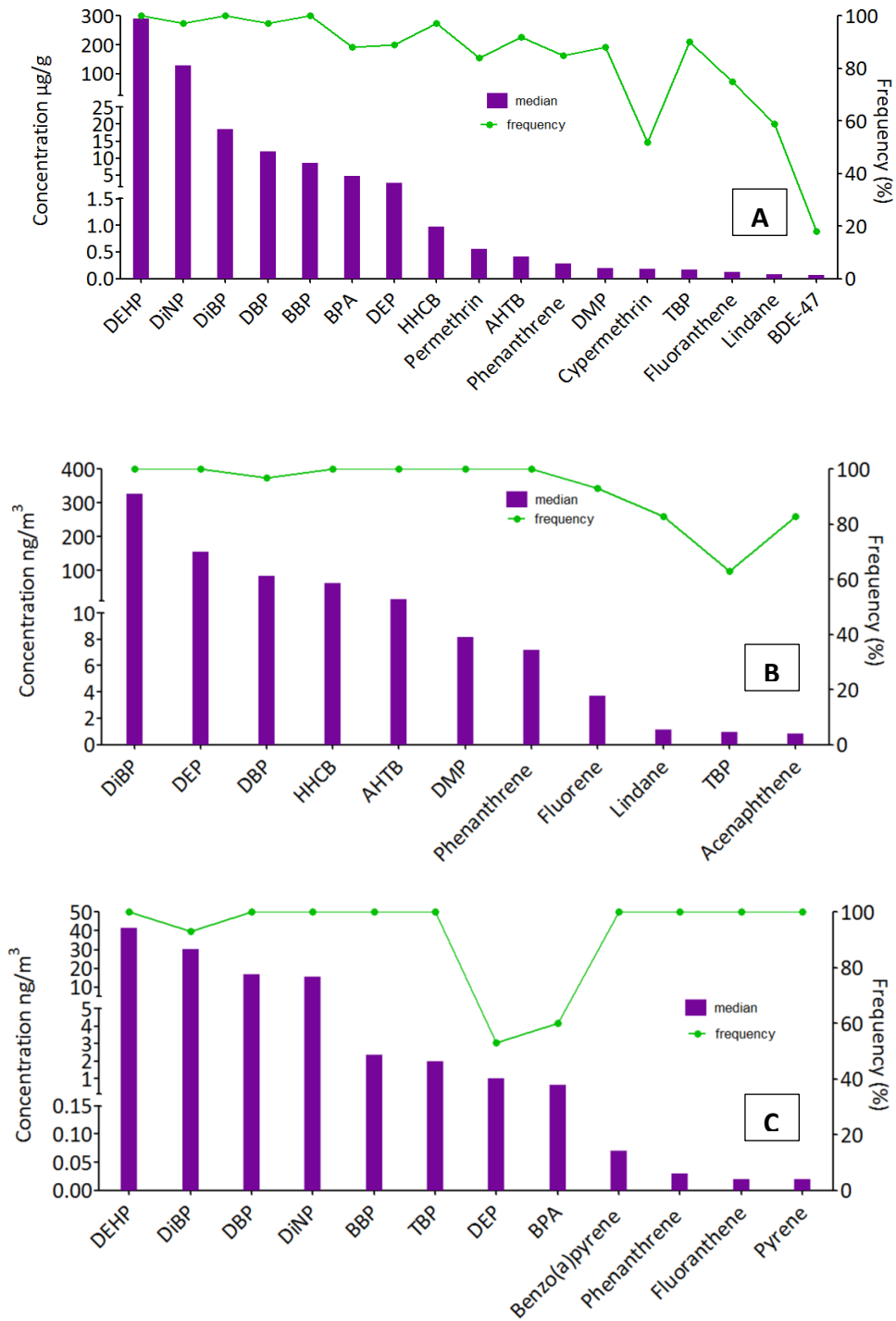


Figure 9 : Concentrations des COSVs dans les poussières sédimentées (A), la phase gazeuse (B) et les PM₁₀ (C)

Les résultats des questionnaires permettent d'avoir une vue globale sur le type de logements instrumentés lors de cette étude. Il convient ainsi de garder à l'esprit que l'échantillon est particulier dans le sens où il est principalement composé de maisons individuelles, dont les occupants sont le plus souvent propriétaires et non-fumeurs. Les revêtements plastifiés, en lien avec la présence de phtalates dans l'environnement intérieur d'après les données de la littérature, sont globalement très peu rencontrés dans l'échantillon de logements. Ceci pourrait expliquer que les concentrations en phtalates, à l'exception du DiBP, soient inférieures à celles rapportées dans la littérature. Aucune activité atypique pendant la durée des prélèvements n'a été mise en évidence, à l'exception de travaux de carrelage et de peinture dans un logement. Les pratiques de nettoyage renseignées par les occupants ont été normales, malgré la consigne émise en vue de la collecte d'une quantité suffisante de poussières au sol. Dans tous les logements sauf un, les sols ont été nettoyés. Enfin, les pratiques d'aération rapportées par les occupants semblent cohérentes avec celles disponibles pour la population française.

Ces résultats seront en outre utilisés pour valider le modèle de prédiction suggéré par Weschler et Nazaroff (2008 ; 2010) pour prédire les concentrations des COSVs entre les différents compartiments de l'environnement intérieur (Chapitre 4).

Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings

Olivier Blanchard,^{*,†,‡} Philippe Glorennec,^{†,‡} Fabien Mercier,^{†,‡} Nathalie Bonvallot,^{†,‡} Cécile Chevrier,[‡] Olivier Ramalho,[§] Corinne Mandin,^{§,‡} and Barbara Le Bot^{†,‡}

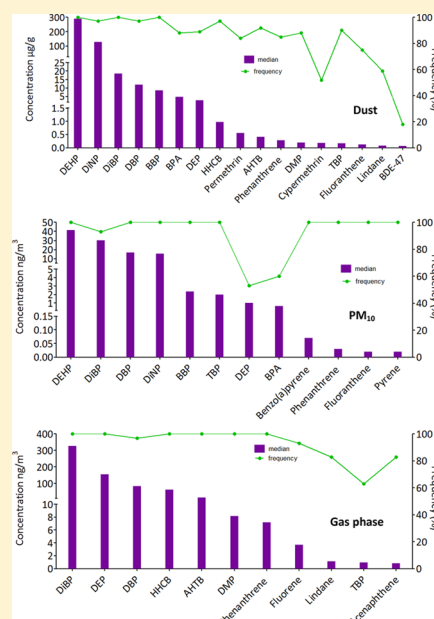
[†]EHESP—School of Public Health Sorbonne Paris Cité, 35043 Rennes, France

[‡]INSERM U1085/IRSET—Research Institute for Environmental and Occupational Health, 35000 Rennes, France

[§]University of Paris—Est/Scientific and Technical Center for Building (CSTB), 77447 Marne-la-Vallée, France

Supporting Information

ABSTRACT: Semivolatile organic compounds (SVOCs) are ubiquitous contaminants in indoor environments, emanating from different sources and partitioning among several compartments, including the gas phase, airborne particles, and settled dust. Nevertheless, simultaneous measurements in the three compartments are rarely reported. In this study, we investigated indoor concentrations of a wide range of SVOCs in 30 French dwellings. In settled dust, 40 out of 57 target compounds were detected. The highest median concentrations were measured for phthalates and to a lesser extent for bisphenol A, synthetic musks, some pesticides, and PAHs. Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) were the most abundant compounds. A total of 34 target compounds were detected both in the gas phase and airborne particles. The highest concentrations were measured for diisobutyl phthalate (DiBP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), and synthetic musks in the gas phase and for DEHP, DiBP, DBP, and DINP in the airborne particles. This is the first study on the indoor concentrations of a wide range of SVOCs in settled dust, gas phase, and airborne particles collected simultaneously in each dwelling.



INTRODUCTION

Semivolatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical compounds used as active substances or additives in building materials and in many consumer products, such as plasticizers, paints, adhesives, cleaning agents, disinfectants, electronic components, flame retardants, personal care products, as well as those emitted by combustion processes. SVOCs are ubiquitous in indoor environments and, thus, are frequently detected in indoor air and settled dust. Pesticides, phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), alkylphenols, parabens, phenols, perfluorinated compounds (PFCs), synthetic musks, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were identified as the major chemical classes of SVOCs in indoor environments.^{1–5} SVOCs have the ability to partition between gas phase and indoor surfaces, including airborne particles, settled dust, and even the body surface of occupants.^{6–9} Knowledge of this partition is important in identifying the contribution of the predominant sources and pathways and, therefore, in correctly assessing human exposure.¹⁰ Indoor exposure can occur via inhalation, ingestion

(settled dust), and dermal pathways, that is, contact with settled dust as well as direct transfer from air to skin.^{11,12}

SVOC concentrations in indoor environments have been documented by numerous studies.^{1–5} However, simultaneous measurements in the three compartments: gas phase, particle airborne, and settled dust are rarely reported. The aim of the present study was to investigate indoor concentrations of a wide range of SVOCs in French dwellings. Pesticides, phthalates, PBDEs, bisphenols, PCBs, PAHs, and synthetic musks were measured in settled dust, gas phase, and airborne particles collected concurrently in dwellings.

EXPERIMENTAL SECTION

Compound Selection. SVOCs were selected using a ranking method based on both toxicity and reported indoor

Received: December 3, 2013

Revised: March 3, 2014

Accepted: March 3, 2014

Published: March 3, 2014

levels.¹³ A literature review provided data on the occurrence of chemicals and indoor settled dust concentrations.⁵ The toxicity reference doses were retrieved from toxicity databases or calculated from no observed effect levels (or lowest observed effect levels) and uncertainty factors. The highest-ranked chemicals were phthalates, pesticides, short-chain chlorinated paraffins, PBDEs, PFCs, organotins, PCBs, organophosphorous compounds (OPs), and PAHs. We selected 57 substances that can be analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): 8 phthalates, 9 PBDEs, 3 bisphenols, 11 PCBs, 16 pesticides, 7 PAHs, 2 synthetic musks, and 1 OP (Table 1).

Dwelling Selection. Thirty dwellings were recruited from the PELAGIE cohort of pregnant women in Brittany, Western France.¹⁴ The selected dwellings comprise 27 single-family houses and 3 apartments located in urban or suburban ($n = 12$), and rural ($n = 18$) areas. Half the dwellings were built before 1990; eight have recently been retrofitted (<5 years). Most of the dwellings were equipped with a mechanical ventilation system ($n = 24$), and most were occupied by nonsmokers ($n = 27$). All occupants gave written consent for samples to be collected. A questionnaire was completed by the family during the sampling week describing domestic activities, for example, cooking and cleaning, as well as window opening and any particular event. This questionnaire was intended to identify any uncommon situations and make it possible to explain outliers in indoor concentrations. The samples were collected between December 2010 and April 2011.

Settled Dust Sampling. Dust samples were collected using a modified vacuum cleaner. The crevice tool was covered with aluminum foil in order to avoid contact with plastic components and limit potential contamination, in particular, for phthalates. Dust was collected into a cellulose extraction thimble (Whatmann 19 × 90 mm) inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender. Dust sampling was conducted in the living or family room of the dwellings and extended to adjacent rooms such as the corridor and bedroom when the quantity of dust was visually considered insufficient. Occupants were asked not to clean the room for one week before sampling. Dust samples were collected at the end of the air sampling period. After sampling, cellulose thimbles were placed in precleaned glass jars and transported inside an ice chest at 5 °C to the laboratory for storage at −18 °C. Conservation tests of frozen dust have been made to check a proper conservation of SVOCs.¹⁵ Prior to extraction, dust was sieved to <100 μm and weighed.

Air Sampling. Indoor air samples were collected over a period of one week (7 consecutive days) in the living or family room. Airborne particles and gas phase were sampled using a URG personal pesticide sampler (University Research Glassware, Chapel Hill, NC).^{1,16} URG samplers used a size-selective impactor inlet with an average particle size cut point of 10 μm. Airborne particles were collected on 25-mm quartz fiber filters (Whatman QMA) and gaseous pollutants were trapped by a polyurethane foam (PUF) plug (22 mm diameter × 76 mm length) encased in a glass holder. Prior to sampling, quartz fiber filters were prebaked at 550 °C for 2 h, and PUFs were cleaned by two dichloromethane rinses to remove organic compounds. After cleaning, filters, and PUFs were mounted in URG samplers and stored in precleaned glass jars. In the field, URG samplers were connected to a sampling pump (Gilian model GilAir-5) operating at a constant flow rate of 2 L/min. Flow rate controls were carried out before and after each sampling period using a flow calibrator (Gilian Gilibrator). Two samplers were placed in parallel in each dwelling; the first was devoted to measuring BDE-209 and

bisphenols A and M (which needed a dedicated analysis for airborne particles) and a second for the other target compounds. Each URG sampler was set up 1.5 m above the ground. The total volume of air sampled was around 20 m³. After sampling, the URG samplers were placed in precleaned glass jars and transported inside an ice chest at 5 °C to the laboratory. Prior to analysis, quartz filters and PUF were stored in a freezer at −18 °C. Furthermore, one blank field sample was included for each dwelling.

Ambient Parameters. Temperature, relative humidity, and carbon dioxide (CO₂) were measured in the living room or family room during the 7 days at intervals of 10 min (Q-Trak 756S, TSI Inc.). The air exchange rate (AER) was calculated from each CO₂ concentration decay sequence, assuming that no production was occurring during that period. The exponential decay of CO₂ concentration is then directly proportional to AER and determined using a simple mass balance equation and linear regression on log-transformed concentrations.¹⁷ For each dwelling, from 3 to 21 AER values were calculated from valid linear regression modeling. As AER varies in time, the median AER was used to characterize the ventilation in each dwelling.

Chemical Analysis. Full details of the chemical analysis and schematic representations of the analytical procedure are provided in the Supporting Information (Figure S1 and Figure S2). A detailed description of the analytical methods for settled dust and airborne particles is already available elsewhere.^{18,19}

Quality Assurance and Quality Control. Analytical methods were previously validated in terms of limits of quantification (LOQ), accuracy, and precision.^{18,19} LOQs were defined as the lowest concentration of a substance in a calibration solution for which the relative standard deviation (RSD) of replicate injections was lower than 20%. They were estimated by taking into account concentration levels in procedural blank samples. To minimize procedural blank contamination, glass materials and stainless-steel cells were solvent-rinsed prior to use and plastic materials were avoided. Despite these precautions, some compounds such as phthalates and tributylphosphate were detected in the procedural blank samples. As concentrations in a procedural blank sample never exceeded 25% of concentrations in a sample from the same batch, concentrations reported here were not corrected for procedural blank concentrations. Because of the diversity of the target compounds with very different chemical and physical properties, internal and surrogate standards were selected to match the physical and chemical properties of the analytes as closely as possible, covering volatility differences in particular. Fenpropathrin, methoprotrotryne, ¹³C-BDE-209, and 4-*n*-amylphenol were added prior to the extraction step and TCNB at the end of the extraction procedure. Fenpropathrin and methoprotrotryne were used as surrogate standards to monitor recoveries. These were adequate for each settled dust and gas phase sample (63–119% and 70–131% for methoprotrotryne and 53–97% and 69–128% for fenpropathrin, respectively). ¹³C-BDE-209 was used as internal standard (ISTD) for BDE-209 and 4-*n*-amylphenol for bisphenols to monitor recoveries and guarantee that the derivatization reaction was complete. TCNB was used as ISTD for all the other target substances. Positive values are confirmed by comparing retention times and ions (GC/MS) or MRM transition (GC/MS/MS) ratios between calibration solutions and samples. Details of quality assurance and quality control are provided in the Supporting Information.

Field Blank Samples. A field blank sample was collected in each dwelling for the gas phase and airborne particles. The field

Table 1. SVOCs in Indoor Settled Dust, Indoor Air (Gas Phase and Airborne Particles), France 2011

compounds ^b	settled dust ($\mu\text{g/g}$)					gas phase (ng/m^3)					airborne particles (ng/m^3)				
	N	F	min	max	median ^a	N	F	min	max	median ^a	N	F	min	max	median ^a
Phthalates															
DEHP	30	100	13.7	1520	289	30	10	<10	20.2	<10	30	100	21.7	158	41.5
DBP	29	97	<0.74	59.7	11.9	30	97	<10.4	234	82.9	30	100	2.9	57.8	17.0
DINP	30	97	<2.9	537	130	30	10	<25	35.6	<25	30	100	3.4	57.1	15.7
DiBP	30	100	8.1	227	18.5	30	100	42.5	2690	326	30	93	<5	115	30.2
BBP	29	100	0.17	79.5	8.5	30	23	<1.3	6.5	<1.3	30	100	1.1	14.6	2.4
DMP	25	88	<0.08	2.3	0.20	30	100	1.7	50.8	8.2	30	0	<0.1	<0.1	
DEP	28	89	<0.74	93.6	2.8	30	100	39.4	711	157	30	53	<1.0	3.7	1.0
DMEP	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.02	<0.02	
PBDEs															
28	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.002	<0.002	
47	22	18	<0.06	0.23	0.07	30	0	<0.6	<0.6		30	90	<0.002	0.134	0.007
85	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.002	<0.002	
99	21	14	<0.06	0.28	<0.06	30	0	<0.6	<0.6		30	90	<0.002	0.082	0.008
100	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	53	<0.002	0.019	0.002
119	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.002	<0.002	
153	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.002	<0.002	
154	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.002	<0.002	
209	16	44	<0.50	1.7	<0.50	30	3	<2.5	4.5	<2.5	30	0	<5.0	<20.0	
OPs															
TBP	21	90	<0.09	1.3	0.17	30	63	<0.6	5.4	0.9	30	100	0.28	7.3	2.0
Bisphenols															
A	25	88	<1.5	20.0	4.7	30	0	<0.6	<10.0		30	60	<0.5	5.3	0.64
M	30	0	<0.50	<14.3		30	0	<2.5	<7.5		30	0	<0.5	<2.0	
BADGE	16	6	<0.25	0.37	<0.25	30	3	<0.6	2.8	<0.6	30	0	<2.0	<2.0	
PCBs															
28	23	4	<0.03	0.07	<0.03	30	10	<0.25	0.3	<0.25	30	0	<0.002	<0.002	
31	30	0	<0.03	<0.71		30	3	<0.25	0.3	<0.25	30	3	<0.002	0.006	<0.002
52	24	8	<0.03	0.18	<0.03	30	20	<0.25	1.3	<0.25	30	3	<0.002	0.004	<0.002
77	30	0	<0.03	<0.71		30	0	<0.25	<0.25		30	0	<0.002	<0.002	
101	24	21	<0.03	0.31	<0.03	30	10	<0.25	2.2	<0.25	30	3	<0.002	0.028	<0.002
105	22	14	<0.03	0.14	<0.03	30	3	<0.25	0.4	<0.25	30	3	<0.002	0.036	<0.002
118	18	28	<0.03	0.16	<0.03	30	3	<0.25	1.1	<0.25	30	3	<0.002	0.069	<0.002
126	30	0	<0.03	<0.71		30	0	<0.25	<0.25		30	0	<0.002	<0.002	
138	25	12	<0.03	0.44	<0.03	30	3	<0.25	0.7	<0.25	30	3	<0.002	0.100	<0.002
153	19	26	<0.03	0.30	<0.03	30	3	<0.25	0.7	<0.25	30	13	<0.002	0.052	<0.002
180	23	13	<0.03	0.26	<0.03	30	0	<0.25	<0.25		30	13	<0.002	0.034	<0.002
Pesticides															
4,4'-DDT	15	7	<0.06	0.08	<0.06	30	3	<0.6	2.4	<0.6	30	3	<0.002	0.200	<0.002
cis-chlordane	30	0	<0.03	<0.71		30	0	<0.25	<0.25		30	0	<0.002	<0.002	
trans-chlordane	30	0	<0.03	<0.71		30	0	<0.25	<0.25		30	3	<0.002	0.016	<0.002
lindane	17	59	0.06	1.0	0.08	30	83	<0.6	66.1	1.2	30	13	<0.002	0.097	<0.002
aldrin	30	0	<0.06	<1.8		30	7	<0.6	1.2	<0.6	30	3	<0.002	0.007	<0.002
dieldrin	15	20	<0.06	0.65	<0.06	30	13	<0.6	5.5	<0.6	30	7	<0.02	0.046	<0.02
endrin	16	19	<0.06	0.28	<0.06	30	0	<0.6	<0.6		30	0	<0.02	<0.02	
heptachlor	30	0	<0.03	<0.71		30	0	<0.25	<0.25		30	0	<0.002	<0.002	
α -endosulfan	30	0	<0.06	<1.8		30	3	<0.6	1.3	<0.6	30	0	<0.02	<0.02	
α -HCH	23	9	<0.03	0.28	<0.03	30	23	<0.25	34.7	<0.25	30	NA	NA	NA	NA
chlorpyrifos	22	5	<0.06	0.13	<0.06	30	7	<0.6	1.2	<0.6	30	7	<0.002	0.007	<0.002
diazinon	21	10	<0.06	0.11	<0.06	30	3	<0.6	2.5	<0.6	30	37	<0.002	0.056	<0.002
dichlorvos	30	0	<0.06	<1.8		30	0	<0.6	<0.6		30	NA	NA	NA	NA
cypermethrin	23	52	<0.06	6.9	0.18	30	0	<0.6	<0.6		30	3	<0.2	0.28	<0.2
permethrin	25	84	<0.09	36.7	0.55	30	0	<0.6	<0.6		30	40	<0.002	1.5	<0.002
tetramethrin	24	13	<0.06	3.6	0.06	30	0	<0.6	<0.6		30	27	<0.002	85.0	<0.002
Musks															
HHCB	29	97	<0.09	4.9	0.98	30	100	15.2	687	61.5	30	0	<2.5	<2.5	
AHTN	25	92	<0.09	3.0	0.41	30	100	4.2	180	14.8	30	0	<1.3	<1.3	

Table 1. continued

compounds ^b	settled dust (μg/g)					gas phase (ng/m ³)					airborne particles (ng/m ³)				
	N	F	min	max	median ^a	N	F	min	max	median ^a	N	F	min	max	median ^a
PAHs															
acenaphthene	21	10	<0.06	0.16	<0.06	30	83	<0.6	22.9	0.8	30	NA	NA	NA	NA
anthracene	22	23	<0.06	0.62	0.06	30	50	<0.6	5.5	<0.6	30	90	<0.002	0.018	0.006
benzo(a)pyrene	18	6	<0.06	0.09	<0.06	30	0	<0.6	<0.6		30	100	0.010	0.667	0.065
fluoranthene	16	75	<0.07	1.4	0.12	30	33	<0.6	2.7	<0.6	30	100	0.005	0.157	0.022
fluorene	16	38	<0.06	0.26	<0.06	30	93	<0.6	33.5	3.7	30	NA	NA	NA	NA
phenanthrene	26	85	<0.09	1.1	0.28	30	100	4.4	65.6	7.2	30	100	0.008	0.136	0.025
pyrene	19	89	<0.16	1.1	0.16	30	27	<0.6	1.8	<0.6	30	100	0.006	0.111	0.020

^aConcentrations below the limit of quantification (LOQ) were set equal to (1/2)LOQ for calculation of median values. N: number of dwellings. F: frequency in % of dwellings with concentrations >LOQ. NA: not available. “<” below the LOQ. ^bDEHP: di(2-ethylhexyl)phthalate. DBP: dibutyl phthalate. DINP: diisononyl phthalate. DiBP: diisobutyl phthalate. BBP: benzyl butyl phthalate. DMP: dimethyl phthalate. DEP: diethyl phthalate, DMEP: di(2-methoxyethyl)phthalate. TBP: tributyl phosphate. α -HCH: α -hexachlorocyclohexane. DDT: dichlorodiphenyltrichloroethane. HHCb: galaxolide. AHTN: tonalide. BADGE: bisphenol A diglycidyl ether.

blank samples were treated identically to the samples (except that no air was drawn through the sampler) and were analyzed in the same manner as the samples. Some compounds such as DEP ($n = 5$), DINP ($n = 5$), BBP ($n = 4$), DEHP ($n = 3$), and DiBP ($n = 1$) for the gas phase and DEP ($n = 30$), DiBP ($n = 17$), DBP ($n = 7$), DEHP ($n = 3$), and DiNP ($n = 1$) for airborne particles were detected above LOQ in the field blank samples (see Tables S19 and S20 in the Supporting Information). The following strategy was adopted to deal with these contaminations, where [A] be the concentration of a target compound in a sample and [B] is the concentration of this same compound in the corresponding field blank sample:

- If $[B]/[A] \leq 0.25$, we considered that [B] had no impact on the result which was therefore not field blank corrected.
- If $0.25 < [B]/[A] \leq 1$, we considered that [B] had an impact on the result and we then calculated $[A'] = [A] - [B]$.
 - If $[A'] < \text{LOQ}$, the result became “< LOQ”.
 - If $[A'] > \text{LOQ}$, the result became $[A']$.
- If $[B]/[A] > 1$, the result became “< [A]” and a thorough investigation was launched.

Field blank corrected results were clearly identified in Table S19 and Table S20 in the Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Ambient Parameters. The median values of mean temperature and relative humidity over the sampling week were 19.7 °C and 47.8%, respectively (min–max: 16.6–22.7 °C and 29.2–62.6%). The minimum, median, and maximum values of the weekly mean CO₂ concentration were 483, 616, and 1038 ppm, respectively. The weekly median air exchange rate varied from 0.11 to 0.99 h⁻¹ (median: 0.28 h⁻¹), showing that some dwellings were closed. Except for tiling and painting work in one dwelling, no particular activity was reported. No new electronic devices were introduced to any dwelling during the sampling week.

SVOC Concentrations. Table 1 summarizes SVOC concentrations found in the three indoor compartments (settled dust, gas phase, and airborne particles). Forty out of 57 target compounds were detected in settled dust. The highest median concentrations were measured for phthalates and, to a lesser extent, for BPA, synthetic musks, certain pesticides, and PAHs. DEHP and DINP were the most abundant compounds. Several phthalates, synthetic musks, and TBP had a detection frequency of above 90% within the dwellings. A total of 34 of the 57 target compounds were detected in the gas phase. The highest

concentrations were measured for phthalates (DiBP, DEP, and DBP) and synthetic musks. These compounds, along with phenanthrene, were detected in the gas phase in every case. In addition, 34 of the 57 target compounds were also detected in airborne particles. The highest concentrations were measured for DEHP, DiBP, DBP, and DINP. These phthalates, TBP, and several PAHs were found in all dwellings.

Furthermore, several compounds were not identified in any of the three indoor compartments. DMEP, BDE-28, -85, -119, -153, and -154, BPM, PCB-77 and -126, cis-chlordane, heptachlor, and dichlorvos were concerned. Findings are discussed below by chemical class, focusing on the most abundant compounds. The measured concentrations are compared with data published in the literature. The studies reveal a strong heterogeneity among the measurement methods. For dust, the sampling strategy and the sieving fraction vary between studies. Measurements in both gas and particle phase depend on the choice of the type of adsorbent, the particle cutoff, and the volume of air sampled. Therefore, caution should be used when comparing SVOC concentrations. Consequently, the above parameters are provided in the following tables.

Phthalates. Millions of tons of phthalates are produced each year in the world; these compounds are commonly used as plasticizers. In Europe, more than 90% of phthalates are used to make soft and flexible PVC, with the rest being used in non-PVC applications.^{20–23}

For many years, the most commonly used phthalate was DEHP, but in response to the restriction of their use in several products in Europe,^{24–26} phthalates such as DEHP, DBP, and BBP were gradually replaced by DINP, which today represents over 80% of all the phthalates produced in Western Europe.²⁷ Due to their widespread use, DEHP and DINP showed the highest median concentrations in settled dust in the present study. In similar studies, DEHP was also the most abundant of the phthalates in indoor dust samples (Table 2). In this study, median DEHP concentration was of the same magnitude as that reported by some previous authors,^{1,4,28–30} though lower than measured by others.^{31–39} In addition, the previous European studies, except in Denmark,²⁸ reported the highest concentrations of DEHP, DBP, and BBP in settled dust in comparison with the present study. These differences can, in part, be explained by specific uses in the respective countries and the new European restrictions placed on the products described above. Furthermore, the methods used to collect the samples, whether or not the dust was sieved, sieving fraction, and analytical

Table 2. Phthalates in Indoor Dust and Air Samples

reference	country	sampling	N	DEP	DBP	BBP	DEHP	DiBP	DMP	DINP
		Sampling Method; Sieving Fraction								
							Median Concentration in Dust Samples ($\mu\text{g/g}$)			
1	U. S. A., Massachusetts	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	119	5.0	20.1	45.4	340	1.9		
31	Germany	vacuum cleaner bag; no sieving	30	6.1	47	29.7	703		1.5	
32	Germany	vacuum cleaner bag; 63 μm	252				515			
33	Sweden	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	346	0.0	150	135	770	45		41
34	Bulgaria	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	177	340	9930	340	1050		280	
4	U. S. A. California	vacuum cleaner bag; 100 μm	11				386			
35	Germany	vacuum cleaner bag; 63 μm	30		87.4	15.2	604			129
38	Japan	vacuum cleaning, floor; no sieving	41	0.33	19.8	4.2	880	2.9	<0.2	126
28	Denmark	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	497	1.7	15	3.7	210	27		
37	Sweden	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	10	3.7	130	17	680	4	0.04	
29	U. S. A., Albany	vacuum cleaner bag; 2 mm	33	2.0	13.1	21.1	304	3.8	0.08	
	China	sweeping the floor + wiping the furniture; 2 mm	75	0.4	20.1	0.2	228	17.2	0.2	
36	Taiwan	vacuum cleaning, surfaces; 300 μm	101	1.0	20.2	1.0	753		0.1	
30	China	vacuum cleaning, floor; 150 μm	215	0.2	23.7	1.6	183		0.1	
39	Canada	vacuum cleaner bag; 80 μm	38 ^a	1.9	44.1	49.6	347	9.4	0.14	105
			126 ^b	2.0	16.8	42.3	462	5.2	0.12	112
present study	France	vacuum cleaning, floor; 100 μm	30	2.8	11.9	8.5	289	18.5	0.20	130
		Sampling Method; Cutoff; Sampled Volume								
							Median Concentration in Air Samples (ng/m^3)			
				DEP	DBP	BBP	DEHP	DiBP	DMP	DINP
1	U. S. A., Massachusetts	QFF+PUF; PM10; 10–14 m ³	120	590	220	<31	77	61		
31	Germany	PUF; n.a.; 2 m ³	59	643	1080	18	156		436	
40	Norway	QFF; PM10; 100 m ³	14 ^c		75	10	12			
16	U. S. A., California	QFF+PUF+XAD2; PM10; 12 m ³	50	330	140	6.8	68	130		
38	Japan	QFF+47mm Empore Disks C18; TSP; 14 m ³	40	60.7	200	<2.9	147	75	47.9	<64.9
37	Sweden	SPE cartridges; TSP; 1.0–1.5 m ³	10 ^d	1300	850	21	200	270	15	
present study	France	QFF+PUF; PM10; 20 m ³	30 ^e	157	102	3.9	46.5	377	8.3	31.1

^aFresh dust collected using a vacuum sampler. ^bSamples taken from participants' vacuum cleaner. ^cConcentration of phthalates in particulate matter (PM₁₀) in different indoor environments: college, primary school, kindergarten, and dwelling. ^dPrivate homes. ^eSum of the gas phase and airborne particles. N: number of samples. QFF: quartz fiber filter. PUF: polyurethane foam. TSP: total suspended particles. n.a.: not applicable.

methods can also, in part, explain these differences. With regard to the other compounds, our results are in accordance with the most recent studies for DEP, DBP, BBP,^{28–30,36,38} DINP,^{35,38,39} DMP,^{29,30,36–39} and DiBP.^{28,29}

Median concentrations in air were lower than those reported in the U. S. A.^{1,16} or in Germany³¹ except for the DiBP, which had a median concentration 6 times higher than that measured in Massachusetts.¹ This is in accordance with the median concentration of DiBP in dust 10 times higher in the present study. The results reported in California¹⁶ showed a lower difference with a median concentration twice as high for DiBP in air. In addition, concentrations of DEHP and DBP in the particulate matter (PM₁₀) were reported in different indoor environments.⁴⁰ In comparison with the airborne particle concentrations reported in Table 1, the median concentrations were higher for DEHP and lower for DBP in the present study. Furthermore, DBP is more volatile than DEHP and was found to have a higher median concentration in the gas phase, compared with airborne particles in the present study (Table 1). The results shown in Table 2 clearly show a sharp decrease of DEP and DBP in air concentrations over the past decade, except in Sweden,³⁷ whereas DiBP concentrations have increased. DiBP has the same properties as DBP, and the gradual substitution of DBP by DiBP could explain the high concentrations of DiBP in the air samples in French dwellings. DEP was found to be the second most abundant phthalate in air in the present study. DEP is used in a large range of cosmetic products.⁴¹

Finally, our results confirm that the more volatile phthalates such as DEP, DBP, and DiBP are most abundant in indoor air, with predominance in the gas phase, compared to DEHP, DINP, and BBP, which are less volatile and more prevalent in household dust.^{1,42,43}

Bisphenol A. BPA is a phenolic organic compound in use for more than 50 years, primarily in the production of polycarbonate plastics and epoxy resins. Polycarbonates are used in many plastic consumer products such as water bottles, baby bottles, food containers, glasses, compact discs, household equipment, dental sealants, cell phones, and computers, whereas epoxy resins are used in industrial floorings, adhesives, the coating of food and drink cans, printing inks, paper, and board varnish.⁴⁴ Despite the widespread use of BPA in a large variety of household products, indoor measurements of it are scarce. Concentrations measured in this study are compared with those reported in the literature (Table 3). Median dust concentrations measured in this study are consistent with measurements in Japan⁴⁵ yet are much higher than those reported in different countries, that is, more than twice as high as Korea,⁴⁵ 3 times higher than in Belgium,⁴⁶ more than 8 times higher than in Germany,⁴⁷ and 6 times higher than in the U. S. A.^{1,48} In addition, median dust concentrations below the method detection limit (20 ng/g) were reported in Ohio and North Carolina homes.⁴⁹ To date, no explanation has been found for the high concentrations measured in French dwellings. With regard to other bisphenols in settled dust, BPM has not been quantified and BADGE was measured in a single sample with a concentration of 0.37 $\mu\text{g/g}$. BADGE concentrations were

Table 3. BPA and Synthetic Musks in Indoor Dust and Air Samples

reference	country	sampling	N	HHCB	AHTN	BPA
		Sampling Method; Sieving Fraction	Median Concentration in Dust Samples (ng/g)			
31	Germany	vacuum cleaner bag; no sieving	30	700	900	
56	Germany	vacuum cleaner bag; 63 μm	35	590	690	
55	China	vacuum cleaner bag; 500 μm	56	37.9	17.2	
54	Canada	vacuum cleaning, floor; 80 μm	49 ^a	676	552	
		vacuum cleaner bag; 80 μm	49 ^b	992	405	
1	U. S. A., Massachusetts	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	118			821
49	U. S. A., North Carolina	HVS3 vacuum cleaning, floor; no sieving	119			<20
	U. S. A., Ohio	HVS3 vacuum cleaning, floor; no sieving	116			<20
47	Germany	vacuum cleaner bag; 63 μm	12			553
46	Belgium	vacuum cleaning, floor; 500 μm	18			1460
48	U. S. A., Albany, 2006	vacuum cleaner bag; 425 μm	28			701
	U. S. A., Albany, 2010	vacuum cleaner bag; 425 μm	9			881
	U. S. A., Murray	vacuum cleaner bag; 425 μm	7			242
	China	sweeping the floor; 2 mm	19 ^c			347
45	Japan	vacuum cleaner bag; 2 mm	20 ^c			3720
	Korea	vacuum cleaner bag; 2 mm	16 ^c			2210
present study	France	vacuum cleaning, floor; 100 μm	30	983	412	4730
		Sampling Method; Cutoff; Sampled Volume		Median Concentration in Air Samples (ng/m ³)		
57	Spain	Tenax tubes; n.a.; 1–10 m ³	^d	143 – 1130 ^e	21 – 77 ^e	
1	U. S. A., Massachusetts	QFF+PUF; PM10; 10–14 m ³	120			<18
49	U. S. A., North Carolina	QFF+XAD2; PM10; 12 m ³	128			1.82
49	U. S. A., Ohio	QFF+XAD2; PM10; 12 m ³	125			0.98
16	U. S. A., California	QFF+PUF+XAD2; PM10; 12 m ³	29			<0.8
present study	France	QFF+PUF; PM10; 20 m ³	30	61.5 ^f	14.8 ^f	0.64 ^g

^a“Fresh” dust collected using a vacuum sampler. ^bSamples taken from participants’ vacuum cleaner. ^cIn houses. ^dNot indicated by the author. ^eConcentration range. ^fGas phase. ^gAirborne particles. *N*: number of samples. HVS3: high volume small surface sampler. QFF: quartz fiber filter. PUF: polyurethane foam.

reported in 158 dust samples collected from 13 cities in four countries.⁵⁰ BADGE was found in all samples and median concentrations were 0.0013 (U.S), 0.051 (China), 0.018 (Korea), and 0.0026 $\mu\text{g/g}$ (Japan).

Median air concentrations of BPA were of the same order of magnitude as in Ohio homes and 3 times lower than that in North Carolina.⁴⁹ Additionally, a median concentration below the method detection limit (0.8 ng/m³) was reported in California.¹⁶

Synthetic Musks. Three major groups of synthetic musks are mainly described: (1) nitromusks used as the first synthetic musk fragrances, (2) polycyclic musk compounds, including HHCB and AHTN (the most common compounds in this group), and (3) macrocyclic musks. Polycyclic musks are used in a wide variety of household products, such as perfumes, cosmetics, air fresheners, soaps, shampoos, body lotions, body creams, deodorants, and sanitation products.^{51–53} Furthermore, 82 personal care and sanitation products were analyzed;⁵¹ AHTN and HHCB were found in 70% and 55% of the samples, respectively, and HHCB has been estimated to be the highest contributor to total exposure to synthetic musks. Accordingly, we found higher concentrations of HHCB than AHTN in indoor dust and air samples. Median concentrations of HHCB and AHTN in dust were very similar to those measured in Canadian houses⁵⁴ and higher than those measured in China⁵⁵ (Table 3). HHCB dust concentrations were higher than those measured in Germany,^{31,56} whereas AHTN concentrations were lower.

Indoor air concentrations in French dwellings were at levels similar to those measured in Spain.⁵⁷

Pesticides. In this study, permethrin, cypermethrin, and to a lesser extent tetramethrin and lindane are the most abundant

pesticides found in the settled dust. Dieldrin, endrin, α -HCH, and chlorpyrifos were also detected in dust samples, but their median concentrations were lower than the limit of quantification. Permethrin and cypermethrin are used in a large range of products for insect control.^{58,59} Cypermethrin median dust concentrations measured in this study were consistent (Table 4) with measurements reported in California, in homes^{4,60} and in farmworkers’ homes.⁶¹ Permethrin median concentrations were higher than those measured in California^{4,60} and Germany⁶² but were lower than those found by other authors in Germany,⁶³ in Massachusetts,⁶⁴ in Ohio,⁶⁵ and in California.⁶¹ In the air compartment, only lindane was quantified in 83% of dwellings with a median concentration > LOQ.

Flame retardants. Since the 1960s, brominated flame retardants (BFRs), in particular PBDEs, have been used in many consumer products such as plastics, textiles, mattresses, carpets, and electronic components (television and computer circuit boards). PentaBDE and octaBDE mixtures have been banned in the European Union since 2004.⁶⁶ DecaBDE was banned in electrical and electronic products in 2008.⁶⁷ These restrictions have resulted in increased use of alternative flame retardant chemicals, such as organophosphorous compounds (OPs), in particular, tributyl phosphate (TBP), that are used in a wide range of products, particularly textiles.⁶⁸

In Table 4, BDE-209 and TBP dust concentrations in this study are compared to other studies. In general, PBDE dust concentrations are higher in North America,^{69–75} probably due to their more widespread use⁷⁰ and because many PBDEs have been banned in Europe. BDE-209 concentrations are also higher in China.⁷⁶ BDE-209 concentrations measured in dust in the present study are at similar levels to those reported in other

Table 4. Cypermethrin, Permethrin, BDE209, and TBP in Indoor Dust Samples

reference	country	sampling Sampling Method; Sieving Fraction	N	cypermethrin Median Concentration in Dust Samples (ng/g)	permethrin	BDE209	TBP
1	U. S. A., Massachusetts	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	119	<1000	<300 ⁱ 387 ^j		
63	Germany	vacuum cleaning, floor; no sieving	18 ^a	<500	1200		
62	Germany	vacuum cleaner bag; 2 mm	503	<100	90		
60	U. S. A., California	HVS3 vacuum cleaning, floor; no sieving	20	100	150 ^f 230 ^j		
65	U. S. A., Ohio	HVS3 vacuum cleaning, floor; no sieving	120		470 ⁱ 344 ^j		
64					920		
4	U. S. A., Massachusetts	vacuum cleaning, floor + surfaces; no sieving	35		52.1 ⁱ		
61	U. S. A., California	vacuum cleaner bag; 100 μm	11	177	126 ^j 568 ⁱ 952 ^j		
1	U. S. A., California	HVS3 vacuum cleaning, floor; 150 μm	15 ^b	230	291 ⁱ 504 ^j		
			13 ^c	587			
74	Canada	vacuum cleaner bag; 150 μm	64			630	
69	U. S. A., Washington, DC.	vacuum cleaning, floor; no sieving	17			1350	
70	UK	vacuum cleaning, floor; no sieving	7			2800	
	Canada	vacuum cleaning, floor; no sieving	7			560	
	U. S. A., Texas	vacuum cleaning, floor; no sieving	17			1300	
72	U. S. A., Boston	vacuum cleaning, floor; 500 μm	20			1810 ^k	
77	Germany	vacuum cleaner bag; 2 mm	34			312	
71	Germany	vacuum cleaner bag; 2 mm	10			63	
	Australia	vacuum cleaner bag; 2 mm	10			730	
	U. S. A., Atlanta	vacuum cleaner bag; 2 mm	10			2000	
	UK	vacuum cleaner bag; 2 mm	10			10000	
91	U. S. A., Michigan	vacuum cleaning, floor; no sieving	12			190	
76	China	sweeping the surfaces; 150 μm	76			1790	
79	Belgium	vacuum cleaning, floor; 500 μm	43			313	
81	Denmark	vacuum cleaner bag; 75 μm	42 ^d 47 ^e			332 432	
80	Sweden	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	10			320	
82	Czech Republic	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	25			375	
73	Canada	vacuum cleaner bag; 150 μm	116			1300	
85	U. S. A., California	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	16 ^f			1400	32
	U. S. A., California	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	16 ^g			1200	<80
38	Japan	vacuum cleaning, floor; no sieving	41				1400
83	Belgium	vacuum cleaning, floor; 500 μm	33				130
37	Sweden	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	10 ^h				300
84	New Zealand	vacuum cleaning, floor; no sieving	34				80
present study	France	vacuum cleaning, floor; 100 μm	30	175	553	<500	173

^aBefore pest control operation. ^bFarmworker homes. ^cUrban homes. ^dPrior to delivery. ^eThree months after delivery. ^fHomes sampled in 2006. ^gIn 2011. ^hPrivate homes. ⁱMedian concentrations of cis-permethrin. ^jMedian concentrations of trans-permethrin. ^kGeometric mean. N: number of samples. HVS3: high volume small surface sampler.

European countries,^{71,77–82} except in the United Kingdom, where far higher concentrations were found.^{70,71} In explanation of these higher levels of BDE-209, approximately 1000–1200 tons are used in textile applications every year, and specific levels of flame retardancy for domestic upholstery in the United Kingdom within the European Union were suggested by the authors.⁷¹

Our TBP dust concentrations are in accordance with measurements reported in Japan³⁸ and in Belgium⁸³ and are approximately twice as low as those measured in Sweden³⁷ and twice as high as in New Zealand⁸⁴ and California.⁸⁵

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. PAHs mainly originate from anthropogenic sources, particularly as a result of incomplete combustion of organic materials. Indoor contamination is

influenced by outdoor air as well as by indoor sources such as cooking, domestic heating, smoking, and incense and candle burning.^{86,87}

Previous studies reported PAH dust and air concentrations in dwellings (Table 5). As in Italy⁸⁸ and Germany,⁸⁹ the highest PAH concentrations were observed for phenanthrene in the French dwellings. Median concentration of phenanthrene is of the same order as in Italy yet is three times lower than in Germany. Median concentrations of pyrene are in the same range as in Italy,⁸⁸ Denmark,²⁸ and North Carolina⁹⁰ is yet five times lower than in Germany and ten times lower than in Massachusetts.¹ Median concentrations of fluoranthene are two or three times higher in Italy and North Carolina and about nine times higher in Germany.

Table 5. PAHs in Indoor Dust and Air Samples

reference	country	sampling	N	Ace ^e	Ant ^e	B[a]P ^e	Flant ^e	Fluor ^e	Phen ^e	Pyr ^e
		Sampling Method; Sieving Fraction	Median Concentration in Dust Samples (ng/g)							
1	U. S. A., Massachusetts	vacuum cleaning, floor + surfaces; 150 μm	119		<200	712				1330
90	U. S. A., North Carolina	HVS3 vacuum cleaning, floor; 150 μm	9 ^a	8	17	134	297	11	144	229
89	Germany	vacuum cleaner bag; no sieving	61	50	70	270	960	90	960	670
88	Italy	sweeping the surfaces; no sieving	30 ^b	39	41	54	234	81	393	183
28	Denmark	vacuum cleaning, surfaces; no sieving	497			9				120
Present study	France	vacuum cleaning, floor; 100 μm	30	<60	61	<60	121	<60	285	157
		Sampling Method; Cutoff; Sampled Volume	Median Concentration in Air Samples (ng/m ³)							
90	U. S. A., North Carolina	QFF+XAD2 or Teflon-coated GFF + PUF; PM10; 12 m ³	9 ^a	4.87	0.65	0.09	0.47	5.32	9.18	0.30
89	Germany	QFF; PM7; 28–32 m ³	57 ^c			0.25	0.45			0.34
			58 ^d			0.09	0.34			0.19
90	U. S. A., California	QFF+PUF+XAD2; PM10; 12 m ³	50	5.3	<0.3	<0.3	0.9	6.7	11	0.81
present study	France	QFF+PUF; PM10; 20 m ³	30	0.8	<0.6	0.07	<0.6	3.7	7.2	<0.6

^aMean concentrations at home of nine children. ^bMedian concentrations collected in bedrooms, living rooms, and kitchens. ^cSamples collected in nonsmoker apartments during period 1997–1998. ^dPeriod 2000. ^eSum of the gas phase and airborne particle. N: number of samples. Ace: acenaphthene. Ant: anthracene. B[a]P: benzo[a]pyrene. Flant: fluoranthene. Fluor: fluorene. Phen: phenanthrene. Pyr: pyrene. HVS3: high volume small surface sampler. QFF: quartz fiber filter. PUF: polyurethane foam. GFF: glass fiber filter.

Higher concentrations of phenanthrene were found in all studies. It is the most abundant component emitted from burning decorative candles.⁸⁷ Median concentrations measured in California¹⁶ or in North Carolina⁹⁰ are higher, particularly for acenaphthene. For the benzo[a]pyrene, median concentration in French dwellings is similar to that reported in North Carolina or Germany in nonsmokers' apartments in the 2000s.⁸⁹

Significance and Recommendations. For several SVOCs, these results are the first reported in the French dwellings. The strength of this study relies on the number of target compounds from different chemical classes measured with a single multi-residue analytical method and on the simultaneous measurements in several indoor compartments, namely the gas phase, airborne particles, and settled dust. The limitations of this study include high quantification limits for some compounds, which are linked to the multiresidue method used.

SVOCs are ubiquitous in the French dwellings and phthalates, notably DEHP, DBP, DINP, DiBP, BBP, and DEP, are the major compounds in the three compartments. Regarding the other compounds, the measurements showed significant concentrations of BPA and synthetic musks, HHCB, and AHTN, in both settled dust and indoor air. These indoor contamination data can be used for indoor exposure assessment encompassing inhalation, dust ingestion, and air-to-skin contact, in addition to consumer and dietary exposures.

Comparison between the gas and particle phases clearly showed some differences in partitioning of compounds in line with their volatility. In a second step, these results will be used to validate the partition model suggested by several authors^{6,7} to predict SVOC concentrations among the different indoor compartments.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

Additional measurements in each dwelling and limits of quantification for each compound in the three compartments. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*O. Blanchard. Tel.: 332 99 022 531. Fax: 332 99 022 675. E-mail: olivier.blanchard@ehesp.fr. Address: EHESP School of Public Health – Environmental and Occupational Health Department, Avenue du Pr Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex, France.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by a grant from the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES). We are grateful to the families who participated in the study. Authors thank Delphine Pellé, Erwann Gilles, Gaëlle Raffy, Gaëlle Saramito, Aude Caraes, Karine Elandaloussi, and Emilie Surget of LERES (Environment & Health Research Laboratory) for their contributions to this work.

■ REFERENCES

- (1) Rudel, R. A.; Camann, D. E.; Spengler, J. D.; Korn, L. R.; Brody, J. G. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (20), 4543–4553.
- (2) Weschler, C. J.; Nazaroff, W. W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (40), 9018–9040.
- (3) Xu, Y.; Zhang, J. Understanding SVOCs. *ASHRAE J.* **2011**, *53* (12), 121–125.
- (4) Hwang, H. M.; Park, E. K.; Young, T. M.; Hammock, B. D. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. *Sci. Total Environ.* **2008**, *404* (1), 26–35.
- (5) Mercier, F.; Glorennec, P.; Thomas, O.; Le Bot, B. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (16), 6716–6727.
- (6) Weschler, C. J.; Salthammer, T.; Fromme, H. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (7), 1449–1460.
- (7) Weschler, C. J.; Nazaroff, W. W. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmos. Environ.* **2010**, *44* (30), 3609–3620.

- (8) Xu, Y.; Little, J. C. Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *40* (2), 456–461.
- (9) Shoeib, M.; Harner, T.; Ikononou, M.; Kannan, K. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (5), 1313–1320.
- (10) Xu, Y.; Cohen Hubal, E. A.; Little, J. C. Predicting residential exposure to phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring: sensitivity, uncertainty, and implications for biomonitoring. *Environ. Health Perspect.* **2010**, *118* (2), 253–258.
- (11) Little, J. C.; Weschler, C. J.; Nazaroff, W. W.; Liu, Z.; Cohen Hubal, E. A. Rapid Methods to Estimate Potential Exposure to Semivolatile Organic Compounds in the Indoor Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (20), 11171–11178.
- (12) Weschler, C. J.; Nazaroff, W. W. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* **2012**, *22* (5), 356–377.
- (13) Bonvallot, N.; Mandin, C.; Mercier, F.; Le Bot, B.; Glorennec, P. Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air* **2010**, *20* (6), 458–472.
- (14) Petit, C.; Blangiardo, M.; Richardson, S.; Coquet, F.; Chevrier, C.; Cordier, S. Association of Environmental Insecticide Exposure and Fetal Growth With a Bayesian Model Including Multiple Exposure Sources: The PELAGIE Mother-Child Cohort. *Am. J. Epidemiol.* **2012**, *175* (11), 1182–1190.
- (15) Blanchard, O.; Mercier, F.; Ramalho, O.; Mandin, C.; Le Bot, B.; Glorennec, P. Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air* **2013**, DOI: 10.1111/ina.12066.
- (16) Rudel, R. A.; Dodson, R. E.; Perovich, L. J.; Morello-Frosch, R.; Camann, D. E.; Zuniga, M. M.; Yau, A. Y.; Just, A. C.; Brody, J. G. Semivolatile Endocrine-Disrupting Compounds in Paired Indoor and Outdoor Air in Two Northern California Communities. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (17), 6583–6590.
- (17) Ramalho, O.; Mandin, C.; Ribéron, J.; Wyart, G. Air Stiffness and Air Exchange Rate in French Schools and Day-Care Centres. *Int. J. Vent.* **2013**, *12* (2), 175–180.
- (18) Mercier, F.; Glorennec, P.; Blanchard, O.; Le Bot, B. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1254* (0), 107–114.
- (19) Mercier, F.; Gilles, E.; Saramito, G.; Glorennec, P.; Le Bot, B. A Multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2014**, DOI: doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.004.
- (20) European Chemicals Bureau. *Risk Assessment Report: 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8–10-branched alkyl esters, C9-rich and di-isononyl phthalate (DINP)*; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2003; <http://echa.europa.eu/documents/10162/83a55967-64a9-43cd-a0fa-d3f2d3c4938d>
- (21) European Chemicals Bureau. *Risk Assessment Report: dibutyl phthalate*; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2004; <http://www.dbp-facts.com/upload/documents/document30.pdf>
- (22) European Chemicals Bureau. *Risk Assessment Report: benzylbutyl phthalate*; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2007; <http://echa.europa.eu/documents/10162/bad5c928-93a5-4592-a4f6-e02c5e89c299>
- (23) European Chemicals Bureau. *Risk Assessment Report: bis(2-ethylhexyl)phthalates (DEHP)*; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2008; <http://echa.europa.eu/documents/10162/e614617d-58e7-42d9-b7fb-d7bab8f26feb>
- (24) Directive 2005/84/CE. 2005. Official Journal of the European Union L 344-40-L 344/43.
- (25) Directive 2007/19/CE. 2007. Official Journal of the European Union L 91-17-L 91/36.
- (26) Directive 2007/47/CE. 2007. Official Journal of the European Union L 247-21-L 247/55.
- (27) Plasticisers and Flexible PVC Information Centre. <http://www.plasticisers.org/> (accessed Jan. 2014).
- (28) Langer, S.; Weschler, C. J.; Fischer, A.; Bekö, G.; Toftum, J.; Clausen, G. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmos. Environ.* **2010**, *44* (19), 2294–2301.
- (29) Guo, Y.; Kannan, K. Comparative Assessment of Human Exposure to Phthalate Esters from House Dust in China and the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (8), 3788–3794.
- (30) Zhang, Q.; LU, X. M.; Zhang, X. L.; Sun, Y. G.; Zhu, D. M.; Wang, B. L.; Zhao, R. Z.; Zhang, Z. D. Levels of phthalate esters in settled house dust from urban dwellings with young children in Nanjing, China. *Atmos. Environ.* **2013**, *69* (0), 258–264.
- (31) Fromme, H.; Lahrz, T.; Piloty, M.; Gebhart, H.; Oddoy, A.; Rüdén, H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* **2004**, *14* (3), 188–195.
- (32) Becker, K.; Seiwert, M.; Angerer, J.; Heger, W.; Koch, H. M.; Nagorka, R.; Roßkamp, E.; Schlüter, C.; Seifert, B.; Ullrich, D. DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2004**, *207* (5), 409–417.
- (33) Bornehag, C. G.; Lundgren, B.; Weschler, C. J.; Sigsgaard, T.; Hagerhed-Engman, L.; Sundell, J. Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics. *Environ Health Perspect.* **2005**, *113* (10), 1399–1404.
- (34) Kolarik, B.; Bornehag, C. G.; Naydenov, K.; Sundell, J.; Stavova, P.; Nielsen, O. F. The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (37), 8553–8559.
- (35) Abb, M.; Heinrich, T.; Sorkau, E.; Lorenz, W. Phthalates in house dust. *Environ. Int.* **2009**, *35* (6), 965–970.
- (36) Hsu, N. Y.; Lee, C. C.; Wang, J. Y.; Li, Y. C.; Chang, H. W.; Chen, C. Y.; Bornehag, C. G.; Wu, P. C.; Sundell, J.; Su, H. J. Predicted risk of childhood allergy, asthma, and reported symptoms using measured phthalate exposure in dust and urine. *Indoor Air* **2012**, *22* (3), 186–199.
- (37) Bergh, C.; Torgrip, R.; Emenius, G.; Östman, C. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust—a multi-location indoor study. *Indoor Air* **2011**, *21* (1), 67–76.
- (38) Kanazawa, A.; Saito, L.; Araki, A.; Takeda, M.; Ma, M.; Saijo, Y.; Kishi, R. Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air* **2010**, *20* (1), 72–84.
- (39) Kubwabo, C.; Rasmussen, P. E.; Fan, X.; Kosarac, I.; Wu, F.; Zidek, A.; Kuchta, S. L. Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques. *Indoor Air* **2013**, *23* (6), 506–514.
- (40) Rakkestad, K. E.; Dye, C. J.; Yttri, K. E.; Holme, J. A.; Hongslo, J. K.; Schwarze, P. E.; Becher, R. Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9* (12), 1419–1425.
- (41) Guo, Y.; Kannan, K. A Survey of Phthalates and Parabens in Personal Care Products from the United States and Its Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (24), 14442–14449.
- (42) Rudel, R. A.; Perovich, L. J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos. Environ.* **2009**, *43* (1), 170–181.
- (43) Heudorf, U.; Mersch-Sundermann, V.; Angerer, J. Phthalates: Toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, *210* (5), 623–634.
- (44) European Chemicals Bureau. *Risk Assessment Report: 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol-A) - Part 1 Environment*; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2008; <http://echa.europa.eu/documents/10162/d35a98bb-d173-4f31-b578-c056f91c1270>
- (45) Liao, C.; Liu, F.; Guo, Y.; Moon, H. B.; Nakata, H.; Wu, Q.; Kannan, K. Occurrence of Eight Bisphenol Analogues in Indoor Dust from the United States and Several Asian Countries: Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (16), 9138–9145.
- (46) Geens, T.; Roosens, L.; Neels, H.; Covaci, A. Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A

through indoor dust intake in Belgium. *Chemosphere* **2009**, *76* (6), 755–760.

(47) Völkel, W.; Kiranoglu, M.; Fromme, H. Determination of free and total bisphenol A in human urine to assess daily uptake as a basis for a valid risk assessment. *Toxicol. Lett.* **2008**, *179* (3), 155–162.

(48) Loganathan, S.; Kannan, K. Occurrence of Bisphenol A in Indoor Dust from Two Locations in the Eastern United States and Implications for Human Exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, *61* (1), 68–73.

(49) Wilson, N. K.; Chuang, J. C.; Morgan, M. K.; Lordo, R. A.; Sheldon, L. S. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and non-lyphenol at home and daycare. *Environ. Res.* **2007**, *103* (1), 9–20.

(50) Wang, L.; Liao, C.; Liu, F.; Wu, Q.; Guo, Y.; Moon, H. B.; Nakata, H.; Kannan, K. Occurrence and Human Exposure of p-Hydroxybenzoic Acid Esters (Parabens), Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE), and Their Hydrolysis Products in Indoor Dust from the United States and Three East Asian Countries. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (21), 11584–11593.

(51) Roosens, L.; Covaci, A.; Neels, H. Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application. *Chemosphere* **2007**, *69* (10), 1540–1547.

(52) Reiner, J. L.; Kannan, K. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. *Chemosphere* **2006**, *62* (6), 867–873.

(53) Dodson, R. E.; Nishioka, M.; Standley, L. J.; Perovich, L. J.; Brody, J. G.; Rudel, R. A. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. *Environ. Health Perspect.* **2012**, *120* (7), 935–943.

(54) Kubwabo, C.; Fan, X.; Rasmussen, P.; Wu, F. Determination of synthetic musk compounds in indoor house dust by gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404* (2), 467–477.

(55) Lu, Y.; Yuan, T.; Yun, S.; Wang, W.; Kannan, K. Occurrence of Synthetic Musks in Indoor Dust from China and Implications for Human Exposure. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, *60* (1), 182–189.

(56) Butte, W. Synthetic Musks in House Dust. In *Series Anthropogenic Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry*; Rimkus G., Ed.; Springer: Berlin Heidelberg, 2004; p 105–121.

(57) Regueiro, J.; Garcia-Jares, C.; Llompert, M.; Lamas, J. P.; Cela, R. Development of a method based on sorbent trapping followed by solid-phase microextraction for the determination of synthetic musks in indoor air. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216* (14), 2805–2815.

(58) *Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids*; U. S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, GA, 2001; <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp155.pdf>.

(59) *Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin*; U. S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2006; http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/permethrin_red.pdf.

(60) 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. Pesticides and their Metabolites in the Homes and Urine of Farmworker Children Living in the Salinas Valley, CA. *J. Exposure Sci. Environ. Epidemiol.* **2006**, *17* (4), 331–349.

(61) Quirós-Alcalá, L.; Bradman, A.; Nishioka, M.; Harnly, M.; Hubbard, A.; McKone, T.; Ferber, J.; Eskenazi, B. Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study. *Environ. Health* **2011**, *10*, 19.

(62) Becker, K.; Seiwert, M.; Angerer, J.; Kolossa-Gehring, M.; Hoppe, H. W.; Ball, M.; Schulz, C.; Thumulla, J.; Seifert, B. GerES IV Pilot Study: Assessment of the exposure of German children to organophosphorus and pyrethroid pesticides. *Int. J. Hygiene Environ. Health* **2006**, *209* (3), 221–233.

(63) Leng, G.; Berger-Priß, E.; Levsen, K.; Ranft, U.; Sugiri, D.; Hadnagy, W.; Idel, H. Pyrethroids used indoor - ambient monitoring of pyrethroids following a pest control operation. *Int. J. Hygiene Environ. Health* **2005**, *208* (3), 193–199.

(64) Julien, R.; Adamkiewicz, G.; Levy, J. I.; Bennett, D.; Nishioka, M.; Spengler, J. D. Pesticide loadings of select organophosphate and pyrethroid pesticides in urban public housing. *J. Exposure Sci. Environ. Epidemiol.* **2008**, *18* (2), 167–174.

(65) Morgan, M. K.; Sheldon, L. S.; Croghan, C. W.; Jones, P. A.; Chuang, J. C.; Wilson, N. K. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environ. Res.* **2007**, *104* (2), 266–274.

(66) Directive 2003/11/CE. 2003. Official Journal of the European Union.

(67) European Court of Justice. 2008. Cases C-14/06 and C-295/06, Judgement of the Court, 1 April 2008, directive 2002/95/EC and Commission Decision 2005/717/EC.

(68) Kajiwara, N.; Noma, Y.; Takigami, H. Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *J. Hazardous Materials* **2011**, *192* (3), 1250–1259.

(69) Stapleton, H. M.; Dodder, N. G.; Offenberg, J. H.; Schantz, M. M.; Wise, S. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust and Clothes Dryer Lint. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (4), 925–931.

(70) Harrad, S.; Ibarra, C.; Diamond, M.; Melymuk, L.; Robson, M.; Douwes, J.; Roosens, L.; Dirtu, A. C.; Covaci, A. Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environ. Int.* **2008**, *34* (2), 232–238.

(71) Sjödin, A.; Päpke, O.; McGahee, E.; Focant, J. F.; Jones, R. S.; Pless-Mulloli, T.; Toms, L. M. L.; Herrmann, T.; Müller, J.; Needham, L. L.; Patterson, J. Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere* **2008**, *73* (1, Supplement), S131–S136.

(72) Allen, J. G.; McClean, M. D.; Stapleton, H. M.; Webster, T. F. Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environ. Int.* **2008**, *34* (8), 1085–1091.

(73) Shoeib, M.; Harner, T.; Webster, G. M.; Sverko, E.; Cheng, Y. Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada. *Environ. Pollut.* **2012**, *169* (0), 175–182.

(74) Wilford, B. H.; Shoeib, M.; Harner, T.; Zhu, J.; Jones, K. C. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (18), 7027–7035.

(75) Zota, A. R.; Rudel, R. A.; Morello-Frosch, R. A.; Brody, J. G. Elevated House Dust and Serum Concentrations of PBDEs in California: Unintended Consequences of Furniture Flammability Standards? *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (21), 8158–8164.

(76) Huang, Y.; Chen, L.; Peng, X.; Xu, Z.; Ye, Z. PBDEs in indoor dust in South-Central China: Characteristics and implications. *Chemosphere* **2010**, *78* (2), 169–174.

(77) Fromme, H.; Körner, W.; Shahin, N.; Wanner, A.; Albrecht, M.; Boehmer, S.; Parlar, H.; Mayer, R.; Liebl, B.; Bolte, G. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. *Environ. Int.* **2009**, *35* (8), 1125–1135.

(78) Karlsson, M.; Julander, A.; van Bavel, B.; Hardell, L. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environ. Int.* **2007**, *33* (1), 62–69.

(79) D'Hollander, W.; Roosens, L.; Covaci, A.; Cornelis, C.; Reynders, H.; Campenhout, K. V.; de Voogt, P.; Bervoets, L. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium. *Chemosphere* **2010**, *81* (4), 478–487.

(80) Thuresson, K.; Björklund, J. A.; de Wit, C. A. Tri-decaborinated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 1: Levels and profiles. *Sci. Total Environ.* **2012**, *414* (0), 713–721.

(81) Vorkamp, K.; Thomsen, M.; Frederiksen, M.; Pedersen, M.; Knudsen, L. E. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor environment and associations with prenatal exposure. *Environ. Int.* **2011**, *37* (1), 1–10.

(82) Kalachova, K.; Hradkova, P.; Lankova, D.; Hajslova, J.; Pulkrabova, J. Occurrence of brominated flame retardants in household and car dust from the Czech Republic. *Sci. Total Environ.* **2012**, *441* (0), 182–193.

(83) Van den Eede, N.; Dirtu, A. C.; Neels, H.; Covaci, A. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust. *Environ. Int.* **2011**, *37* (2), 454–461.

(84) Ali, N.; Dirtu, A. C.; Eede, N. V. d.; Goosey, E.; Harrad, S.; Neels, H.; Mannelje, A.; Coakley, J.; Douwes, J.; Covaci, A. Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: Indoor sources and human exposure assessment. *Chemosphere* **2012**, *88* (11), 1276–1282.

(85) Dodson, R. E.; Perovich, L. J.; Covaci, A.; Van den Eede, N.; Ionas, A. C.; Dirtu, A. C.; Brody, J. G.; Rudel, R. A. After the PBDE Phase-Out: A Broad Suite of Flame Retardants in Repeat House Dust Samples from California. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (24), 13056–13066.

(86) WHO. 2010. Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf

(87) Orecchio, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles. *Atmos. Environ.* **2011**, *45* (10), 1888–1895.

(88) Mannino, M. R.; Orecchio, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (8), 1801–1817.

(89) Fromme, H.; Lahrz, T.; Piloty, M.; Gebhardt, H.; Oddoy, A.; Rüden, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Sci. Total Environ.* **2004**, *326* (1–3), 143–149.

(90) Wilson, N. K.; Chuang, J. C.; Lyu, C.; Menton, R.; Morgan, M. K. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* **2003**, *13* (3), 187–202.

(91) Batterman, S. A.; Chernyak, S.; Jia, C.; Godwin, C.; Charles, S. Concentrations and Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers from U.S. Houses and Garages. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (8), 2693–2700.

SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR AND SETTLED DUST IN 30 FRENCH DWELLINGS

Olivier Blanchard^{1,2*}, Philippe Glorennec^{1,2}, Fabien Mercier^{1,2}, Nathalie Bonvallot^{1,2}, Cécile Chevrier², Olivier Ramalho³, Corinne Mandin^{3,2} and Barbara Le Bot^{1,2}.

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

²INSERM U1085/IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

³University of Paris-Est / Scientific and Technical Center for Building (CSTB), Marne-la-Vallée, France

CONTENTS:

Details of Reagents and Chemicals,
SVOC extraction from dust, PUF and thermal extraction from airborne particules,
Analysis,
Details of Quality Assurance and Quality Control.

References

Figure S1: Schematic representation of the analytical procedure for dust samples

Figure S2: Schematic representation of the analytical procedure for air samples

Table S1: Phthalates in settled dust (ng/g)

Table S2: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in settled dust (ng/g)

Table S3: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in settled dust (ng/g)

Table S4: Pesticides in settled dust (ng/g)

Table S5: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in settled dust (ng/g)

Table S6: Limits of quantification for each compound in settled dust (ng/g)

Table S7: Phthalates in gas phase (ng/m³)

Table S8: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in gas phase (ng/m³)

Table S9: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in gas phase (ng/m³)

Table S10: Pesticides in gas phase (ng/m³)

Table S11: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in gas phase (ng/m³)

Table S12: Limits of quantification for each compound in gas phase (ng/m³)

Table S13: Phthalates in airborne particles (ng/m³)

Table S14: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in airborne particles (ng/m³)

Table S15: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in airborne particles (ng/m³)

Table S16: Pesticides in airborne particles (ng/m³)

Table S17: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in airborne particles (ng/m³)

Table S18: Limits of quantification for each compound in airborne particles (ng/m³)

Table S19: Concentrations (ng) in the gas phase samples and in the corresponding field blank samples for each compound detected above LOQ at least once in the field blank samples

Table S20: Concentrations (ng) in the airborne particles samples and in the corresponding field blank samples for each compound detected above LOQ at least once in the field blank samples

Reagents and chemicals

Certified standards of aldrin, cis- and trans-chlordane, 4,4'-DDT, dieldrin, alpha-endosulfan, endrin, heptachlor, alpha-HCH, gamma-HCH (lindane), chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, cypermethrin, permethrin, tetramethrin, tributylphosphate, acenaphthene, anthracene, benzo[a]pyrene, fluoranthene, fluorene, phenanthrene, pyrene, PCB 77, 105, 126, butylbenzylphthalate (BBP), di-n-butylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diethylphthalate (DEP), diisobutylphthalate (DiBP), diisononylphthalate (DiNP), dimethoxyethylphthalate (DMEP), dimethylphthalate (DMP), bisphenol A (BPA), fenchlorphos (surrogate standard), fenpropathrin (surrogate standard), methoprotryne (surrogate standard), 4-n-amyphenol (ISTD) and 2,3,4-trichloronitrobenzene (TCNB, ISTD) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). Purity of certified standards was above 97%, except for permethrin (94%). Standards of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and bisphenol M were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Acetone and dichloromethane (DCM) (PLUS-for residual pesticide analysis) were purchased from Carlo Erba Reagents (Val de Reuil, France). Individual standard stock solutions (1 g/L) were prepared in acetone by accurately weighing 25 mg (± 0.1 mg) of certified standards into 25 mL volumetric flasks and stored at -18°C . Nonane solutions (50 mg/L) of BDE 28, 47, 85, 99, 100, 119, 153 and 154, and toluene solutions of BDE-209 (50 mg/L) and ^{13}C -BDE-209 (25 mg/L) were purchased from Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada). Cyclohexane solutions (10 mg/L) of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). A mixture (PCB Mix 21) containing 10 mg/L of 8 PCBs (PCB 28, 31, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) in cyclohexane was supplied by Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). Calibration solutions were prepared by appropriate dilution of individual standard stock solutions and commercial solutions in dichloromethane.

N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA, derivatization reagent) was supplied by ULTRA Scientific (North Kingstown, RI, USA). The Standard Reference Material SRM 2585 (Organic Contaminants in House Dust) was purchased from the National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Celite[®] 545 was purchased from Merck KGaA (Darmstadt, Germany). Chromabond[®] NH₂ (aminopropyl modified silica) glass columns (3 mL / 500 mg) were purchased from Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Düren, Germany). Pesticide Grade Glass Wool was purchased from Supelco (Bellefonte, PA, USA). Glass desorption tubes (17.8 cm length x 6 mm O.D. x 4 mm I.D.) were purchased from Gerstel GmbH & Co. KG (Mülheim an der Ruhr, Germany). Prior to use,

glass wool plugs and glass desorption tubes were heated at 350 °C for 5 minutes to remove trace organic compounds.

Extraction

SVOC extractions from dust were ideally performed on 200 mg of sieved dust (100 µm). After the addition to each sample of 25 µL of Internal Standard (ISTD) solution (¹³C-BDE-209 at 25 mg/L) and 10 µL of surrogate standards solution (fenpropathrin and methoprotrotryne at 10 mg/L), extractions were performed using a pressurized liquid extractor ASE (Accelerated Solvent Extractor) 350 (Dionex Corporation, Sunnyvale, USA). Organic extracts were concentrated to 10 mL at 30°C under a nitrogen stream. A volume of 500 µL was transferred in a 1.5 mL amber glass vial, spiked with 10 µL of ISTD solution (2,3,4-trichloronitrobenzene (TCNB) at 100 mg/L) and stored at -18°C prior to analysis. This intermediate extract was 20 times less concentrated than the final extract and was dedicated to the quantification of bisphenol A (BPA), bisphenol M (BPM) and the most concentrated compounds, such as phthalates. The remaining 9.5 mL were concentrated to 1 mL and quantitatively transferred onto Chromabond® NH₂ glass columns prewashed with 6 mL of dichloromethane (DCM). Elution was performed with 5 mL of DCM. The extracts were later concentrated to 0.5 mL. The final extracts were spiked with 10 µL of TCNB solution at 100 mg/L, transferred to a 1.5 mL amber glass vial and stored at -18°C prior to analysis.

SVOC extractions from PUF were performed using a pressurized liquid extractor (Dionex ASE 350). Internal standard (25 µL of ¹³C-BDE-209 solution at 25 mg/L) and surrogate standards (10 µL of fenpropathrin and methoprotrotryne solution at 10 mg/L) were added to each cell. Extractions were performed once with dichloromethane, as for the settled dust samples. Organic extracts were concentrated to 0.5 mL, spiked with 10 µL of TCNB solution at 100 mg/L, transferred to a 1.5 mL amber glass vial and stored at -18°C prior to analysis.

For airborne particles, the filter from the first sampler was dedicated to the determination of low and high concentration compounds, with the exception of BPA, BPM and BDE-209. It was cut into three parts (one half-filter and 2 quarter-filters). The half-filter was used for the analysis of low concentrated compounds, while the first quarter-filter was dedicated to the analysis of high concentration compounds such as phthalates. The remaining quarter-filter was stored at -18 °C for further analysis. The filter pieces were rolled and inserted into a glass desorption tube fitted with a glass wool plug. The glass tubes were then immediately transferred to the autosampler for analysis. Thermal extraction of the analytes was performed using a Gerstel TDS3/TDSA2 automatic thermal desorption device (Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Germany) coupled via a transfer line to a Cooled Injection System (CIS) (19). Two methods (1 and 2) were carried out for low and high concentration compounds, respectively.

The filter from the second sampler was dedicated to the determination of BPA, BPM and BDE-209. Extractions were performed using a pressurized liquid extractor (Dionex ASE 350). The filter was loaded into a 5 mL stainless steel cell with 3000 mg of Celite[®] 545 and 25 µL of ¹³C-BDE-209 solution at 25 mg/L and 50 µL of 4-n-amyphenol solution at 10 mg/L. Extractions were performed as for settled dust samples. Organic extracts were concentrated to 0.5 mL, spiked with 10 µL of TCNB solution at 100 mg/L, transferred to a 1.5 mL amber glass vial and stored at -18°C prior to analysis.

Analysis

Analyses of the dust and gas phase extracts for SVOCs other than BPA, BPM and BDE-209 were performed using a Trace GC Ultra coupled to a TSQ Quantum GC operated in electron impact ionization (EI) mode (70 eV) (Thermo Scientific). The GC system was equipped with a TriPlus Autosampler and a PTV (Programmable Temperature Vaporizing) injector fitted with an empty baffled glass liner. Calibration solutions and PLE extracts were injected (1 µL) in the splitless mode. Helium was used as column carrier gas at a constant flow rate of 2 mL/min. Chromatographic separation was performed on a Rtx-PCB capillary column (60 m length x 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) supplied by Restek (Lisses, France). The mass spectrometer (triple quadrupole) was operated in the Multiple Reaction Monitoring (MRM) mode and the two most sensitive and specific transitions were monitored for each compound.

For airborne particles, the thermal desorption device was interfaced to a 6890 GC system coupled to a 5975C mass selective detector (MSD) operated in EI mode (Agilent Technologies). The GC system was equipped with a CIS fitted with an empty straight glass liner. Helium was used as column carrier gas at a constant flow rate of 2 mL/min. Chromatographic separation was performed on a Rtx-PCB capillary column. The mass spectrometer was operated in selective ion monitoring (SIM) mode and the two most sensitive and specific ions were monitored for each compound.

Organic extracts (settled dust, gas phase and airborne particles) were analyzed for BDE-209 using a 7890A GC system coupled to a 5975C MSD operated in EI mode (Agilent Technologies). The GC system was equipped with a 7693 Autosampler and a PTV injector fitted with an empty baffled glass liner. A volume of 15 µL (3 x 5 µL) was injected in solvent vent mode (vent flow: 100 mL/min until 0.4 min; purge flow to split vent: 50 mL/min at 3 min) according to the following temperature program: 37°C (held for 0.5 min), ramp at 720°C/min to 315°C. Helium was used as column carrier gas at a constant flow rate of 1 mL/min. Chromatographic separation was performed on a DB-5ms capillary column (15 m length x 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) supplied by Agilent J&W with the following oven temperature program: 37°C (held for 1 min), ramp at 40°C/min to 315°C (held for 18 min).

The interface, ion source and quadrupole temperatures were fixed at 315, 230 and 150°C, respectively. The mass spectrometer was operated in the SIM mode and the two most sensitive and specific ions were monitored.

Organic extracts (settled dust, gas phase and airborne particles) were analyzed for BPA and BPM following a derivatization step (addition of 60 µL of N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA) at room temperature with a minimum reaction time of 30 min) using a 7890A GC system coupled to a 5975C MSD operated in EI mode (Agilent Technologies). The GC system was equipped with a 7683 Autosampler and a Multi-Mode Inlet injector fitted with a liner with glass wool. 2 µL were injected in splitless mode (with a splitless time of 5 min) according to the following temperature program: 70°C (held for 0.5 min), ramp at 250°C/min to 300°C. Helium was used as column carrier gas at a constant flow rate of 1 mL/min. Chromatographic separation was performed on a DB-5ms capillary column (30 m length x 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) with the following oven temperature program: 40°C (held for 2 min), first ramp at 10°C/min to 100°C (held for 4 min) and second ramp at 13°C/min to 300°C (held for 5 min). The interface, ion source and quadrupole temperatures were fixed at 315, 230 and 150°C, respectively. The mass spectrometer was operated in SIM mode and the three most sensitive and specific ions were monitored for each compound.

Quality Assurance and Quality Control

For 200 mg samples of sieved dust, LOQs was 25 ng/g for PCBs and some OCs (*cis*- and *trans*-chlordane, *alpha*-HCH and heptachlor), 62.5 ng/g for musks, OPs, PAHs, PBDEs except BDE-209, pyrethroids, other OCs (aldrin, 4,4'-DDT, dieldrin, *alpha*-endosulfan, endrin and *gamma*-HCH) and some phthalates (BBP, DMEP and DMP), 250 ng/g for BADGE, 500 ng/g for BDE-209 and other phthalates (DBP, DEHP, DEP, DiBP and DiNP), and 1000 ng/g for bisphenols. Quadratic calibration curves were established for each compound by analyzing at least five calibration solutions. All the compounds were quantified with TCNB as ISTD except BDE-209 (¹³C-BDE-209). One procedural blank sample and one sample of the NIST standard reference material SRM 2585 (200 mg) were extracted and analyzed as regular samples for every ten samples to assess whether the samples may have been contaminated during analysis, and to check for method accuracy, respectively. Certified, reference or indicative concentrations in SRM 2585 were available for PAHs, PCBs, chlorinated pesticides, PBDEs, synthetic musk fragrances, phthalates, pyrethroids and OPs. The procedural blank sample consisted of 2800 mg of Celite[®] 545 treated in the same manner as the samples.

For a sampled air volume of 20 m³, LOQs for gas phase were 0.25 ng/m³ for PCBs and some OCs (*cis*- and *trans*-chlordane, *alpha*-HCH and heptachlor), 0.63 ng/m³ for bisphenol

A, DMEP, musks, OPs, PAHs, PBDEs except BDE-209, pyrethroids and other OCs (aldrin, 4,4'-DDT, dieldrin, *alpha*-endosulfan, endrin and *gamma*-HCH), 1.2 ng/m³ for BBP and DMP, 2.5 ng/m³ for BADGE and BDE-209, 5 ng/m³ for bisphenol M, 10 ng/m³ for DEHP, and 25 ng/m³ for other phthalates (DBP, DEP, DiBP and DiNP). Quadratic calibration curves were established for each compound by analyzing at least five calibration solutions. All the compounds were quantified with TCNB as ISTD except BDE-209 (¹³C-BDE-209). One procedural blank sample and two spiked control samples were extracted and analyzed as regular samples for every nine samples. The procedural blank sample consisted of a cleaned PUF treated in the same manner as the samples. Spiked control samples consisted of cleaned PUF spiked with calibration solution.

For TD-GC/MS analysis, instrumental LOQs for airborne particles were 20 pg for OPs, some OCs (aldrin, *cis*- and *trans*-chlordane, 4,4'-DDT, *gamma*-HCH and heptachlor), PAHs, PBDEs except BDE-209, PCBs and some pyrethroids (permethrin and tetramethrin), 200 pg for other OCs (dieldrin, *alpha*-endosulfan and endrin) and DMEP, 1000 pg for DMP, 2000 pg for cypermethrin, 10000 pg for DEP, DiBP, DBP, BBP, DEHP and DiNP, 12500 pg for AHTN, 20000 pg for BADGE and 25000 pg for HHCb, corresponding respectively to LOQs of 2, 20, 100, 200, 1000, 1250, 2000 and 2500 pg/m³ for a sampled air volume of 20 m³ and an analysis of a half-filter. Quadratic calibration curves were established for each SVOC by spiking (1 µL) desorption tubes fitted with glass wool plugs with seven different amounts of SVOCs. Each sample was analyzed twice to check the efficiency of the thermal desorption process.

For PLE-GC/MS analysis (BDE-209 and bisphenols), LOQs for airborne particles were 0.5 ng/m³ for bisphenols and 5 ng/m³ for BDE-209 for a sampled air volume of 20 m³ and an analysis of an entire filter. Quadratic calibration curves were established for each compound by analyzing at least five calibration solutions. BDE-209 was quantified with ¹³C-BDE-209 as ISTD and bisphenols with 4-n-amyphenol. One procedural blank sample (3 g of Celite[®] 545) and one spiked control sample (3 g of Celite[®] 545 spiked with calibration solution) were extracted and analyzed as regular samples for every ten samples.

FIGURE S1. Schematic representation of the analytical procedure for dust samples

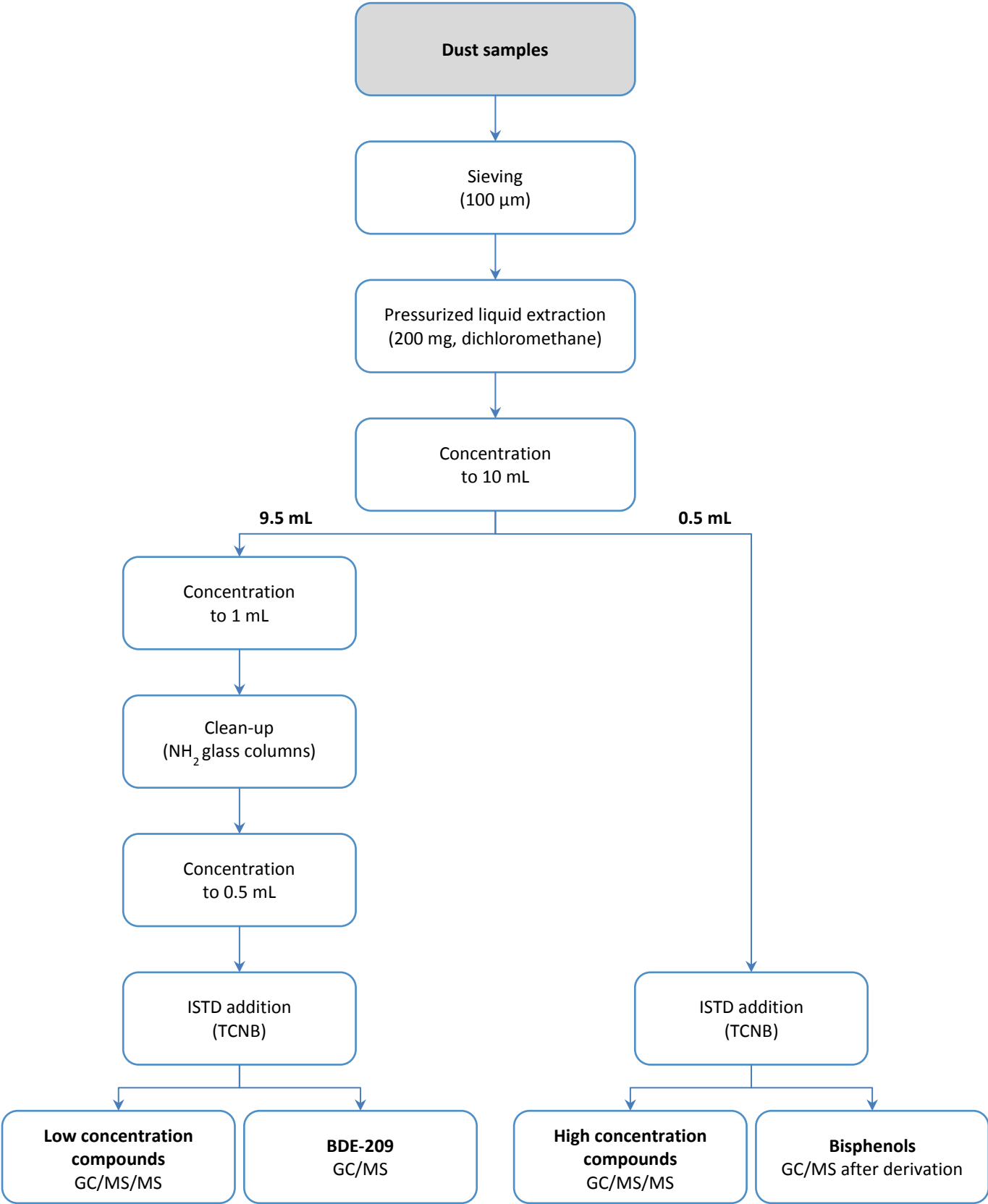


FIGURE S2. Schematic representation of the analytical procedure for air samples

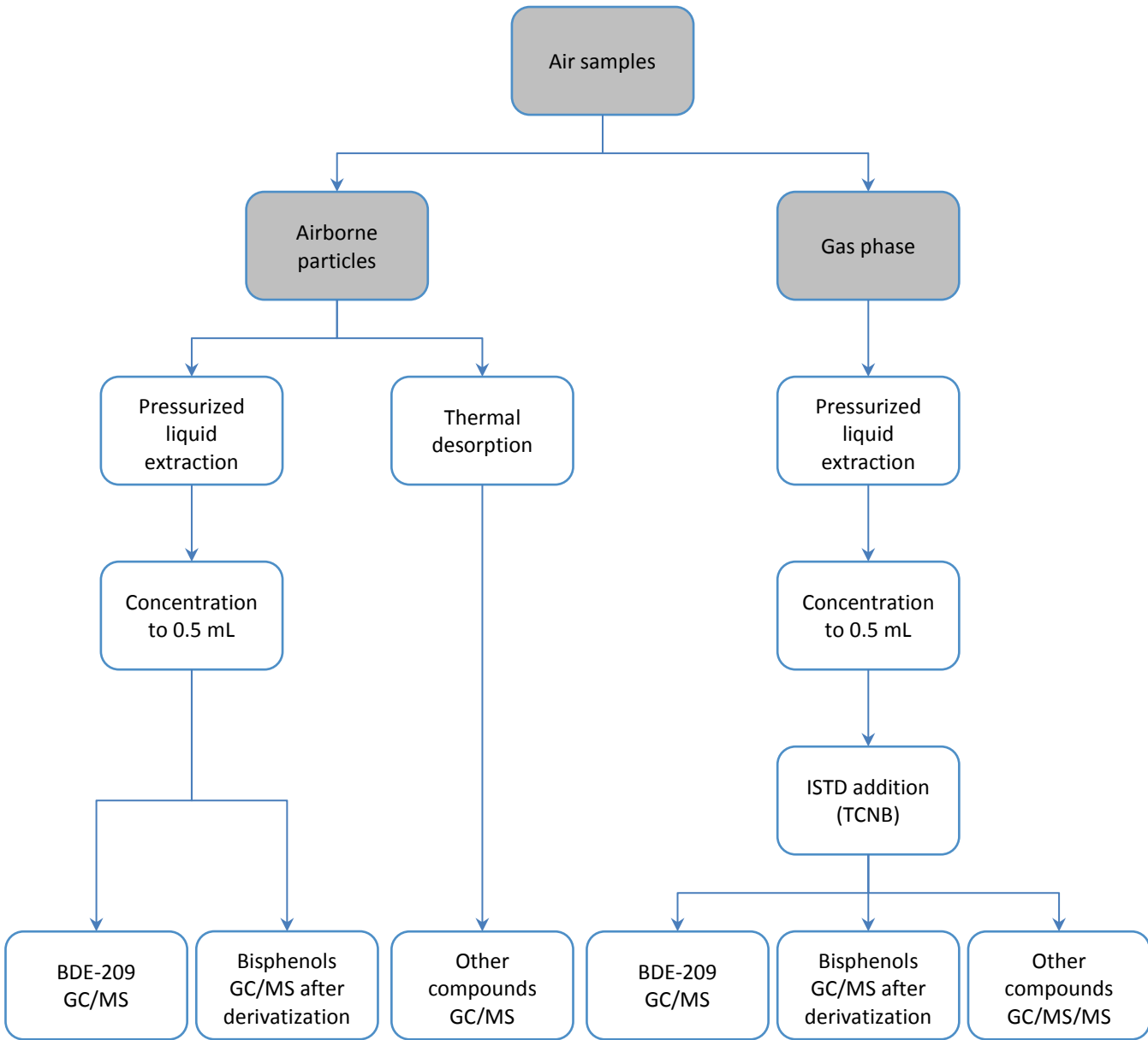


TABLE S1: Phthalates in settled dust (ng/g)

Dwellings	Phthalates							
	DEHP	DBP	DiNP	DiBP	BBP	DMP	DEP	DMEP
1	538010	13765	441650	87380	79500	230	1740	< LQ
2	601230	13165	248405	58025	47010	160	975	< LQ
3	1522750	7105	194845	54240	5320	155	1055	< LQ
4	144427	6455	83391	18564	10455	791	2000	< LQ
5	771440	10940	536530	36485	14795	200	12170	< LQ
6	232588	11853	< LQ	17618	10765	NA	4882	< LQ
7	377263	8614	111444	18357	5327	135	1813	< LQ
8	287356	5596	150671	9308	7918	158	2397	< LQ
9	129250	26000	82750	54813	38250	1438	93625	< LQ
10	763923	31538	91154	55846	13462	1077	10923	< LQ
11	188312	7169	78688	11532	5026	234	< LQ	< LQ
12	335985	6070	332980	10060	6705	160	1615	< LQ
13	207636	22136	155364	15773	9023	NA	NA	< LQ
14	219407	8647	66733	11333	10753	< LQ	4180	< LQ
15	409814	35309	275948	23660	18794	567	61814	< LQ
16	672000	18712	308273	30061	7030	455	11424	< LQ
17	204400	21780	143680	24220	8260	700	27940	< LQ
18	318579	59686	64132	16537	7215	331	16405	< LQ
19	275792	11202	69503	8439	8503	139	2306	< LQ
20	239571	38571	103571	43714	7286	2286	22429	< LQ
21	1189800	23216	157811	126816	12308	227	3697	< LQ
22	734857	35286	129286	46571	9000	1143	13643	< LQ
23	267259	8534	97690	12466	16310	NA	2776	< LQ
24	834045	29818	371864	227182	3591	NA	9318	< LQ
25	285813	12500	272300	13712	2988	187	1775	< LQ
26	66537	3493	108194	15149	2000	< LQ	< LQ	< LQ
27	13667	NA	130750	8333	NA	NA	NA	< LQ
28	18059	< LQ	31519	8059	170	< LQ	< LQ	< LQ
29	384486	3573	78719	12470	1411	103	1622	< LQ
30	290797	8609	194290	30014	33261	188	2913	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 6)

NA: Not Available (Not quantification in the sample due to a LQ/2 > minimal value quantified in the 30 samples)

TABLE S2: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in settled dust (ng/g)

Dwellings	PBDEs				OPs Tributyl phosphate	Bisphenols		
	209	47	99	28-85-100 119-153-154		A	M	BADGE
1	1745	< LQ	< LQ	< LQ	150	5727	< LQ	< LQ
2	830	200	115	< LQ	95	11787	< LQ	< LQ
3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	105	4343	< LQ	< LQ
4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	173	6259	< LQ	< LQ
5	965	< LQ	< LQ	< LQ	255	4498	< LQ	< LQ
6	NA	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	NA
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	129	4412	< LQ	< LQ
8	753	< LQ	151	< LQ	< LQ	4726	< LQ	< LQ
9	NA	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	NA
10	NA	NA	NA	< LQ	NA	20000	< LQ	NA
11	NA	< LQ	< LQ	< LQ	286	3899	< LQ	NA
12	591	< LQ	< LQ	< LQ	110	5344	< LQ	NA
13	NA	NA	NA	< LQ	NA	7557	< LQ	NA
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	87	3160	< LQ	NA
15	< LQ	227	< LQ	< LQ	371	4777	< LQ	< LQ
16	NA	< LQ	< LQ	< LQ	333	4425	< LQ	NA
17	NA	< LQ	NA	< LQ	340	4193	< LQ	NA
18	< LQ	140	< LQ	< LQ	256	2752	< LQ	< LQ
19	< LQ	214	283	< LQ	191	2880	< LQ	374
20	NA	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	NA
21	1690	< LQ	< LQ	< LQ	173	6328	< LQ	< LQ
22	NA	NA	NA	< LQ	1286	NA	< LQ	NA
23	NA	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	< LQ	NA
24	NA	NA	NA	< LQ	NA	14754	< LQ	NA
25	1588	< LQ	< LQ	< LQ	163	4886	< LQ	< LQ
26	NA	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	< LQ	< LQ
27	NA	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	NA
28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	93	10154	< LQ	< LQ
30	NA	< LQ	< LQ	< LQ	188	9142	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 6)

NA: Not Available (Not quantification in the sample due to a LQ/2 > minimal value quantified in the 30 samples)

TABLE S3: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in settled dust (ng/g)

Dwellings	PCBs								
	28	52	101	105	118	138	153	180	31 – 77 - 126
1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	33	< LQ	< LQ
2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	< LQ	< LQ	55	< LQ	30	< LQ	172	260	< LQ
6	NA	< LQ	< LQ	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ
11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	< LQ	< LQ	136	NA	159	136	114	< LQ	< LQ
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	72	93	82	< LQ	82	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
16	< LQ	< LQ	182	< LQ	76	227	297	121	< LQ
17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	NA	< LQ	< LQ
18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ
21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	NA	< LQ	< LQ
24	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ
25	< LQ	175	312	138	113	437	125	113	< LQ
26	< LQ	< LQ	< LQ	104	NA	< LQ	NA	< LQ	< LQ
27	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ
28	< LQ	< LQ	< LQ	52	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA	< LQ	NA	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 6)

NA: Not Available (Not quantification in the sample due to a LQ/2 > minimal value quantified in the 30 samples)

TABLE S4: Pesticides in settled dust (ng/g)

Dwellings	Pesticides											
	4,4'-DDT	Lindane	Chlorpyrifos	Dieldrin	Endrin	Cypermethrin	Permethrin	Tetramethrin	Alpha-HCH	Diazinon	Alpha-endosulfan Aldrin Dichlorvos	Trans-chlordane Cis-chlordane Heptachlor
1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1790	36745	375	< LQ	110	< LQ	< LQ
2	< LQ	184	< LQ	100	< LQ	355	280	< LQ	60	< LQ	< LQ	< LQ
3	< LQ	170	< LQ	645	< LQ	< LQ	265	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	< LQ	100	< LQ	< LQ	< LQ	355	264	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	< LQ	62	< LQ	< LQ	70	175	475	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	500	< LQ	NA	NA	< LQ	< LQ
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	310	386	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	191	< LQ	< LQ	< LQ	452	733	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
11	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	1208	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	915	1885	< LQ	< LQ	110	< LQ	< LQ
13	NA	NA	NA	NA	NA	386	568	3614	< LQ	NA	< LQ	< LQ
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	553	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	< LQ	996	134	< LQ	< LQ	381	588	< LQ	278	< LQ	< LQ	< LQ
16	NA	267	< LQ	NA	NA	< LQ	939	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
17	NA	NA	< LQ	NA	NA	6940	1540	< LQ	< LQ	NA	< LQ	< LQ
18	< LQ	109	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	75	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	22925	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4857	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
21	< LQ	76	< LQ	70	178	< LQ	1968	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
23	NA	NA	< LQ	NA	276	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
25	NA	NA	< LQ	NA	NA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26	NA	NA	< LQ	NA	NA	1299	493	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	< LQ	< LQ
28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1568	1552	284	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30	NA	798	< LQ	NA	NA	< LQ	507	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 6)

NA: Not Available (Not quantification in the sample due to a LQ/2 > minimal value quantified in the 30 samples)

TABLE S5: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in settled dust (ng/g)

Dwellings	PAHs							Synthetic Musks	
	Acenaphthene	Anthracene	Benzo(a)pyrene	Fluoranthene	Fluorene	Phenanthrene	Pyrene	Galaxolide	Tonalide
1	115	185	< LQ	1360	185	1070	1065	920	1095
2	< LQ	< LQ	< LQ	75	< LQ	140	105	690	365
3	< LQ	< LQ	< LQ	85	< LQ	135	140	395	250
4	< LQ	< LQ	< LQ	273	< LQ	318	345	500	245
5	< LQ	< LQ	< LQ	135	< LQ	195	120	4945	555
6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1588	647
7	164	152	< LQ	515	251	889	351	456	181
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	164	103	3158	829
9	NA	NA	NA	NA	NA	875	NA	1563	1000
10	NA	NA	NA	NA	NA	1077	NA	1385	NA
11	< LQ	< LQ	< LQ	NA	NA	260	< LQ	506	403
12	< LQ	< LQ	< LQ	215	90	945	180	825	340
13	NA	NA	NA	NA	NA	386	NA	841	295
14	< LQ	< LQ	< LQ	107	< LQ	187	133	120	100
15	< LQ	< LQ	< LQ	278	258	711	237	1082	608
16	< LQ	< LQ	NA	NA	NA	288	NA	1167	667
17	NA	620	NA	NA	NA	440	280	2120	740
18	< LQ	132	< LQ	< LQ	116	281	157	975	628
19	< LQ	< LQ	< LQ	92	< LQ	139	92	983	3035
20	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2571	NA
21	< LQ	< LQ	92	243	76	341	422	1692	449
22	NA	NA	NA	NA	NA	929	NA	1500	NA
23	< LQ	< LQ	NA	NA	NA	< LQ	NA	379	224
24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2045	NA
25	< LQ	163	< LQ	312	NA	300	387	1275	412
26	< LQ	< LQ	NA	NA	< LQ	< LQ	NA	299	< LQ
27	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	178	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	108	130	1858	913
30	< LQ	< LQ	< LQ	NA	NA	< LQ	< LQ	638	232

LQ: Limit of Quantification (see Table 6)

NA: Not Available (Not quantification in the sample due to a LQ/2 > minimal value quantified in the 30 samples)

TABLE S6: Limits of quantification for each compound in settled dust (ng/g)

Dwellings	Quantity of dust after sieving (mg)	DBP DiNP DiBP DEP DEHP	BBP DMP DMEP	PBDEs			Bisphenol A Bisphenol M	PCBs Chlordane heptachlor	Chlorpyrifos Alpha- endosulfan	Permethrin Cypermethrin Tetramethrin Dichlorvos Diazinon	4.4'-DDT Aldrin Dieldrin Endrin Lindane
				Tributyl phosphate PAHs Galaxolide Tonalide	BADGE	BDE209					
1	200	500	63	63	250	500	1000	25	63	63	63
2	200	500	63	63	250	500	1000	25	63	63	63
3	200	500	63	63	250	500	1000	25	63	63	63
4	110	909	114	114	455	909	1823	45	114	114	114
5	200	500	63	63	250	500	1000	25	63	63	63
6	34	2 941	368	368	1471	2941	5814	147	368	368	368
7	171	585	73	73	292	585	1166	29	73	73	73
8	146	685	86	86	342	685	1374	34	86	86	86
9	16	6250	781	781	9375	6250	12658	313	781	781	781
10	13	7 692	962	962	11538	7692	15385	385	962	962	962
11	77	1 299	162	162	1948	1 299	2611	65	162	162	162
12	200	500	63	63	750	500	1000	25	63	63	63
13	44	2 273	284	284	3409	2 273	4556	114	284	284	284
14	150	667	83	83	1000	667	1338	33	83	83	83
15	97	1 031	129	129	515	1 031	2073	52	129	129	129
16	66	1 515	189	189	758	1 515	3026	76	189	189	189
17	50	2 000	250	250	1000	2 000	3953	100	250	250	250
18	121	826	103	103	413	826	1658	41	103	103	103
19	173	578	72	72	250	578	1157	29	72	72	72
20	7	14 286	1 786	1 786	7143	14 286	29412	714	1 786	1 786	1 786
21	185	541	68	68	270	541	1079	27	68	68	68
22	14	7 143	893	893	3571	7143	14599	357	893	893	893
23	58	1 724	216	216	862	1 724	3460	86	216	216	216
24	22	4 545	568	568	2273	4545	8928	227	568	568	568
25	80	1 250	156	156	625	1 250	2491	63	156	156	156
26	67	1 493	187	187	746	1 493	2994	75	187	187	187
27	12	8 333	1 042	1 042	4167	8 333	17094	417	1 042	1 042	1 042
28	135	7 41	93	93	370	741	1484	37	93	93	93
29	183	541	68	68	273	541	1092	27	68	68	68
30	69	1 449	181	181	725	1 449	2886	72	181	181	181

TABLE S7: Phthalates in gas phase (ng/m³)

Dwellings	Phthalates							
	DEHP	DBP	DiNP	DiBP	BBP	DMP	DEP	DMEP
1	< LQ	107.3	< LQ	1249.2	< LQ	4.1	155.6	< LQ
2	< LQ	180.8	< LQ	1611.2	< LQ	18.3	155.6	< LQ
3	< LQ	91.5	< LQ	2687.2	< LQ	16.0	132.1	< LQ
4	< LQ	92.6	< LQ	602.7	< LQ	39.3	148.5	< LQ
5	< LQ	81.3	< LQ	1431.3	< LQ	24.5	662.7	< LQ
6	< LQ	94.5	34.4	514.6	< LQ	12.8	198.4	< LQ
7	< LQ	49.5	< LQ	229.9	< LQ	16.7	65.3	< LQ
8	< LQ	31.2	< LQ	168.2	< LQ	6.9	197.5	< LQ
9	< LQ	80.4	31.2	1531.6	< LQ	10.4	132.5	< LQ
10	< LQ	60.0	< LQ	389.4	6.5	10.5	182.2	< LQ
11	< LQ	110.0	< LQ	250.2	< LQ	8.4	329.7	< LQ
12	< LQ	10.4	< LQ	42.5	< LQ	1.7	42.3	< LQ
13	< LQ	208.5	< LQ	712.8	< LQ	50.8	86.7	< LQ
14	< LQ	64.2	< LQ	277.5	1.7	5.1	92.6	< LQ
15	< LQ	124.5	< LQ	336.2	1.5	6.2	160.0	< LQ
16	< LQ	39.7	35.6	297.6	2.3	8.0	123.9	< LQ
17	< LQ	108.0	< LQ	174.8	< LQ	6.6	710.7	< LQ
18	< LQ	84.5	< LQ	148.0	< LQ	2.3	102.5	< LQ
19	< LQ	43.2	< LQ	128.8	< LQ	1.8	39.4	< LQ
20	< LQ	69.3	< LQ	201.7	< LQ	5.8	147.2	< LQ
21	20.2	160.9	< LQ	1900.3	3.6	5.6	180.1	< LQ
22	11.3	154.9	< LQ	221.3	2.2	10.4	129.6	< LQ
23	< LQ	70.1	< LQ	238.0	< LQ	4.8	588.4	< LQ
24	< LQ	234.2	< LQ	257.2	< LQ	4.8	229.0	< LQ
25	10.0	111.2	< LQ	379.3	1.2	17.6	206.9	< LQ
26	< LQ	59.4	< LQ	1131.6	< LQ	20.1	180.1	< LQ
27	< LQ	62.7	< LQ	179.8	< LQ	10.5	113.3	< LQ
28	< LQ	64.0	< LQ	316.3	< LQ	6.5	101.8	< LQ
29	< LQ	77.3	< LQ	475.9	< LQ	5.6	357.1	< LQ
30	< LQ	104.3	< LQ	870.5	< LQ	9.9	176.0	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 12)

TABLE S8: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in gas phase (ng/m³)

Dwellings	PBDEs		OPs	Bisphenols		
	209	28 - 47 - 85 - 99 100 - 119 - 153 - 154	Tributyl phosphate	A	M	BADGE
1	< LQ	< LQ	2.0	< LQ	< LQ	< LQ
2	< LQ	< LQ	1.2	< LQ	< LQ	< LQ
3	< LQ	< LQ	1.9	< LQ	< LQ	< LQ
4	< LQ	< LQ	4.8	< LQ	< LQ	< LQ
5	< LQ	< LQ	0.9	< LQ	< LQ	< LQ
6	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	< LQ	< LQ
7	< LQ	< LQ	1.0	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	4.5	< LQ	2.2	< LQ	< LQ	< LQ
10	17.0	< LQ	2.1	< LQ	< LQ	< LQ
11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	< LQ	< LQ	2.5	< LQ	< LQ	< LQ
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
17	< LQ	< LQ	0.8	< LQ	< LQ	< LQ
18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	< LQ	< LQ	0.8	< LQ	< LQ	< LQ
20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21	< LQ	< LQ	1.8	< LQ	< LQ	2.8
22	< LQ	< LQ	2.7	< LQ	< LQ	< LQ
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24	< LQ	< LQ	1.8	< LQ	< LQ	< LQ
25	< LQ	< LQ	5.4	< LQ	< LQ	< LQ
26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27	< LQ	< LQ	1.3	< LQ	< LQ	< LQ
28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	2.8	< LQ	< LQ	< LQ
30	< LQ	< LQ	1.0	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 12)

TABLE S9: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in gas phase (ng/m³)

Dwellings	PCBs								
	28	31	52	101	105	118	138	153	77-126-180
1	0.30	0.30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	0.25	< LQ	0.30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	0.25	< LQ	0.25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
6	< LQ	< LQ	0.45	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	< LQ	< LQ	1.30	2.21	0.40	1.10	0.65	0.70	< LQ
14	< LQ	< LQ	0.35	0.25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
16	< LQ	< LQ	0.25	0.40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 12)

TABLE S10: Pesticides in gas phase (ng/m³)

Dwellings	Pesticides									
	4.4'-DDT	Lindane	Aldrin	Dieldrin	Alpha-endosulfan	Alpha-HCH	Chlorpyrifos	Diazinon	Cypermethrin Permethrin Tetramethrin Dichlorvos Endrin	Trans-chlordane Cis-chlordane Heptachlor
1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2.45	< LQ	< LQ
2	< LQ	6.9	< LQ	0.9	< LQ	3.9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
3	2.4	13.0	< LQ	5.5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	< LQ	11.3	0.8	< LQ	< LQ	9.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	< LQ	2.9	< LQ	< LQ	< LQ	0.5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
6	< LQ	0.9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	1.9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	< LQ	1.2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
10	< LQ	2.3	< LQ	< LQ	1.3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
11	< LQ	1.7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	1.1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	< LQ	1.1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
14	< LQ	1.0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	< LQ	66.1	< LQ	< LQ	< LQ	34.7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
16	< LQ	8.2	< LQ	< LQ	< LQ	1.9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1.2	< LQ	< LQ	< LQ
18	< LQ	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	< LQ	1.0	< LQ	< LQ	< LQ	0.5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
20	< LQ	2.2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21	< LQ	3.4	< LQ	0.6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22	< LQ	0.8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.7	< LQ	< LQ	< LQ
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24	< LQ	1.2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25	< LQ	1.1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
26	< LQ	2.1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27	< LQ	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28	< LQ	7.2	1.19	2.6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30	< LQ	23.9	< LQ	< LQ	< LQ	0.3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 12)

TABLE S11: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in gas phase (ng/m³)

Dwellings	PAHs						Musks		
	Acenaphthene	Anthracene	Benzo(a)pyrene	Fluoranthene	Fluorene	Phenanthrene	Pyrene	Galaxolide	Tonalide
1	0.8	1.9	< LQ	0.8	4.0	11.9	0.65	49.9	16.1
2	0.8	< LQ	< LQ	< LQ	3.8	7.3	< LQ	77.7	17.5
3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5.0	6.3	< LQ	58.3	15.0
4	< LQ	< LQ	< LQ	0.8	5.5	13.1	< LQ	120.8	23.7
5	0.9	< LQ	< LQ	< LQ	3.3	5.9	< LQ	124.3	23.2
6	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	3.7	6.3	< LQ	331.4	27.2
7	10.3	< LQ	< LQ	< LQ	11.2	7.8	< LQ	64.8	8.2
8	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	4.2	4.4	< LQ	293.9	22.6
9	1.3	1.5	< LQ	< LQ	6.2	8.6	< LQ	46.3	10.9
10	0.8	3.1	< LQ	2.7	11.3	65.6	1.75	54.0	14.5
11	0.8	0.9	< LQ	< LQ	3.5	6.7	< LQ	27.4	12.3
12	0.8	0.6	< LQ	< LQ	2.8	5.9	< LQ	18.9	4.2
13	22.9	2.2	< LQ	1.4	33.5	40.9	0.9	80.0	18.6
14	0.7	1.0	< LQ	1.0	2.6	8.2	1.0	15.4	6.7
15	3.1	5.5	< LQ	1.4	22.6	51.9	1.0	16.9	12.1
16	1.4	< LQ	< LQ	< LQ	2.8	8.0	< LQ	53.2	17.7
17	1.3	1.3	< LQ	< LQ	4.1	6.9	< LQ	167.5	19.9
18	< LQ	1.0	< LQ	< LQ	1.8	6.7	< LQ	64.8	24.4
19	0.8	< LQ	< LQ	< LQ	3.3	8.1	< LQ	15.2	4.6
20	1.3	0.7	< LQ	< LQ	3.7	8.7	< LQ	119.9	22.0
21	2.8	1.0	< LQ	0.9	8.5	14.9	1.0	81.7	11.0
22	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	3.2	7.1	< LQ	56.7	11.0
23	0.9	< LQ	< LQ	< LQ	2.7	6.1	< LQ	21.5	12.0
24	0.9	< LQ	< LQ	< LQ	3.2	7.1	< LQ	150.2	12.4
25	1.8	1.1	< LQ	1.0	4.2	10.4	1.0	142.8	47.7
26	0.9	0.8	< LQ	1.0	3.7	8.7	0.9	51.1	8.3
27	0.8	< LQ	< LQ	< LQ	2.6	5.4	< LQ	46.9	24.2
28	< LQ	0.7	< LQ	0.7	< LQ	6.0	< LQ	127.4	10.5
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6.7	< LQ	686.9	180.3
30	0.7	< LQ	< LQ	< LQ	2.1	6.8	< LQ	18.8	7.1

LQ: Limit of Quantification (see Table 12)

TABLE S12: Limits of quantification for each compound in gas phase (ng/m³)

Dwellings	Volume sampling (m ³)	DBP DiBP DEP DiNP	DEHP	DMP BBP	DMEP	BDE209	PBDEs	Bisphenol M	Bisphenol A	PCBs	Permethrin	4.4'-DDT	
							Tributyl phosphate			Cis-chlordane	Cypermethrin		
							PAHs			Trans-chlordane	Tetramethrin		
							Galaxolide			Heptachlor	Diazinon	Dichlorvos	Aldrin
							Tonalide			Alpha-HCH	Chlorpyrifos	Endrin	Dieldrin
											Alpha-endosulfan	Lindane	
1	20.0	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
2	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
3	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
4	20.2	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
5	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	10.0	0.25	0.6	0.6	
6	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
7	19.8	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
8	20.4	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	5.0	0.6	0.25	0.6	0.6	
9	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
10	20.0	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
11	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
12	19.7	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
13	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
14	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
15	19.7	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
16	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	7.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
17	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
18	19.9	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
19	19.7	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
20	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
21	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	5.0	0.25	0.6	0.6	
22	20.2	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	6.4	0.25	0.6	0.6	
23	19.7	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	3.0	0.25	0.6	0.6	
24	19.8	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	4.9	0.25	0.6	0.6	
25	20.3	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	3.6	0.25	0.6	0.6	
26	20.2	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	0.6	0.25	0.6	0.6	
27	20.0	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	5.0	0.25	0.6	0.6	
28	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	3.1	0.25	0.6	0.6	
29	20.1	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	2.3	0.25	0.6	0.6	
30	19.8	25	10	1.3	0.6	2.5	0.6	2.5	3.4	0.25	0.6	0.6	

TABLE S13: Phthalates in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	Phthalates						
	DEHP	DBP	DiNP	DiBP	BBP	DEP	DMP DMEP
1	100.4	13.2	30.2	97.6	14.6	1.23	< LQ
2	37.5	25.0	17.7	98.7	4.6	< LQ	< LQ
3	112.8	10.2	9.4	52.8	1.1	< LQ	< LQ
4	22.1	9.0	7.4	15.1	2.0	< LQ	< LQ
5	42.4	18.1	37.2	66.2	3.4	3.42	< LQ
6	37.1	26.4	9.0	32.9	4.4	1.29	< LQ
7	54.7	4.7	26.9	13.1	3.2	< LQ	< LQ
8	26.0	26.9	57.1	53.5	1.3	2.87	< LQ
9	74.4	7.3	19.6	35.6	3.2	1.51	< LQ
10	77.6	10.1	22.6	18.1	5.8	1.17	< LQ
11	31.7	57.8	11.3	42.0	2.3	2.53	< LQ
12	21.7	48.6	11.3	71.7	2.0	2.52	< LQ
13	48.9	13.2	27.4	12.9	2.3	1.09	< LQ
14	37.2	22.7	7.3	27.9	2.2	< LQ	< LQ
15	58.8	55.9	18.2	35.8	2.4	3.58	< LQ
16	40.5	51.5	7.9	116.0	2.1	2.61	< LQ
17	158.0	21.0	13.8	14.2	1.7	2.96	< LQ
18	69.0	44.2	29.8	23.1	3.4	1.84	< LQ
19	39.4	3.2	8.5	4.5	2.2	0.99	< LQ
20	29.0	35.3	3.4	53.1	2.1	1.63	< LQ
21	116.2	10.6	26.6	57.4	10.0	< LQ	< LQ
22	27.6	22.7	4.6	14.5	2.4	< LQ	< LQ
23	32.5	16.0	3.4	21.8	5.1	3.74	< LQ
24	24.0	23.5	13.2	15.7	2.1	< LQ	< LQ
25	64.8	2.9	22.9	< LQ	2.3	< LQ	< LQ
26	24.0	13.6	4.2	104.0	1.8	< LQ	< LQ
27	64.6	3.3	31.2	< LQ	3.8	< LQ	< LQ
28	73.6	10.8	20.0	20.6	8.6	< LQ	< LQ
29	30.3	3.9	5.1	12.9	1.2	< LQ	< LQ
30	53.6	17.9	18.9	82.6	8.1	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 18)

TABLE S14: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Organophosphorus compounds (Ops) and Bisphenols in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	PBDEs				OPs	Bisphenols		
	47	99	100	28 - 85 - 119 153 -154 - 209	Tributyl phosphate	A	M	BADGE
1	0.004	0.003	< LQ	< LQ	2.36	1.3	< LQ	< LQ
2	0.003	0.004	< LQ	< LQ	3.55	0.5	< LQ	< LQ
3	0.003	0.005	< LQ	< LQ	1.30	0.7	< LQ	< LQ
4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3.85	< LQ	< LQ	< LQ
5	0.007	0.004	< LQ	< LQ	5.96	< LQ	< LQ	< LQ
6	0.012	0.017	0.003	< LQ	6.94	0.8	< LQ	< LQ
7	0.001	< LQ	< LQ	< LQ	1.05	1.0	< LQ	< LQ
8	< LQ	0.003	< LQ	< LQ	2.38	0.9	< LQ	< LQ
9	0.045	0.023	0.006	< LQ	1.17	2.7	< LQ	< LQ
10	0.016	0.012	0.003	< LQ	3.66	< LQ	< LQ	< LQ
11	0.003	0.002	< LQ	< LQ	3.87	0.6	< LQ	< LQ
12	0.002	0.004	< LQ	< LQ	0.76	0.5	< LQ	< LQ
13	0.043	0.023	0.006	< LQ	0.28	1.6	< LQ	< LQ
14	0.011	0.012	0.002	< LQ	2.83	1.3	< LQ	< LQ
15	0.009	0.006	0.002	< LQ	2.02	1.8	< LQ	< LQ
16	0.004	0.005	< LQ	< LQ	2.21	5.3	< LQ	< LQ
17	0.015	0.012	0.003	< LQ	2.01	2.2	< LQ	< LQ
18	0.058	0.047	0.011	< LQ	1.26	1.2	< LQ	< LQ
19	0.03	0.022	0.005	< LQ	0.46	0.8	< LQ	< LQ
20	0.004	0.005	< LQ	< LQ	2.86	< LQ	< LQ	< LQ
21	0.056	0.032	0.009	< LQ	0.41	1.5	< LQ	< LQ
22	0.006	0.008	0.002	< LQ	7.34	< LQ	< LQ	< LQ
23	0.031	0.018	0.005	< LQ	2.04	< LQ	< LQ	< LQ
24	0.005	0.007	< LQ	< LQ	1.33	< LQ	< LQ	< LQ
25	0.134	0.082	0.019	< LQ	0.31	< LQ	< LQ	< LQ
26	0.047	0.023	0.008	< LQ	1.59	< LQ	< LQ	< LQ
27	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.39	0.6	< LQ	< LQ
28	0.007	0.011	0.003	< LQ	1.84	< LQ	< LQ	< LQ
29	0.013	0.013	0.004	< LQ	0.83	< LQ	< LQ	< LQ
30	0.003	0.003	< LQ	< LQ	3.44	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 18)

TABLE S15: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	PCB								
	31	52	101	105	118	138	153	180	28 - 77 - 126
1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.002	0.003	< LQ
6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
13	< LQ	0.004	0.028	0.036	0.069	0.100	0.052	0.034	< LQ
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.003	0.003	< LQ
17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
24	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.004	0.005	< LQ
26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
27	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
28	0.006	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 18)

TABLE S16: Pesticides in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	Pesticides											
	DDT 44 ¹	Lindane	Aldrin	Dieldrin	Trans-chlordane	Cypermethrin	Permethrin	Tetramethrin	Diazinon	Chlorpyrifos	Endrin Alpha-endosulfan Heptachlor Cis-chlordane	Dichlorvos Alpha-HCH
1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.400	< LQ	0.056	< LQ	< LQ	NA
2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.003	< LQ	< LQ	NA
3	0.200	0.026	< LQ	0.05	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.002	< LQ	< LQ	NA
5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.019	< LQ	< LQ	NA
6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.023	< LQ	0.004	< LQ	< LQ	NA
7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.002	< LQ	< LQ	NA
9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.083	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.062	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.076	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	85.0	< LQ	< LQ	< LQ	NA
14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.003	0.007	< LQ	< LQ	NA
15	< LQ	0.097	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.005	< LQ	< LQ	NA
16	< LQ	0.010	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.064	< LQ	0.006	< LQ	< LQ	NA
17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.166	0.006	< LQ	0.007	< LQ	NA
18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
20	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.145	0.003	0.022	< LQ	< LQ	NA
21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.004	< LQ	0.003	< LQ	NA
23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.006	< LQ	< LQ	< LQ	NA
24	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.3	0.178	< LQ	0.006	< LQ	< LQ	NA
27	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA
28	< LQ	< LQ	< LQ	0.02	0.016	< LQ	0.066	0.002	< LQ	< LQ	< LQ	NA
29	< LQ	< LQ	0.007	< LQ	< LQ	< LQ	1.5	8.077	< LQ	< LQ	< LQ	NA
30	< LQ	0.021	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.059	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	NA

LQ: Limit of Quantification (see Table 18)

NA: Not Available (compound not analyzed by the method)

TABLE S17: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Synthetic Musks in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	PAHs						Musks	
	Acenaphthene Fluorene	Anthracene	Benzo(a)pyrene	Fluoranthene	Phenanthrene	Pyrene	Galaxolide	Tonalide
1	NA	0.005	0.151	0.028	0.025	0.03	< LQ	< LQ
2	NA	0.004	0.055	0.012	0.013	0.011	< LQ	< LQ
3	NA	0.003	0.086	0.02	0.019	0.022	< LQ	< LQ
4	NA	0.004	0.074	0.017	0.017	0.015	< LQ	< LQ
5	NA	0.01	0.181	0.094	0.077	0.073	< LQ	< LQ
6	NA	0.011	0.145	0.118	0.093	0.094	< LQ	< LQ
7	NA	0.014	0.226	0.097	0.087	0.099	< LQ	< LQ
8	NA	0.012	0.181	0.119	0.091	0.097	< LQ	< LQ
9	NA	0.003	0.043	0.012	0.014	0.011	< LQ	< LQ
10	NA	0.008	0.033	0.038	0.056	0.03	< LQ	< LQ
11	NA	< LQ	0.076	0.015	0.012	0.015	< LQ	< LQ
12	NA	0.004	0.043	0.014	0.015	0.013	< LQ	< LQ
13	NA	0.018	0.228	0.075	0.088	0.053	< LQ	< LQ
14	NA	0.008	0.444	0.037	0.034	0.039	< LQ	< LQ
15	NA	0.006	0.07	0.019	0.037	0.017	< LQ	< LQ
16	NA	0.002	0.036	0.008	0.009	0.007	< LQ	< LQ
17	NA	0.015	0.127	0.154	0.124	0.111	< LQ	< LQ
18	NA	0.014	0.232	0.157	0.136	0.109	< LQ	< LQ
19	NA	0.006	0.06	0.021	0.025	0.017	< LQ	< LQ
20	NA	0.004	0.049	0.016	0.012	0.017	< LQ	< LQ
21	NA	0.018	0.667	0.061	0.055	0.055	< LQ	< LQ
22	NA	0.006	0.043	0.031	0.024	0.026	< LQ	< LQ
23	NA	0.007	0.044	0.026	0.025	0.021	< LQ	< LQ
24	NA	0.005	0.022	0.014	0.022	0.014	< LQ	< LQ
25	NA	0.01	0.171	0.025	0.029	0.027	< LQ	< LQ
26	NA	< LQ	0.01	0.005	0.008	0.006	< LQ	< LQ
27	NA	0.01	0.055	0.014	0.022	0.016	< LQ	< LQ
28	NA	0.008	0.045	0.015	0.019	0.012	< LQ	< LQ
29	NA	0.003	0.014	0.018	0.02	0.014	< LQ	< LQ
30	NA	< LQ	0.012	0.022	0.026	0.018	< LQ	< LQ

LQ: Limit of Quantification (see Table 18)

NA: Not Available (compound not analyzed by the method)

TABLE S18: Limits of quantification for each compound in airborne particles (ng/m³)

Dwellings	Volume sampling (m ³)	DMEP	DEP DiBP DBP BBP DEHP DiNP	DMP	BDE209	Bisphenol M Bisphenol A	BADGE	Galaxolide	Tonalide	Cypermethrin	Alpha-endosulfan Dieldrin Endrin	PCBs PBDEs Tributyl phosphate HAPs 4,4'-DDT Chlordane	Permethrin Tetramethrin Lindane Heptachlor Aldrin Chlorpyrifos Diazinon
1	20.0	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
2	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
3	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
4	20.2	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
5	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
6	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
7	19.8	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
8	20.4	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
9	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
10	20.0	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
11	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
12	19.7	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
13	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
14	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
15	19.7	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
16	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
17	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
18	19.9	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
19	19.7	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
20	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
21	20.1	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
22	20.2	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
23	19.7	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
24	19.8	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
25	20.3	0.02	1.0	0.1	6.6	0.7	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
26	20.2	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
27	20.0	0.02	1.0	0.1	5.0	0.5	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
28	20.1	0.02	1.0	0.1	20.0	2.0	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
29	20.1	0.02	1.0	0.1	6.6	0.7	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002
30	19.8	0.02	1.0	0.1	6.7	0.7	2.0	2.5	1.3	0.2	0.02	0.002	0.002

TABLE S19: Concentrations (ng) in the gas phase samples and in the corresponding field blank samples for each compound detected above LOQ at least once in the field blank samples

Dwellings	DEP		DiBP		BBP		DEHP		DiNP	
	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample
1	n.r.	3107	n.r.	24943	n.r.	< 25	n.r.	< 200	n.r.	< 500
2	< 500	3130	< 500	32413	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
3	< 500	2662	< 500	54142	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
4	n.r.	2994	n.r.	12149	n.r.	< 25	n.r.	< 200	n.r.	< 500
5	< 500	13212	< 500	28538	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
6	< 500	3991	< 500	10352	43	< 25	< 200	< 200	< 500	692
7	< 500	1295	< 500	4558	< 25	< 25	232	< 200	< 500	< 500
8	< 500	4026	< 500	3430	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
9	< 500	2632	< 500	30415	25	< 25	< 200	< 200	< 500	619
10	< 500	3648	< 500	7794	< 25	130	< 200	< 200	< 500	< 500
11	< 500	6574	< 500	4988	25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
12	< 500	834	< 500	838	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
13	< 500	1729	< 500	14219	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
14	< 500	1861	< 500	5578	< 25	35	< 200	< 200	< 500	< 500
15	< 500	3151	< 500	6623	< 25	29	< 200	< 200	< 500	< 500
16	< 500	2496	< 500	5992	< 25	47	227	< 200	< 500	717
17	< 500	14054	< 500	3456	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
18	< 500	2043	< 500	2950	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
19	< 500	774	< 500	2533	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
20	< 500	2955	< 500	4049	28	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
21	< 500	3637	< 500	38382	< 25	72	< 200	407	< 500	< 500
22	< 500	2548	< 500	4351	< 25	44	< 200	222	1286	< 500
23	< 500	11667	< 500	4718	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
24	< 500	4653	< 500	5225	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
25	704	4176	< 500	7658	< 25	25	< 200	201	735	< 500
26	845	3600	< 500	22618	< 25	< 25	< 200	< 200	1007	< 500
27	534	2282	< 500	3622	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500
28	503	2045	< 500	6354	< 25	< 25	< 200	< 200	925	< 500
29	717	7081	584	9436	< 25	< 25	383	< 200	14543	< 500
30	< 500	3536	< 500	17487	< 25	< 25	< 200	< 200	< 500	< 500

TABLE S20: Concentrations (ng) in the airborne particles samples and in the corresponding field blank samples for each compound detected above LOQ at least once in the field blank samples

Dwellings	DEP		DiBP		DBP		DEHP		DiNP	
	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample	Field blank sample	Sample
1	13	38*	< 20	1951	< 20	263	< 20	2004	< 20	603
2	22	32*	< 20	1974	< 20	502	< 20	754	< 20	356
3	13	32*	37	1056	< 20	206	< 20	2273	< 20	190
4	14	33*	67	301	< 20	182	< 20	446	< 20	149
5	9.3	68	31	1324	< 20	361	< 20	846	< 20	742
6	30	56*	< 20	659	31	531	67	747	< 20	182
7	24	32*	30	261	48	142*	< 20	1084	< 20	534
8	4.5	59	< 20	1071	< 20	549	< 20	530	< 20	1164
9	6.9	30	< 20	711	< 20	144	< 20	1477	< 20	389
10	11	35*	33	362	< 20	202	< 20	1554	< 20	452
11	8.5	50	< 20	841	< 20	1152	< 20	633	< 20	226
12	8.0	50	< 20	1434	< 20	958	< 20	427	< 20	223
13	3.4	22	39	258	< 20	264	< 20	976	< 20	548
14	9.9	27*	32	557	< 20	456	< 20	747	< 20	147
15	4.1	70	< 20	716	< 20	1101	< 20	1158	< 20	358
16	5.5	52	< 20	2320	< 20	1037	< 20	816	< 20	159
17	7.2	59	47	284	< 20	415	36	3125	< 20	272
18	6.5	37	< 20	462	< 20	880	< 20	1374	< 20	594
19	2.0	20	< 20	90	< 20	64	< 20	775	< 20	168
20	13	45*	31	1061	< 20	708	< 20	582	< 20	68
21	42	21*	39	1148	20	214	< 20	2348	< 20	537
22	34	< 20	37	291	27	446	< 20	542	< 20	91
23	8.9	74	< 20	437	< 20	316	< 20	645	< 20	67
24	15	31*	43	314	46	477	159	575	25	268
25	42	< 20	103	117*	42	100*	< 20	1307	< 20	462
26	43	34*	46	2079	< 20	271	< 20	479	< 20	84
27	38	< 20	94	100*	25	91*	< 20	1302	< 20	628
28	6.1	< 20	24	412	< 20	218	< 20	1478	< 20	402
29	6.9	24*	26	258	< 20	77	< 20	600	< 20	100
30	8.5	27*	< 20	1652	< 20	360	< 20	1077	< 20	379

* Field blank corrected results

Chapitre 4 : Etude de la distribution des COSVs dans les différents compartiments et prédiction de leur concentration

4.1 Introduction

Comme décrit au chapitre 1.3, les COSVs présents en phase gazeuse ont la propriété de se s'adsorber et/ou s'absorber sur les différentes surfaces intérieures, incluant les particules en suspension, les poussières sédimentées et les occupants. En conséquence, l'exposition aux COSVs dans l'environnement intérieur peut se produire par inhalation, par ingestion de poussières déposées au sol mais également par contact cutané (air et poussières sédimentées). Ainsi, la connaissance de la distribution des COSVs est importante car elle détermine la façon dont est exposée la population générale dans ces environnements. Cette information est particulièrement requise pour estimer la dose inhalée et le dépôt des aérosols dans l'arbre respiratoire (Hinds 1999; Ott 2007). Par ailleurs, des travaux récents tendent à montrer que la voie cutanée, considérée jusqu'à ces dernières années comme mineure pour les expositions environnementales, pourrait représenter une part non négligeable pour certains composés, notamment ceux présents en phase gazeuse (Bekö et al. 2013; Weschler and Nazaroff 2012). Enfin, une meilleure connaissance de cette distribution peut également aider à développer de nouvelles approches en termes de méthodes d'échantillonnage, à proposer des recommandations en terme de stratégie de réduction des expositions et à mieux renseigner les modèles qui sont proposés pour estimer les concentrations de ces composés dans les différents compartiments.

Concernant ce dernier point, la distribution des COSVs entre la phase gazeuse et les particules a été particulièrement étudiée dans l'air ambiant (Junge, 1977; Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987; Finizio et al., 1997) mais dans une moindre mesure dans les environnements intérieurs. Toutefois, la nécessité de développer des modèles pour estimer l'exposition de la population générale dans ces environnements a été exprimée par plusieurs auteurs (Bradman and Whyatt 2005; Egeghy et al. 2012; Liroy et al. 2002; Wambaugh et al. 2013). En réponse, Weschler et Nazaroff ont été les premiers à proposer un modèle pour les COSVs, basé sur leurs propriétés physico-chimiques, et permettant de décrire leur comportement dans l'environnement intérieur (Weschler et al. 2008; Weschler and Nazaroff 2008; Weschler and Nazaroff 2010). Ce modèle d'équilibre est fondé sur le principe que la sorption de la phase gazeuse est le mécanisme dominant qui permet, pour un composé

donné, de relier les particules en suspension et les poussières sédimentées, et ainsi pouvoir prédire leurs concentrations. Weschler et Nazaroff ont ainsi testé ce modèle d'équilibre pour estimer la distribution d'un COSV entre la phase gazeuse et les poussières sédimentées en utilisant les données de concentrations mesurées dans différentes études (Weschler and Nazaroff 2010). Les résultats ont permis de montrer que le coefficient de partage octanol-air (K_{oa}) peut être un bon prédicteur de la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de la connaissance de sa concentration dans la phase gazeuse. Toutefois, ces travaux ont été réalisés à partir de mesures de concentrations des COSVs dans l'air intérieur ne dissociant pas la phase gazeuse de la phase particulaire. En effet, il existe très peu de données des COSVs dans les environnements intérieurs qui ont étudié les deux phases de manière distincte (Blanchard et al. 2014b). Les travaux de Weschler et Nazaroff sont donc basés sur une estimation de la fraction gazeuse à partir de la concentration totale des COSVs dans l'air intérieur.

Ce chapitre du manuscrit a pour objectif de tester le modèle d'équilibre décrit par Weschler et Nazaroff en utilisant les concentrations des COSVs mesurées dans la phase gazeuse, les particules en suspension et les poussières sédimentées au sein des 30 logements français (Blanchard et al. 2014b).

4.2 Résultats et discussion

Les résultats de cette étude ont été soumis pour publication dans la revue *Environmental Science & Technology* (Blanchard et al. 2014a).

La comparaison entre les phases gazeuse et particulaire des principaux COSVs quantifiés dans les 30 logements français est illustrée par la figure 10. Elle montre clairement des différences dans la répartition de ces composés, certains se trouvant préférentiellement en phase gazeuse comme le DEP, le phénanthrène, le γ -HCH, le galaxolide, le tonalide et le DMP, d'autres en phase particulaire comme le DEHP, le BPA, le DINP ou d'autres pouvant être présents à la fois dans la phase gazeuse et la phase particulaire comme le DiBP, le DBP, le BBP et le TBP. Comme indiqué sur la figure 10, la répartition des composés entre les deux

phases dépend clairement de leur volatilité (leur pression de vapeur saturante) ou inversement de leur K_{oa} , les deux paramètres étant corrélés (Cf. chapitre 1.3.2). Ainsi, lorsque le K_{oa} augmente, la fraction d'un composé dans la phase gazeuse a tendance à diminuer. Pour prendre l'exemple des phtalates, les composés les plus volatils dont le $\log K_{oa} < 10$, comme le DiBP, le DEP, le DBP et le DMP ont été détectés avec les concentrations les plus élevées dans la phase gazeuse. A l'inverse, les phtalates dont le $\log K_{oa} > 10$ comme le DEHP, le BBP et le DINP ont été détectés avec les concentrations les plus élevées dans les particules en suspension. Par ailleurs, le BPA ($\log K_{oa} = 13,1$), la perméthrine ($\log K_{oa} = 11,3$) et la cyperméthrine ($\log K_{oa} = 13,4$) ont été quantifiés préférentiellement dans la phase particulaire. Inversement, le galaxolide ($\log K_{oa} = 8,6$), le tonalide ($\log K_{oa} = 7,9$) et le phénanthrène ($\log K_{oa} = 7,51$) ont été détectés uniquement dans la phase gazeuse. Enfin, la plupart des pesticides et des HAPs, à l'exception du B[a]P ($\log K_{oa} = 10,5$), disposant d'un $\log K_{oa} < 10$ ont été détectés avec des concentrations plus élevées dans la phase gazeuse.

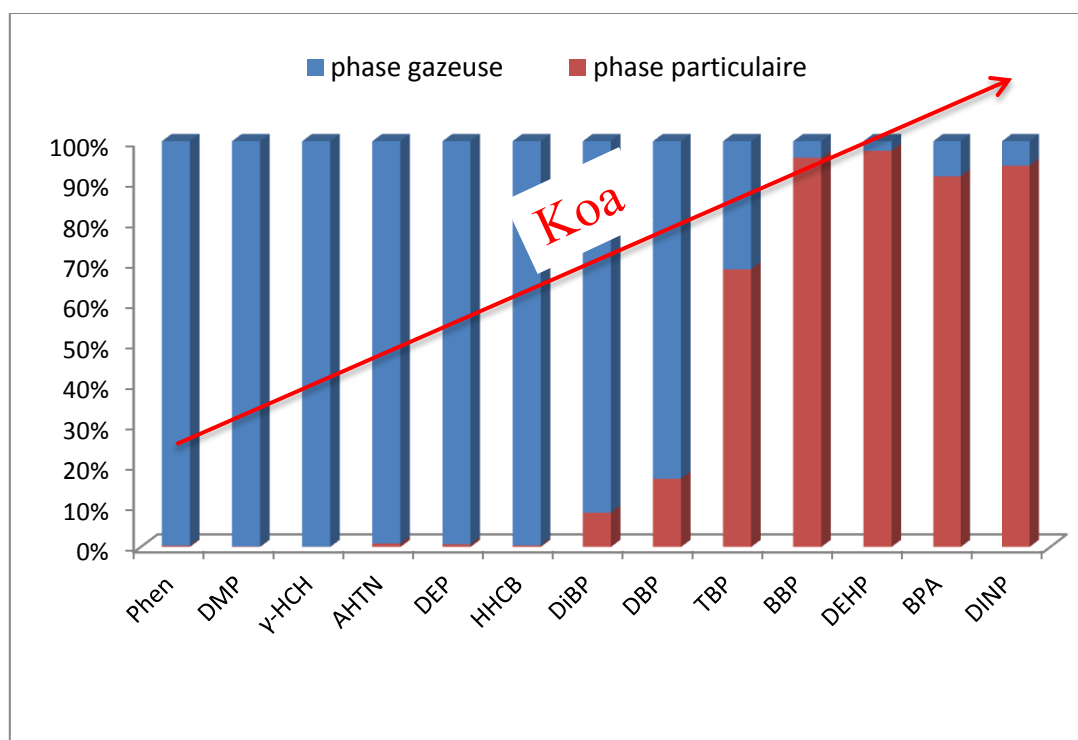


Figure 10 : Distribution des COSVs entre la phase gazeuse et la phase particulaire

Ces résultats confirment clairement le rôle du Koa dans la distribution des COSVs dans l'environnement intérieur. Les résultats suivants portent sur le modèle prédictif proposé par Weschler et Nazaroff à partir de nos données mesurées dans les 30 logements français.

De ce travail, il ressort que la concentration en phase gazeuse d'un composé donné peut être correctement estimée à partir de la concentration totale (Cg+F) de ce composé mesurée dans l'air intérieur. En particulier, une très bonne corrélation ($R^2 > 0.99$) est observée entre les concentrations estimées et celles mesurées dans les 30 logements français pour les composés avec un log Koa < 10, comme le DiBP, le DEP, le galaxolide et le phénanthrène. Pour les composés avec un log Koa > 10, la fraction gazeuse représente une part assez faible de la concentration totale (< 10%) (Schossler et al. 2011) et les concentrations estimées sont souvent en dessous des limites de détection de la méthode retenue dans le cadre nos travaux.

A l'inverse, l'estimation de la concentration d'un composé en phase gazeuse à partir de la seule mesure de la concentration dans les particules en suspension montre certaines limites, avec des concentrations qui sont surestimées d'un à plusieurs ordres de grandeur pour les composés les plus volatils (Log Koa < 10). Cette surestimation des concentrations dans la phase gazeuse peut s'expliquer, en partie, par une valeur erronée du coefficient de partage gaz/particules (Kp). En effet, le calcul des Kp (Equation 5) à partir des concentrations mesurées dans les 30 logements montre clairement, pour les composés présentant un log Koa < 10, une sous-estimation des Kp calculés (Equation 7) proposée par Weschler et Nazaroff et reliant Kp au Koa. L'écart entre les deux valeurs de Kp peut être expliqué par les différentes incertitudes qui entourent leurs calculs. Pour le Kp mesuré, différents artéfacts peuvent avoir une incidence sur la mesure des concentrations des COSVs dans les logements, comme le changement des conditions environnementales durant l'échantillonnage (humidité, température...), la collection incomplète de l'échantillon ou les interactions sur le filtre de collection (Naumova et al. 2003). Pour le Kp calculé à partir de l'équation 6, une sous-estimation du Koa à partir des modèles de calcul EPI suite ou SPARC a été rapportée par plusieurs auteurs (Schossler et al. 2011; Shoeib and Harner 2002b) et conduirait donc à sous-estimer la valeur du Kp.

La dernière partie de l'article est consacrée à la prédiction de la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de sa concentration mesurée dans la phase gazeuse. Nous avons donc appliqué le modèle proposé par Weschler et Nazaroff (Weschler and Nazaroff 2010) sur plusieurs COSVs ($n = 13$) mesurés dans les 30 logements français. Les ratios concentrations prédites / concentrations mesurées varient entre 0,1 et 7,8. A noter que les composés avec un $\log K_{oa} < 8,5$ présentent une concentration prédite dans les poussières sédimentées sous-estimée ; inversement, les composés avec un $\log K_{oa} > 8,5$ ont une concentration prédite surestimée par rapport aux concentrations mesurées. Toutefois, une très bonne corrélation ($R^2 = 0,94$) est observée entre les concentrations mesurées et les concentrations prédites, ceci est d'ailleurs comparable avec le résultat rapporté par Weschler et Nazaroff. En comparaison, Shoeib et al. (2005) ont également rapporté une sous-estimation des concentrations prédites (1 ordre de grandeur) pour deux composés le MeFOSE et l'EtFOSE, suggérant une nouvelle calibration de leur modèle basé sur les valeurs du K_{oa} ou une non-corrélation entre l'air et les poussières sédimentées pour les PFASs.

Au final, cette étude permet de conclure que le K_{oa} peut être un bon prédicteur de la concentration d'un COSV en phase gazeuse lorsque sa concentration totale dans l'air intérieur est connue. Quand seule la concentration dans la phase particulaire est renseignée, les résultats montrent une surestimation des concentrations pour les composés les plus volatils et donc le besoin de redéfinir les K_p associés. En outre, une meilleure prise en compte des incertitudes liées à certains des paramètres utilisés dans le modèle est fortement recommandée (Salthammer and Schripp 2014).

Cependant, comme suggéré par Weschler et Nazaroff, le modèle basé sur les valeurs du K_{oa} peut être utilisé pour estimer la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de sa concentration dans l'air. Toutefois, cette information ne peut pas être utilisée pour prédire une concentration dans un environnement intérieur donné, mais peut être recommandée seulement pour estimer une concentration moyenne dans un ensemble de logements (Weschler et al. 2008).

Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments

Olivier BLANCHARD^{1,2*}, Olivier RAMALHO³, Fabien MERCIER^{1,2,4}, Barbara Le BOT^{1,2,4}, Corinne MANDIN^{1,2,4}, Philippe GLORENNEC^{1,2}

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

²INSERM U1085-IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

³University Paris-Est, Scientific and Technical Centre for Building (CSTB)/French Observatory of Indoor Air Quality, Marne-la-Vallée, France

⁴LERES-Environment and Health Research Laboratory Rennes, France

Address for manuscript correspondence:

Olivier BLANCHARD

EHESP School of Public Health – Environmental and Occupational Health, Avenue du Pr Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex, France

Tel- 332 99 022 531 Fax- 332 99 022 675

*Email for correspondence: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: gas-particle partitioning, octanol-air partition coefficient, indoor environment, semi-organic volatile compounds, settled dust

ABSTRACT

In the indoor environments, semivolatile organic compounds (SVOCs) have the ability to partition between gas phase and indoor surfaces, including airborne particles, settled dust and human surfaces. Knowledge of this distribution is important in assessing human exposure. Thus, simple model using octanol-air partition coefficient (K_{oa}) to estimate partitioning of an SVOC between gas phase and indoor surfaces was reported. In this study, we used measurements of selected SVOCs in settled dust, in the gas phase and in airborne particles, collected simultaneously in 30 French dwellings, to evaluate a simple equilibrium model. The results confirm that K_{oa} is a good predictor of gas phase concentration when the total airborne concentration is known, in particular for compounds with a $\log(K_{oa}) < 10$. However, the particle-gas partition coefficient (K_p) values calculated from SVOC concentrations measured in the gas and particle phases shows difference with the values estimated from theoretical model. The large uncertainties about parameters used in equilibrium model can explain these differences, thus, a better estimation of these parameters are strongly recommended.

Introduction

A large class of organic compounds classified as semi-volatile organic compounds (SVOCs), including phthalates, pesticides, bisphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and synthetic musks are found as the major classes of chemical compounds in indoor environments (Blanchard et al. 2014b; Mercier et al. 2011; Rudel and Perovich 2009). SVOCs have the ability to partition between gas phase and condensed phase and to redistribute from original sources to all indoor surfaces including airborne particles, settled dust and human surfaces (Weschler and Nazaroff 2008). Distribution of these compounds in indoor compartments contributes to human exposures via inhalation, ingestion (settled dust), and dermal absorption (Little et al. 2012; Weschler and Nazaroff 2012; Weschler and Nazaroff 2013). So knowledge of this distribution is important to identify the predominant sources and pathways and in assessing human exposure to SVOCs in indoor environments.

Equilibrium partitioning of an organic compounds between the gas phase and the surface of the airborne particles has been widely described in outdoor air (Finizio et al. 1997; Junge

1977;Pankow 1987;Yamasaki et al. 1982) but with a lesser extend in indoor environments. Weschler and Nazaroff have critically examined equilibrium partitioning of SVOCs among indoor environment compartments (e.g., air, airborne particles, dust, surface films) and have developed an equilibrium model based on the octanol-air partition coefficient, K_{oa} , to predict the partitioning of an SVOC among these compartments (Weschler et al. 2008;Weschler and Nazaroff 2008;Weschler and Nazaroff 2010). In the present study, we used measurements of selected SVOCs in settled dust, in the gas phase, and in airborne particles, collected simultaneously in 30 French dwellings, to evaluate the K_{oa} model suggested by these authors.

Experimental Section

Theory

In this section we recall the theoretical basis for SVOC partitioning between the airborne gas and particulate phases, and settled dust. We notably describe the formulae expressing the concentrations in these three phases.

The distribution of SVOCs between gas phase and airborne particles in the atmosphere is described by the thermodynamic particle-gas partition coefficient, K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) (Junge 1977;Pankow 1987;Yamasaki et al. 1982), for a given organic compound is defined as:

$$K_p = \frac{F/TSP}{C_g} = C_{particle}/C_g \quad (1)$$

Where F is the equilibrium particle phase concentration of the compound (ng m^{-3}), C_g is the equilibrium gas phase concentration of the compound (ng m^{-3}), and TSP is the concentration of total suspended particulate matter ($\mu\text{g m}^{-3}$). F/TSP is the mass fraction of a given organic compound associated with airborne particles (e.g., μg of compound per g of particles) and sometimes designated $C_{particle}$ ($\text{ng } \mu\text{g}^{-1}$), the concentration in the particle phase.

K_p can be estimated from the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} or the sub-cooled liquid vapor pressure (P_L), (Shoeib et al. 2004;Weschler and Nazaroff 2008) but with their current precision it is impossible to judge one parameter better than the other (Xiao and

Wania 2003). Finally, (Weschler and Nazaroff 2008) found it easier to use K_{oa} , which sidesteps the issue of sub-cooled liquid vapor pressures for compounds that are not liquids at room temperature. The fundamental relationship between K_p and the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} was reported by (Finizio et al. 1997) and (Cousins and Mackay 2001). (Weschler and Nazaroff 2010) have rearranged Eq. (1) by the following equation:

$$K_p = \frac{f_{om_part} \times K_{oa}}{\rho_{part}} \quad (2)$$

In Eq. (2), K_p represents the sorbed mass of SVOC on airborne particles per particles mass normalized by the gaseous mass concentration of the SVOC, f_{om_part} the volume fraction of organic matter associated with airborne particles and ρ_{part} the density of airborne particles.

Furthermore, SVOC concentrations in indoor air are typically measured as their total airborne concentration " $C_g + F$ "; that is the sum of its gas phase and particle phase concentrations. With $C_{particle}$ defined as F/TSP , Eq. (1) has been rearranged by (Weschler et al. 2008) to give Eq. (3):

$$C_{particle} = K_p (C_g + F) / (1 + K_p (TSP)) \quad (3)$$

Eq. (3) can be used to calculate $C_{particle}$ if K_p , " $C_g + F$ " and TSP are known. (Weschler et al. 2008) used this equation to investigate the relationship between measured phthalate concentrations in settled dust and calculated concentrations in airborne particles.

Moreover, the fraction of compound in the particle phase can be calculated by modifying Eq. (1) to yield Eq. (4):

$$F / (C_g + F) = (K_p \times TSP) / (K_p \times TSP + 1) \quad (4)$$

In another work, (Weschler and Nazaroff, 2010) have tested a simple equilibrium model for estimating the partitioning of SVOC between the gas phase and settled dust indoors. They have defined K_{dg} as the equilibrium coefficient that describes SVOC's partitioning between the gas phase and settled dust. For equilibrium conditions, the ratio, K_{dg} , of an SVOC's mass fraction in dust, C_{dust} (μg of dust-associated SVOC per g of dust), to its gaseous concentration, C_g , is expected to be directly proportional to the Koa (corresponding to mass of SVOC dissolved in octanol per volume of octanol normalized by the mass concentration of gaseous SVOC), and to the fraction of the dust that is organic matter, fom_{dust} (volume fraction of organic matter associated with settled dust); it is inversely proportional to the dust density, ρ_{dust} (mg m^{-3}):

$$K_{dg} = \frac{C_{dust}}{C_g} = \frac{fom_{dust} \times Koa}{\rho_{dust}} \quad (5)$$

Eq. (5) has been rearranged by (Weschler and Nazaroff, 2010) to calculate a predicted mass fraction of a given SVOC in dust:

$$C_{dust,pred} = \frac{fom_{dust} \times Koa \times C_g}{\rho_{dust}} \quad (6)$$

C_g , can be estimated using the relationship defined with Eq. (1):

$$C_g = \frac{F}{TSP \times K_p} \quad (7)$$

Or, in case in which the total airborne SVOC concentration " $C_g + F$ " had been measured, Eq. (7) can be rearranged to give Eq. (8) (Weschler and Nazaroff, 2010):

$$C_g = \frac{C_g + F}{1 + (TSP \times K_p)} \quad (8)$$

Data Analysis

A wide range of SVOCs were measured in settled dust, gas phase and airborne particles collected concurrently in 30 dwellings selected in Brittany, Western France (Blanchard et al. 2014b). For the present study, 13 SVOCs with median concentrations > limit of quantification (LoQ) in at least one of atmospheric indoor compartment (gas or particles) were studied: 7 phthalates (DMP, DEP, DiBP, DBP, BBP, DEHP, and DINP), 1 bisphenol (BPA), 2 synthetic musks (HHCB and AHTN), 1 pesticide (γ -HCH), 1 polycyclic aromatic hydrocarbon (phenanthrene), and 1 organophosphorus compound (tributyl phosphate). These compounds cover a large range of volatilities, with Log Koa values ranging from 7.5 to 13.6 (table 2). Compounds with a median concentration < LoQ in one of atmospheric compartments were set to $\frac{1}{2}$ LoQ to calculate the sum of gas and particle concentrations " $C_g + F$ ".

In this work, we used the Koa reported by Weschler et al. (2010) for phenanthrene, DMP, DEP, DIBP, DBP, BBP, DEHP and BPA and the one reported by Weschler and Nazaroff (2008) for HHCB. For γ -HCH, we used the Koa measured by Shoeib and Harner (2002) and for DiNP, AHTN and TBP we calculated the Koa using EPI Suite 4.0 because values were not available for these compounds.

As recommended by (Weschler and Nazaroff 2010) we assumed that $f_{om_part} = 0.4$ from (Fromme et al. 2005), $\rho_{part} = 1 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ from (Turpin and Lim 2001), $f_{om_dust} = 0.2$ and $\rho_{dust} = 2.0 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ from (Hunt et al. 1992) and TSP = PM₁₀ sampled in the 30 dwellings = $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

The statistical analyses conducted in this study were performed using Microsoft Excel.

Results and Discussion

SVOC Comparison in Settled Dust and in gas/particle phases

In this section we compare SVOC concentrations in settled dust and in gas/particle phases measured in the 30 dwellings. First, this comparison is illustrated by the linear regression of the log of the median dust concentration, C_{dust} , against the log of the median airborne particle concentrations, F (Fig.1). The value of R^2 is 0.67. This result confirms the correlation ($R^2 = 0.55$) observed by (Weschler et al. 2008) between the dust concentrations for six

phthalate esters measured in 30 Berlin apartments and the concentration of particles, $C_{particle}$, calculated from Eq. (3). As mentioned by (Weschler et al. 2008), these results suggest that the sorption is the dominant mechanism responsible for the association of SVOCs with airborne particles and with settled dust. However, as illustrated by the Figure 2, which displays the linear regression of the log of the median dust concentration, C_{dust} , against the log of the median total airborne concentrations ($C_g + F$), specific correlation can be observed between compounds with a Log Koa > 10, such as BBP, DEHP, DINP, BPA, and other SVOCs with a log Koa < 10.

In addition, as summarized in the Table 1 we found a significant correlation (p value less than 0.05) for phenanthrene, HHCB, DiBP and DBP between gas phase (C_g) and settled dust concentrations and for BBP between measured airborne particle (F) and settled dust concentrations. (Bergh et al. 2011) have also investigated the partition of SVOCs between air ($C_g + F$) and settled dust concentrations in thirty indoor environments in Sweden. They found a good correlation for the TBP ($R^2 = 0.6$) but weak correlations ($R^2 = 0.2$) for DBP and BBP using a linear concentration model. In a relatively small sampling of homes in Norway (n=6) (Oie et al. 1997) have reported a significant correlation for DEHP and BBP, with a spearman correlation coefficient of 0.85 and 0.83, respectively. For PAHs, (Fromme et al. 2004a) showed a lack of correlation between household dust and air values measurements inside 123 residences in Germany. Furthermore, (Shoeib et al. 2005) observed in same homes that air and dust concentrations were already correlated for two perfluorinated sulfonamides (PFASs), N-methyl and N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (MeFOSE and EtFOSE). There was generally a good agreement with higher dust concentrations correlated to higher indoor air concentrations. The present study reinforces the conclusion suggested by (Weschler et al. 2008), that in a single indoor setting, a SVOC dust concentration cannot be used to reliably predict its airborne particle and gas phase concentrations. However, if settled dust concentration is measured in a large number of buildings, this information can be used to reliably predict its average airborne particle concentration in these buildings (Weschler et al. 2008).

SVOC partitioning between the gas phase and airborne particles and comparison of gas phase concentrations predicted and measured

In this part we described the partitioning of SVOCs between the gas/particles phases and we investigated the prediction of the gas phase from total airborne concentration " $C_g + F$ " and from particle phase concentration " F " using Koa model.

Distribution of SVOCs among the gas phase and airborne particles is summarized in Table 2. Some compounds are preferentially in the gas phase such as DiBP, DEP, DBP, HHCB, phenanthrene, AHTN and DMP, and others in airborne particles such as DEHP, BBP, BPA and DINP. Partitioning of compounds between the two phases depends mostly on their volatility. (Weschler and Nazaroff 2008) showed that the distribution of a SVOC in a room is partly governed by its Koa, which is strongly correlated with the vapor pressure (Xiao and Wania, 2003), and the molecular weight within homologous series. So, when Koa increases the fraction of SVOCs in the gas phase decreases. Table 2 confirms that, except for TBP, the most volatile compounds with $\log Koa < 10$ were presents preferentially in the gas phase and conversely, the less volatile compounds, with $\log Koa > 11$ were observed preferentially in airborne particles.

SVOC concentrations in gas phase measured in the 30 dwellings were compared with concentrations predicted from Eq. (7) and Eq. (8). The results are presented in Table 2. For SVOCs considered, C_g predicted with Eq. (8), from total airborne ($C_g + F$) concentrations measured, are consistent with C_g measured. Fig.3 illustrates the strong correlation ($R^2 > 0.99$) between C_g predicted and C_g measured for compounds with a $\log Koa < 10$, such as DiBP, DEP, HHCB, and phenanthrene. Conversely, C_g predicted with Eq. (7), from airborne particle (F) concentrations measured, are largely overestimated, with some ratios more than several orders of magnitude. Clearly, the results indicate a large uncertainty in estimations of gas phase concentrations for these compounds from Eq. (7) when only the airborne particle concentrations are known (and in some case, not known with much accuracy). Eq. (7) is deduced from the relationship defined with Eq. (1), and relating the distribution of SVOCs between gas phase and airborne particles phase by the particle-gas partition coefficient, K_p . In this work, K_p is estimated by Eq. (2) from the relationship reported between K_p and the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} . From C_g and F measured in the 30 dwellings, we

calculated the values of K_p with Eq. (1), for five compounds quantified in gas phase and in airborne particles, and we compared with the values estimated from Eq. (2). Results are shown in Table 3 and illustrated by the Fig.4 which is a plot of log K_p values estimated and measured versus log K_{oa} values. K_p values calculated from C_g and F measured are consistent with K_p values estimated for BBP. An over-estimation of K_p calculated from C_g and F measured were observed for compounds with a log $K_{oa} < 10$, such as TBP with several order of magnitude and to a lesser extent for DEP, DiBP, phenanthrene and DBP. Accuracy of SVOC measurements can be biased by various artefacts related to changes in environmental conditions during sampling, such as temperature and relative humidity, incomplete collection of gas-phase compounds, bouncing of particles off the impactor, and compounds filter interaction (Naumova et al. 2003). For example, adsorption of gas-phase compounds to the filter surface can lead to over-estimation of particulate phase concentrations and under-estimation of the gas phase (Hart and Pankow 1994). This artefact, could explained the over-estimation of K_p values measured for compounds with a log $K_{oa} < 10$. However, for phenanthrene our K_p value is consistent with K_p value calculated by (Kaupp and McLachlan 1999) from urban air samples and with that reported by (Finizio et al. 1997) from measurements related by (Cotham and Bidleman 1995) in urban and rural sites. For TBP, the K_{oa} based model seems not applicable or the K_{oa} value calculated using EPI Suite 4.0 was underestimated. (Shoeib and Harner 2002b) compared K_{oa} values measured directly for 19 organochlorine pesticides to values calculated from knowledge of the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and Henry's law constant (H). Measured values were, in general, larger and for two compounds the difference between measured and calculated values was greater than two orders of magnitude. These differences are illustrative of the large variability in reported values for H and K_{ow} and associated uncertainty in calculated K_{oa} values. In another work, (Shoeib et al., 2004) have compared percentages of measured particulate PFASs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) with predicted values determined using models based on K_{oa} and P_L . Their results have shown that the particle-gas partitioning for PBDEs was well described by K_{oa} and P_L based models whereas for the PFASs, greatly underpredicting particulates percentages. They suggested that both K_{oa} and P_L based models developed for nonpolar hydrophobic chemicals are not applicable to the

PFASs in their current form due to solubility effects on surface interactions that are not accounted for by the models.

(Schossler et al. 2011) have estimated vapor pressure and K_{oa} for 37 phthalate and non-phthalate plasticizers using different algorithms. They have reported the difficulty to estimate physical parameters and, in some cases, the large deviations for K_{oa} and P_L between the results. (Weschler et al. 2008) have also reported some differences for the saturation vapor pressures calculated or measured from different data sources for six phthalate esters.

Salthammer and Schripp (2014), showed that equilibrium models is a useful tool to better understand the dynamics of pollutants in indoor environments, but their use requires a more precise estimation of the parameters used in these models.

Estimating SVOC concentrations in settled dust from gas phase concentrations

(Weschler and Nazaroff 2010) have tested a simple equilibrium model using Eq. (5) for estimating the partitioning of a SVOC between the gas phase and settled dust. They have used published data from nineteen studies that reported simultaneously measured mass fractions in dust and mass concentrations of airborne SVOCs in buildings. In a similar fashion, we have compared values for C_{dust} predicted from C_g with C_{dust} measured in the 30 French dwellings. For this comparison, similarly to (Weschler and Nazaroff 2010), we used the C_g predicted with Eq. (8) which showed it is well correlated with the C_g measured. Results are given in Table 4 and compared with results reported by (Weschler and Nazaroff 2010) for a part of compounds. In present study, the ratio C_{dust} predicted/ C_{dust} measured range between 0.1 and 7.8. Note that for compounds with a low K_{oa} , C_{dust} predicted was underestimated and conversely for compounds with a high K_{oa} , C_{dust} predicted was overestimated. This point is illustrated by the Fig.5 which shows predicted concentrations in dust, $\log(C_{dust, predicted})$, plotted against measured concentrations in dust, $\log(C_{dust, measured})$. We found a good correlation ($R^2 = 0.94$) with a slope close to unity (1.48) and an intercept of 0.23. Our results are consistent with those found by (Weschler and Nazaroff 2010), except for BPA where a factor twenty was observed between the two studies. In a same way, (Shoeib et al. 2005) have used a K_{oa} based model, the Karickhoff model, to

predict concentrations on dust from air concentration of PFASs. The predicted concentration on dust was compared to the measured dust concentration. They have shown, that their model greatly underpredicts (by about 1 order of magnitude) the extent to which MeFOS and EtFOSE are associated with particles. They suggested that either the K_{oa} based model needs to be recalibrated for PFASs or that K_{oa} is not a suitable correlation parameter for dust/particle to air partitioning of PFASs.

At a whole, we can conclude that K_{oa} is a good predictor of gas phase concentration when the total airborne concentration is used; however, gas phase concentrations predicted from particle phases were largely overestimated. Moreover, we confirmed that K_{oa} can be used to estimate SVOC concentration in settled dust from gas phase concentration as describe by (Weschler and Nazaroff 2010). However, as highlighted by Salthammer and Schripp (2014), the use of simple equilibrium models requires a more precise estimation of the parameters used in these models. Thus, experimental works to better estimate these parameters are strongly recommended in assessing exposure of SVOCs in indoor environments.

Acknowledgments

This research was supported by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety (ANSES, Grant 2010-CRD-12).

Literature Cited

1. Bergh, C., R. Torgrip, G. Emenius, and C. Östman. 2011. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust—a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21:67-76.
2. Blanchard, O., P. Glorennec, F. Mercier, N. Bonvallot, C. Chevrier, O. Ramalho, C. Mandin, and B. Le Bot. 2014. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environ. Sci. Technol.* 48:3959-3969.
3. Cotham, W. E., and T. F. Bidleman. 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 29:2782-2789.
4. Cousins, I. T., and D. Mackay. 2001. Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities. *Environ. Sci. Technol.* 35:643-647.

5. Finizio,A., D.Mackay, T.Bidleman, and T.Harner. 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31:2289-2296.
6. Fromme,H., T.Lahrz, A.Hainsch, A.Oddoy, M.Piloty, and H.Rüden. 2005. Elemental carbon and respirable particulate matter in the indoor air of apartments and nursery schools and ambient air in Berlin (Germany). *Indoor Air* 15:335-341.
7. Fromme,H., T.Lahrz, M.Piloty, H.Gebhardt, A.Oddoy, and H.Rüden. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment* 326:143-149.
8. Fromme,H., T.Lahrz, M.Piloty, H.Gebhart, A.Oddoy, and H.Rüden. 2004b. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14:188-195.
9. Gevao,B., A.N.Al-Ghadban, M.Bahloul, S.Uddin, and J.Zafar. 2013. Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure. *Indoor Air* 23:126-133.
10. Hart,K.M., andJ.F.Pankow. 1994. High-Volume Air Sampler for Particle and Gas Sampling.2.Use of Backup Filters To Correct for the Adsorption of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Front Filter. *Environ. Sci. Technol.* 28:655-661.
11. Hunt,A., D.L.Johnson, J.M.Watt, and I.Thornton. 1992. Characterizing the sources of particulate lead in house dust by automated scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* 26:1513-1523.
12. Junge,C. 1977. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. p. 7-26. *In* I.e.Suffet (ed.) Vol. Fate of pollutants in the air and water environments. J.Wiley, New York.
13. Kaupp,H., andM.S.McLachlan. 1999. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere* 38:3411-3421.
14. Little,J.C., C.J.Weschler, W.W.Nazaroff, Z.Liu, and E.A.Cohen Hubal. 2012. Rapid Methods to Estimate Potential Exposure to Semivolatile Organic Compounds in the Indoor Environment. *Environ. Sci. Technol.* 46:11171-11178.
15. Mercier,F., P.Glorennec, O.Thomas, and B.Le Bot. 2011. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. *Environ. Sci. Technol.* 45:6716-6727.
16. Morgan,M.K., L.S.Sheldon, C.W.Croghan, P.A.Jones, J.C.Chuang, and N.K.Wilson. 2007. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104:266-274.
17. Naumova,Y.Y., J.H.Offenberg, S.J.Eisenreich, Q.Meng, A.Polidori, B.J.Turpin, C.P.Weisel, M.T.Morandi, S.D.Colome, T.H.Stock, A.M.Winer, S.Alimokhtari, J.Kwon, S.Maberti, D.Shendell, J.Jones, and C.Farrar. 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic

hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37:703-719.

18. Oie, L., L.G.Hersoug, and J.O.Madsen. 1997. Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental health perspectives* 105:972.
19. Pankow, J.F. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21:2275-2283.
20. Rudel, R.A., and L.J.Perovich. 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 43:170-181.
21. Schossler, P., T.Schripp, T.Salthammer, and M.Bahadir. 2011. Beyond phthalates: Gas phase concentrations and modeled gas/particle distribution of modern plasticizers. *Science of The Total Environment* 409:4031-4038.
22. Shoeib, M., and T.Harner. 2002. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:984-990.
23. Shoeib, M., T.Harner, M.Ikonomou, and K.Kannan. 2004. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38:1313-1320.
24. Shoeib, M., T.Harner, B.H.Wilford, K.C.Jones, and J.Zhu. 2005. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39:6599-6606.
25. Turpin, B.J., and H.J.Lim. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology* 35:602-610.
26. Weschler, C.J., and W.W.Nazaroff. 2012. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 22:356-377.
27. Weschler, C.J., and W.W.Nazaroff. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:9018-9040.
28. Weschler, C.J., and W.W.Nazaroff. 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment* 44:3609-3620.
29. Weschler, C.J., and W.W.Nazaroff. 2014. Dermal Uptake of Organic Vapors Commonly Found in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol.* 48:1230-1237.
30. Weschler, C.J., T.Salthammer, and H.Fromme. 2008. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:1449-1460.
31. Xiao, H., and F.Wania. 2003. Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? *Atmospheric Environment* 37:2867-2878.

32. Yamasaki,H., K.Kuwata, and H.Miyamoto. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16:189-194.

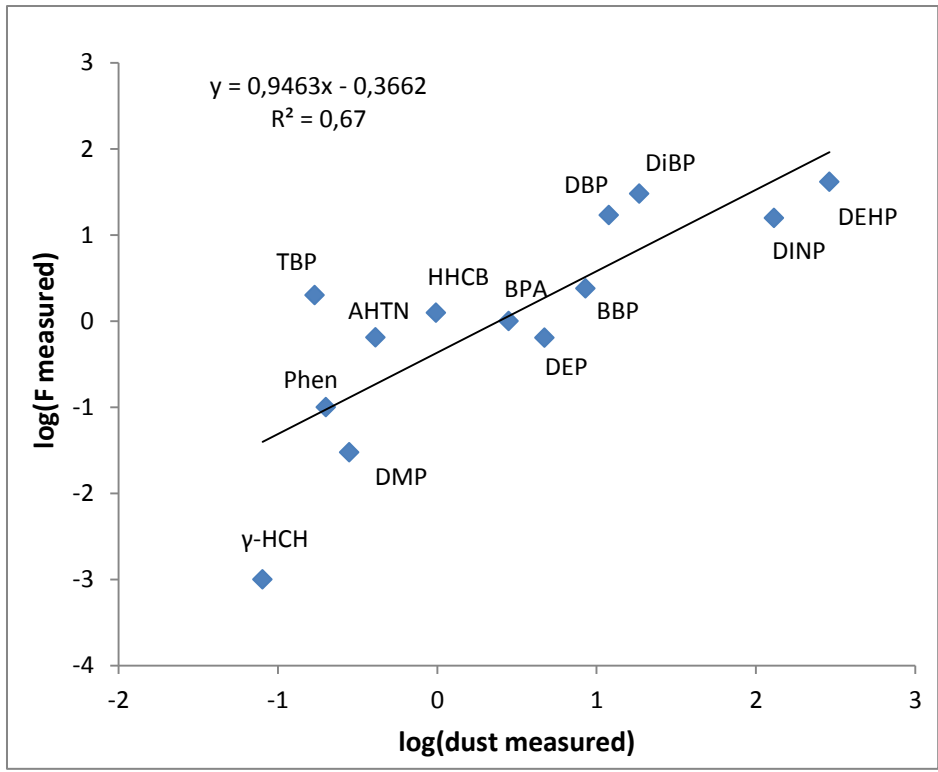


FIGURE 1. Linear regression of log (median Cdust measured) vs. log (median F measured) for several SVOCs in the 30 French dwellings

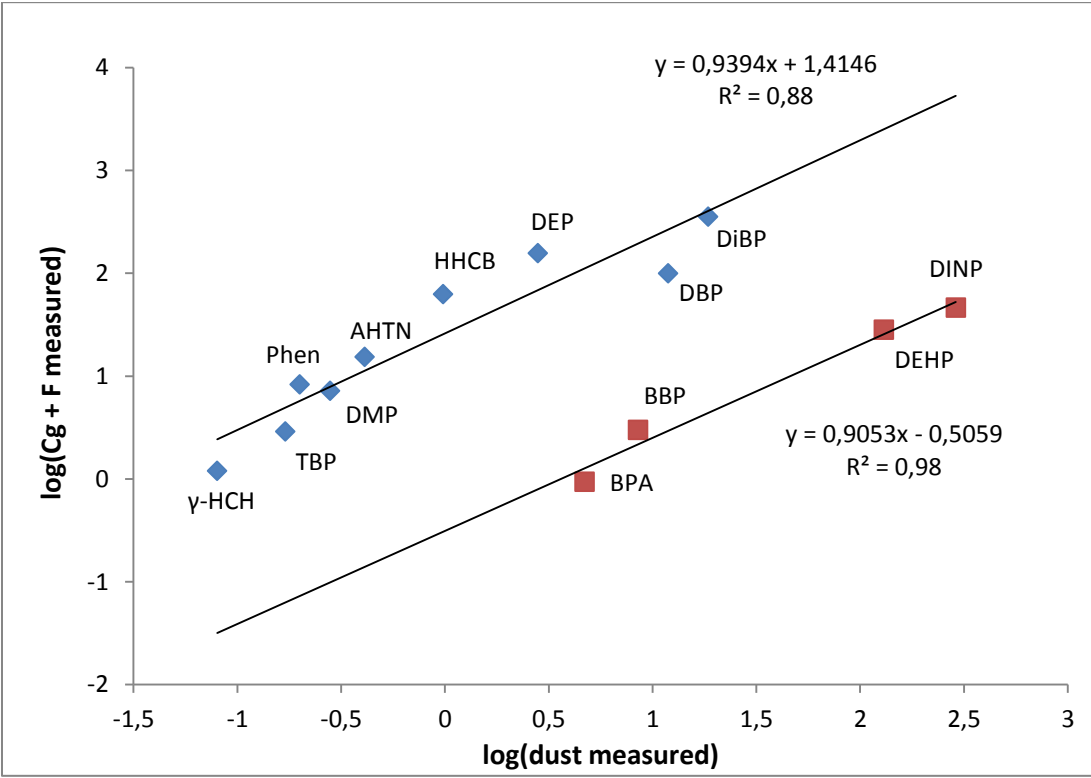


FIGURE 2. Linear regression of log (median Cdust measured) vs. log (median Cg+F measured) for several SVOCs in the 30 French dwellings

TABLE 13. Spearman correlation coefficients between SVOC concentrations in settled dust and indoor air measured in 30 French dwellings

compounds	C _{dust} vs. F	C _{dust} vs. C _g	C _{dust} vs. (C _g + F)
Phenanthrene	0.25	0.46*	0.47*
DMP	-	0.10	0.10
γ-HCH	-	0.56	0.56
AHTN	-	0.35	0.35
DEP	-	0.08	0.08
TBP	0.21	-0.16	0.05
HHCB	-	0.52*	0.52*
DiBP	0.34	0.54*	0.55*
DBP	0.22	0.44*	0.56*
BBP	0.57*	0.14	0.56*
DEHP	0.14	0.29	0.16
BPA	-0.24	0.19	-0.02
DINP	0.31	-0.13	0.23

*(p < 0.05)

DEHP: di(2-ethylhexyl) phthalate. DBP: dibutyl phthalate. DINP: di-isononyl phthalate. DiBP: di-isobutyl phthalate. BBP: benzyl butyl phthalate. DMP: di-methyl phthalate. DEP: di-ethyl phthalate. BPA: bisphenol A. TBP: tributyl phosphate. Alpha-HCH: alpha-hexachlorocyclohexane. HHCB: galaxolide. AHTN: tonalide

TABLE 14. Median indoor air concentrations measured in 30 French dwellings and comparison between gas phase concentrations C_g measured and C_g predicted using Eq. (7) and Eq. (8)

compounds	log(Koa)	$C_g + F$ measured (ng m^{-3})	F measured (ng m^{-3})	C_g measured (ng m^{-3})	C_g predicted with Eq. (8) (ng m^{-3})	C_g predicted with Eq. (7) (ng m^{-3})
Phenanthrene	7.51	7.2	0.03	7.2	7.2	96.6
DMP	7.52	8.3	< 0.1	8.2	8.3	189
γ -HCH	7.85	1.2	< 0.002	1.2	1.2	1.8
AHTN	7.9	15.4	< 1.3	14.8	15.4	1023
DEP	8.21	157	1.0	156	157	802
TBP	8.23	2.9	2.0	0.9	3.1	1484
HHCB	8.6	62.8	< 2.5	61.5	62.6	393
DiBP	9.62	356	30.4	326	365	912
DBP	9.83	100	16.9	82.9	96.4	313
BBP	11.6	3.0	2.4	< 1.3	0.9	0.7
DEHP	12.9	46.5	41.5	< 10	0.7	0.7
BPA	13.1	0.94	0.64	< 0.6	0.02	0.01
DINP	13.59	28.2	15.7	< 25	0.1	0.1

TABLE 15. Comparison between the value of k_p calculated from Eq. (2) with Koa and the value calculated from Eq. (1) with F and Cg measured

compounds	log(Koa)	Kp calculated with Koa	Kp calculated with F and Cg
Phenanthrene	7.51	1.29E-05	1.74E-04
DMP	7.52	1.32E-05	
γ -HCH	7.85	2.83E-05	
AHTN	7.9	3.18E-05	
DEP	8.21	6.48E-05	3.33E-04
TBP	8.23	6.79E-05	1.09E-01
HHCB	8.6	1.59E-04	
DiBP	9.62	1.67E-03	4.66E-03
DBP	9.83	2.70E-03	1.02E-02
BBP	11.6	1.59E-01	1.81E-01
DEHP	12.9	3.18E+00	
BPA	13.1	5.04E+00	
DINP	13.59	1.56E+01	

TABLE 16. Comparison of median settled dust concentration C_{dust} measured and C_{dust} predicted using Eq. (6)

compounds	log(Koa)	Present study			(Weschler and Nazaroff 2010)		
		C_{dust} predicted ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{dust} measured ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ratio C_{dust} pred/meas	C_{dust} predicted ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{dust} measured ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ratio C_{dust} pred/meas
Phenanthrene	7.51	0.02	0.28	0.1	0.0091 ^a	0.021	0.4
DMP	7.52	0.03	0.20	0.1	1.3 ^b	1.5	0.9
γ -HCH	7.85	0.01	0.08	0.1	-	-	-
AHTN	7.9	0.12	0.41	0.3	-	-	-
DEP	8.21	2.5	2.8	0.9	10.9 ^b	6.1	1.8
TBP	8.23	0.05	0.17	0.3	-	-	-
HHCB	8.6	2.5	0.98	2.5	-	-	-
DiBP	9.62	144	18.5	7.8	232 ^b	38	6.1
DBP	9.83	64.0	11.9	5.4	690 ^b	47	15
BBP	11.6	28.5	8.5	3.4	180 ^b	29	6.2
DEHP	12.9	572	289	2.0	1575 ^b	703	2.2
BPA	13.1	11.6	4.7	2.5	11.4 ^c	0.28	40.7
DINP	13.59	351	130	2.7	-	-	-

^a (Gevao et al. 2013); 24 residences. Kuwait. ^b (Fromme et al. 2004b); 30 apartments in Berlin. Germany. ^c (Morgan et al. 2007a); 16 daycare facilities in Ohio. USA

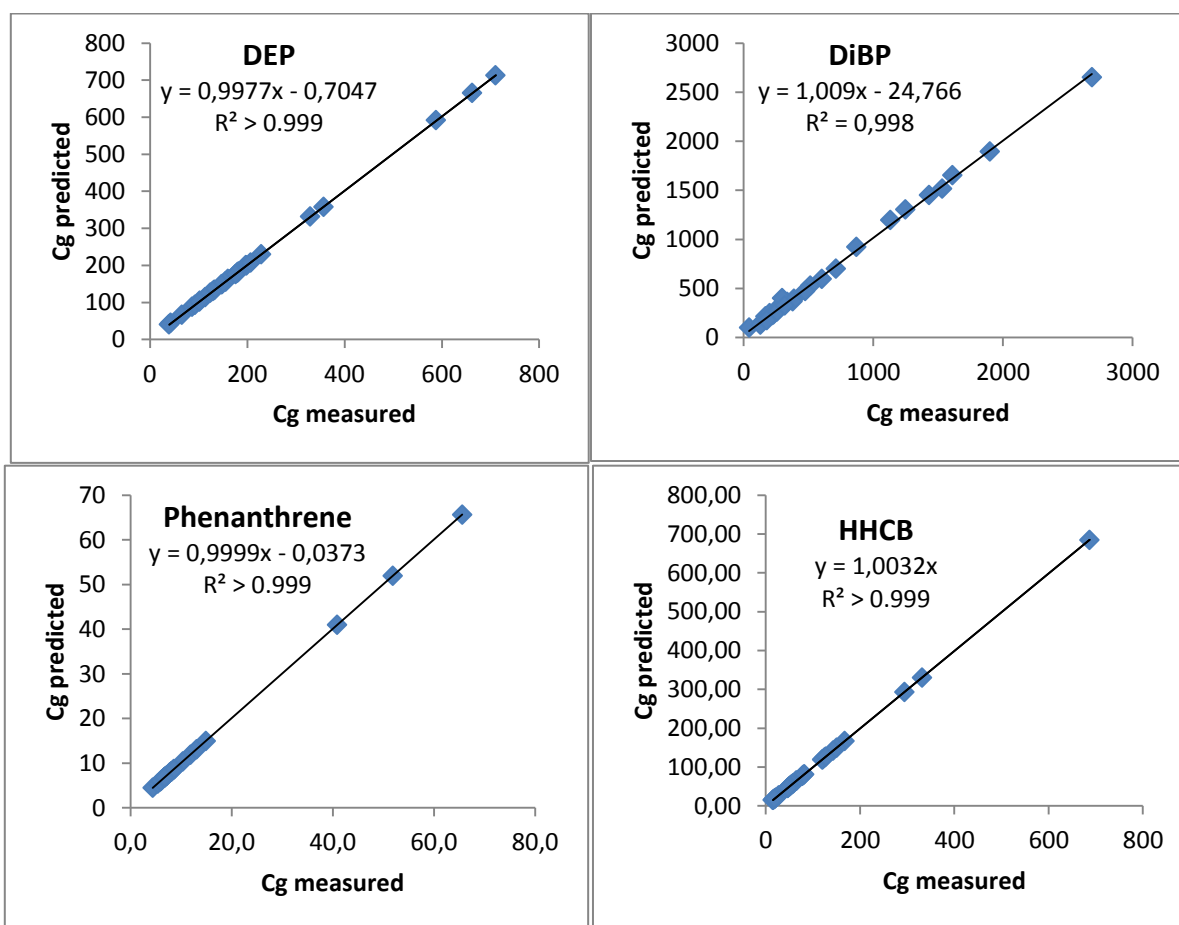


FIGURE 3. Comparison of Cg predicted from Eq. (7) and Cg measured in the 30 French dwellings

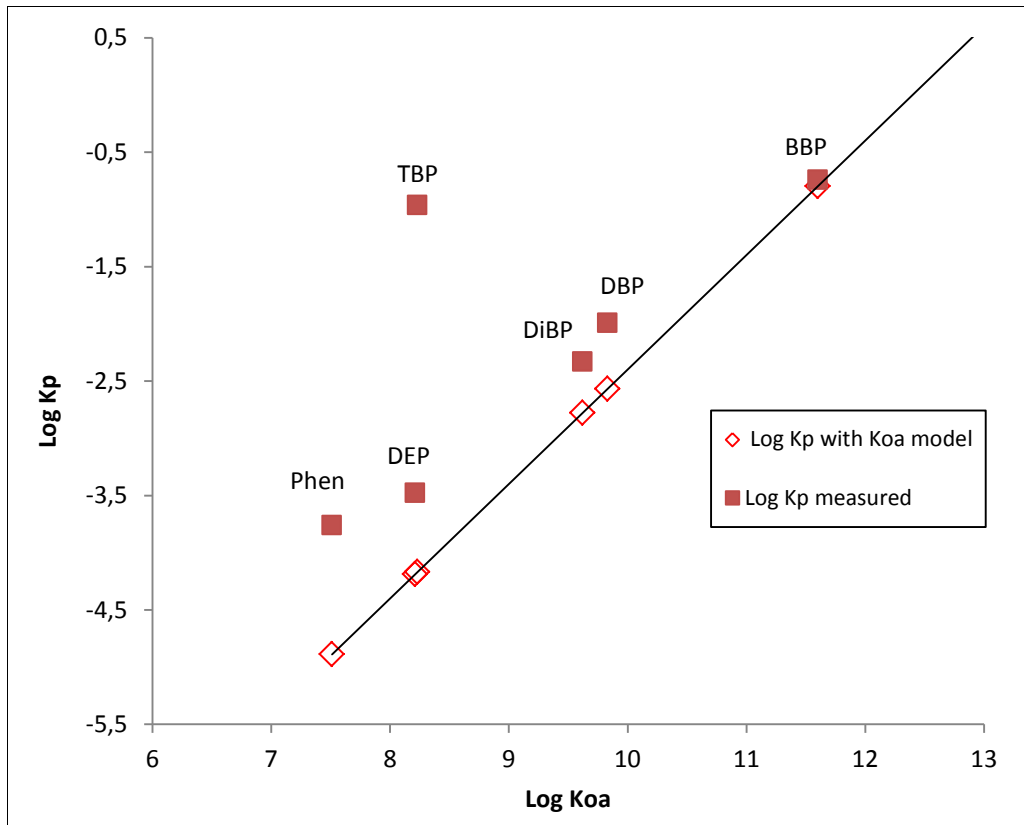


FIGURE 4. Plot of log Koa versus log Kp estimated and measured ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$)

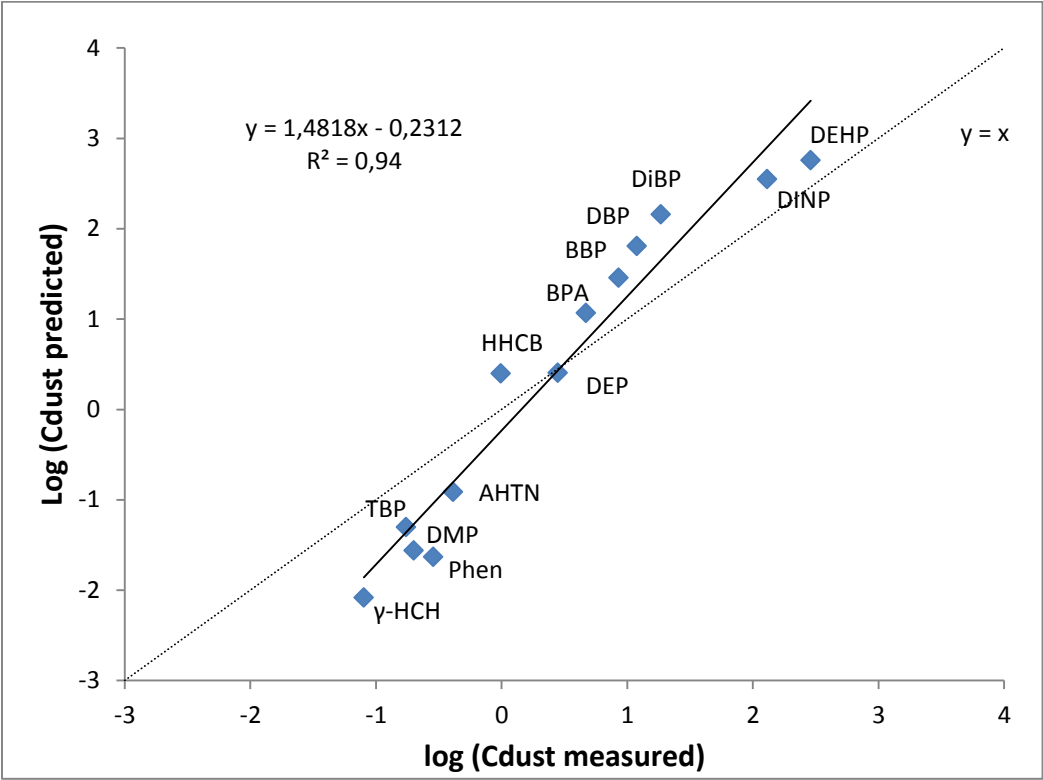


Figure 5: Plot of Log (Cdust measured) vs. Log (Cdust predicted) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Chapitre 5 : Discussion générale et perspectives

Comme décrit en introduction, les COSVs constituent une très large classe de composés organiques qui sont utilisés dans de très nombreux produits de construction, de décoration et de consommation courante. Du fait de ces nombreuses sources et de la volatilité de ces composés, les COSVs présentent une forte ubiquité dans les environnements intérieurs où ils sont quantifiés à la fois dans les poussières sédimentées et dans le compartiment atmosphérique. En outre, leur distribution dans l'environnement intérieur détermine notamment la manière dont sont exposées les personnes fréquentant ces lieux de vie.

Dans le même temps, les effets sur la santé d'une exposition aux COSVs sont de plus en plus amplement décrits. La perturbation endocrinienne, une issue de grossesse défavorable, un retard de développement, une fonction cognitive plus faible, l'autisme, l'hyperactivité, l'asthme et les allergies sont le plus souvent rapportés.

Ainsi, les expositions aux COSVs dans l'environnement intérieur font l'objet, depuis une dizaine d'années, d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique, tant pour l'identification d'effets sur la santé (Mitchell et al. 2007), que pour la réduction des risques identifiés (Wu et al. 2007) du fait :

- du temps passé à domicile, pouvant être particulièrement important pour certaines populations comme les nouveau-nés et les jeunes enfants (Zeghnoun and Dor 2010) ;
- de contaminations très probables provenant d'une multitude de sources à l'intérieur des logements, d'une ventilation parfois insuffisante et de la persistance de certains contaminants, du fait d'une longue demi-vie et/ou d'un réservoir d'émission important à l'inverse des composés volatils (Weschler and Nazaroff 2008). Cependant les niveaux de contamination demeurent méconnus en France ; seules de rares études ne concernant que quelques composés (Bouvier et al. 2006) et quelques logements sont disponibles ;
- d'exposition de populations sensibles : pendant la phase de développement in utero et postnatal (développement de l'embryon, des organes, croissance fœtale, développement des systèmes reproducteur, neurologique ou immunologique),

l'exposition de la mère, puis de l'enfant, à des faibles doses de substances toxiques pourrait être responsable d'effets sanitaires à long terme (Grandjean et al. 2008). Or, un grand nombre de perturbateurs endocriniens ont une action suspectée sur la synthèse ou le fonctionnement des hormones stéroïdiennes ou thyroïdiennes. Le rôle de ces hormones étant, entre autre, particulièrement important dans le développement de l'appareil reproducteur et du système neurologique, le fœtus (donc la femme enceinte) et le jeune enfant peuvent être considérés comme très vulnérables.

Le projet ECOS-Habitat a pour objectif d'apprécier l'importance du problème de santé publique posé par les COSVs dans l'habitat par une approche d'évaluation des risques, en prenant en compte le cumul des expositions selon les différentes voies d'absorption, puis en tenant compte de l'additivité ou de la potentialisation des effets pour les substances ayant un mécanisme d'action commun. Ainsi, pour les composés suspectés d'être des perturbateurs endocriniens, l'évaluation des risques tiendra compte du cumul d'expositions de différentes substances pour lesquelles un mode d'action commun aura été mis en évidence.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se rapportent à deux étapes clés du projet ECOS-Habitat :

- Étude de l'influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ;
- Élaboration d'un modèle de prédiction des COSVs entre les différents compartiments de l'environnement intérieur : phase gazeuse, phase particulaire et poussières sédimentées.

Plus spécifiquement, ces travaux visent à répondre aux questions suivantes : Quelle influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ? Quelle occurrence et quelle répartition des COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur ? Quel modèle d'équilibre pour la

prédiction des COSVs dans les différents compartiments ? Selon les COSVs, quelles phases considérer pour évaluer l'exposition de la population générale ?

Quelle influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ?

L'étude de l'influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les poussières sédimentées est originale dans le sens où il existe peu de données sur cette question. Une revue des données bibliographiques a permis de montrer des pratiques très différentes selon les auteurs, notamment en ce qui concerne le choix de la température de conservation qui peut varier de -70°C à la température ambiante. En outre, le NIST préconise, pour son matériau de référence SRM 2585, un stockage dans un flacon en verre, à l'abri de la lumière et à une température idéale comprise entre 15 et 30°C et ceci malgré la certaine volatilité de ces composés.

Les essais réalisés dans le cadre de ces travaux ont permis de montrer que la température et la durée de stockage peuvent avoir une influence sur la dégradation de certains composés. A l'inverse, la lumière ou le type de conditionnement ne semble pas avoir d'impact sur la conservation des composés. Au final, les essais indiquent que la température de conservation optimale, dans les conditions expérimentales testées, est de -18°C. En effet, après 36 mois, la concentration des composés testés est restée stable.

Cependant, dans la pratique, en particulier lors d'études sur le terrain à très large échelle, les échantillons de poussières sédimentées ne peuvent pas toujours être conditionnés à la température optimale de -18°C. Les essais conduits ici ont permis de fixer des durées maximales selon la température de stockage et les composés visés. Cette information a été utilisée dans la suite du projet ECOS-Habitat pour sélectionner les prélèvements satisfaisants aux conditions n'ayant pas d'influence sur la dégradation des COSVs.

Ainsi, ce critère de sélection a été appliqué aux échantillons de poussières obtenus à partir des sacs aspirateurs collectés lors de la campagne nationale Plomb-Habitat (2008-2009) dans le cadre du projet ECOS-POUSS, mené en collaboration avec le CSTB et l'Ehesp. L'objectif de ce projet est de décrire la contamination des poussières déposées dans les logements

habités par les enfants de 6 mois à 6 ans en France métropolitaine. Parmi les 311 échantillons collectés, 145 ont été sélectionnés car stockés dans des conditions adéquates de conservation ou présentant suffisamment de poussières après tamisage (< 200mg) ou non exclus du fait d'un usage de l'aspirateur non exclusivement réservé au logement (cheminée, terrasse extérieure, barbecue, par exemple). Les 145 échantillons sélectionnés ont été analysés et les premiers résultats ont été présentés lors de la conférence Indoor Air 2014 (Mandin et al. 2014b).

Quelle occurrence et quelle répartition des COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur ?

Les concentrations de COSVs dans les environnements intérieurs ont été documentés par de nombreuses études (Hwang et al. 2008; Mercier et al. 2011; Rudel et al. 2003; Weschler and Nazaroff 2010; Xu and Zhang 2011). Cependant, à l'exception de très rares travaux, les concentrations de ces composés dans les logements français ne sont pas disponibles. Par ailleurs, la répartition de ces composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire n'a été que très rarement documentée.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de quantifier les concentrations de 57 composés dans 30 logements français mais également de renseigner ces concentrations simultanément dans les 3 compartiments de l'environnement intérieur (phases gazeuse/particulaire et poussières sédimentées). Il s'agit de la première étude française à s'intéresser à une gamme aussi large de COSVs dans l'environnement intérieur.

De ces travaux, il ressort une grande ubiquité des COSVs dans les logements étudiés. Ainsi, dans les échantillons de poussières sédimentées, 40 des 57 composés cibles ont été quantifiés. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées pour les phtalates, et dans une moindre mesure pour le bisphénol A, les muscs synthétiques, certains pesticides et HAPs. Un total de 34 composés cibles ont été quantifiés à la fois dans la phase gazeuse et les particules en suspension. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées encore une fois pour les phtalates et dans une moindre mesure pour le BPA, les muscs synthétiques et certains pesticides et HAPs. Par ailleurs, l'étude sur la répartition des composés entre les

phases gazeuse et particulaire a montré clairement des différences selon les composés. La distribution des composés entre les deux phases est en partie régie par leur pression de vapeur ou leur Koa. Ainsi, lorsque le Koa augmente, la fraction d'un COSV dans la phase gazeuse a tendance à diminuer.

Les résultats de cette étude confirment l'intérêt de mesurer ces composés dans les environnements intérieurs et particulièrement en France où peu de données sont disponibles. Les concentrations observées dans les 30 logements sont comparables à celles rapportées dans les études européennes, voire supérieures pour certains composés comme le DiBP dans l'air ou le BPA dans les poussières sédimentées.

Fort de ce constat et de la méthode développée pour la mesure des particules en suspension par thermodésorption, puis chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (TD/GC/MS) (Mercier et al. 2012) des analyses sur la fraction particulaire ont été menées sur un échantillon plus large. Ces travaux sont en lien avec le projet ECOS-PM, mené en collaboration avec le CSTB et l'Ehesp, et qui vise plus spécifiquement à déterminer les concentrations en COSVs dans la phase particulaire de l'air (fraction granulométrique PM₁₀) des logements français instrumentés lors de la campagne nationale logements de l'OQAI (Kirchner et al. 2007). Les particules PM₁₀ ont été prélevées dans le séjour de 300 logements, durant les périodes supposées d'occupation (de 17h à 8h en semaine, puis toute la journée le week-end). Les premiers résultats ont été également présentés lors de la conférence Indoor Air 2014 (Mandin et al. 2014c).

Enfin, l'étude dans les 30 logements a été réalisée dans le cadre d'une convention de recherche et de développement (CRD) entre l'ANSES, le CSTB et l'EHESP. Les résultats ont été également exploités dans le cadre des travaux du GT « Perturbateurs endocriniens et substances reprotoxiques de catégorie 3 » de l'ANSES. En outre, les mesures des bisphénols dans les différents médias (air et poussières sédimentées) ont été utilisées pour l'évaluation des risques liés au Bisphénol A pour la santé humaine et aux données toxicologiques et d'usage des bisphénols S, F, M, B, AP, AF, et BADGE (Anses, 2013).

Quel modèle d'équilibre pour la prédiction des COSVs dans les compartiments de l'environnement intérieur ?

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis également de tester le modèle d'équilibre proposé par Weschler et Nazaroff. A travers leurs différents travaux, les auteurs ont exploré, de manière théorique, la répartition de plusieurs COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur (Weschler et al. 2008;Weschler and Nazaroff 2010).

Les mesures réalisées simultanément dans les 3 compartiments (phases gazeuse/particulaire et poussières sédimentées) au sein de 30 logements ont été utilisées pour tester le modèle fondé sur la valeur du Koa pour la détermination du coefficient de partage gaz/particules (K_p).

De ces travaux, il ressort que la concentration en phase gazeuse d'un composé donné peut être correctement estimée à partir de la concentration totale ($C_g + F$) de ce composé dans l'air intérieur. Le modèle est particulièrement bien adapté aux composés préférentiellement présents en phase gazeuse, avec un $\log Koa < 10$. Cependant, le modèle présente certaines limites lorsque l'estimation de la fraction gazeuse est réalisée uniquement à partir de la concentration de la phase particulaire. Les concentrations estimées sont dans ce cas surestimées d'un à plusieurs ordres de grandeur pour les composés les plus volatils ($\log Koa < 10$). Le calcul du K_p à partir de la mesure des concentrations des composés dans les phases gazeuse et particulaire montre un écart avec la valeur des K_p théoriques estimés à partir du Koa.

Dans le cadre du projet ECOS-Habitat, les K_p calculés à partir des concentrations mesurées dans les phases gazeuse et particulaire devront être privilégiés pour estimer les concentrations des COSVs dans la phase gazeuse à partir des concentrations mesurées dans les PM_{10} (projet ECOS-PM). Pour les composés ne disposant pas de K_p calculé en raison de leurs limites de quantification élevées dans la phase gazeuse ou particulaire, l'équation linéaire, entre le Koa et le K_p , obtenue à partir des 5 composés : BBP, DBP, DiBP, DEP et phénanthrène pourra être privilégiée. Des mesures complémentaires portant sur la

quantification de la phase gazeuse et particulaire avec des méthodes d'analyse proposant des limites de quantification plus basses pourront également être menées pour déterminer les valeurs de K_p des composés qui ont été retenus dans le cadre du projet ECOS-Habitat.

Concernant la prédiction de la concentration des COSVs dans les poussières sédimentées à partir de leur concentration dans la phase gazeuse, nos travaux ont montré un résultat relativement comparable aux observations rapportées par Weschler et Nazaroff (2010). Cependant, ces travaux indiquent clairement la nécessité d'améliorer la calibration du modèle. En effet, pour la plupart des composés, les données expérimentales fiables ne sont pas disponibles et les distributions gaz/particules calculées peuvent largement différer en raison de l'incertitude qui existe notamment dans les valeurs de K_{oa} . Cette incertitude est moins problématique pour les composés disposant d'une faible ($\text{Log } K_{oa} < 10$) ou forte ($\text{Log } K_{oa} > 13$) volatilité, mais pour les composés se trouvant dans la région intermédiaire ($10 < \text{Log } K_{oa} < 13$) un faible changement de la valeur du K_{oa} ou de la pression de vapeur saturante peut avoir un impact important sur le résultat (Salthammer and Schripp 2014; Schossler et al. 2011). Salthammer et Schripp (2014) ont clairement mis en évidence, par une étude de sensibilité, que l'incertitude des différents paramètres peut fortement influencer le calcul de la distribution des composés dans l'environnement intérieur. Ainsi, un faible changement de la pression de vapeur saturante, du K_{ow} , ou de la constante d'Henry, et donc du K_{oa} , peut conduire à des erreurs importantes dans la prédiction du K_p (Salthammer and Schripp 2014).

Toutefois, comme souligné par Weschler et al. (2008), le modèle basé sur la valeur K_{oa} peut être utilisé pour prédire une concentration moyenne des COSVs dans un ensemble de logements.

Selon les COSVs, quelles phases considérer pour évaluer l'exposition de la population générale ?

Un défi important dans le domaine de la qualité de l'air intérieur est de mieux comprendre comment les COSVs émis à partir des sources intérieures peuvent impacter l'exposition de la population dans ces environnements. A ce jour, les travaux sur l'évaluation de l'exposition

des COSVs dans les environnements intérieurs ont principalement porté sur l'ingestion de poussières sédimentées et l'inhalation (Morgan et al. 2007b; Roosens et al. 2010; Wilson et al. 2003; Wilson et al. 2007). A l'inverse, la prise en compte de la voie cutanée a été peu étudiée et souvent considérée comme négligeable par rapport aux autres voies. Des travaux récents tendent cependant à démontrer que l'exposition par la voie cutanée pourrait constituer une part non négligeable dans la contribution à l'exposition totale aux COSVs présents dans les environnements intérieurs (Bekö et al. 2013; Weschler and Nazaroff 2012; Weschler and Nazaroff 2013). En particulier Gong et al. (2014) ont montré que l'absorption par la voie cutanée peut être supérieure à l'absorption par inhalation pour certains phtalates. Cette hypothèse est également avancée par Ertl et Butte (2012) pour certains pesticides (lindane, chlorpyrifos, 4,4-DDT) et certains PCBs (28,101,138) présents dans les poussières domestiques, avec une absorption par la voie cutanée qui serait supérieure à une absorption par ingestion. Par ailleurs, Weschler et Nazaroff (2012) ont montré que l'absorption par la voie cutanée via les COSVs présents en phase gazeuse, peut constituer une voie équivalente voire supérieure à l'inhalation pour plusieurs COSVs d'intérêt comme par exemple le chlordane, le chlorpyrifos, le DEP, le galaxolide, le tonalide et certains PCBs. Bekö et al. (2013) ont également montré que l'absorption cutanée via la phase gazeuse pour le DEP, le DBP et le DiBP peut représenter chez les enfants plus de 80% de l'absorption totale. L'exposition pour un COSV donné va donc dépendre de sa distribution entre la phase gazeuse, la phase particulaire et les poussières sédimentées.

La volatilité des différents COSVs va donc jouer un rôle important dans l'exposition de la population dans les environnements intérieurs. Little et al. (2012) ont montré que 99% de l'exposition pour le DEHP est due à l'ingestion de poussières en raison de la faible volatilité de ce composé et d'une présence privilégiée dans les poussières sédimentées et les particules en suspension. En comparaison pour le DBP, dont la pression de vapeur est supérieure à deux ordres de grandeur à celle du DEHP, l'exposition est due à 55% à la voie cutanée et seulement à 35% à l'ingestion de poussières.

Ces résultats peuvent donc **orienter l'étude de l'exposition des COSVs dans les environnements intérieurs**. Ainsi, concernant le compartiment atmosphérique, les

composés les moins volatils ($\text{Log } K_{oa} > 10$) présentent un faible intérêt pour la voie cutanée du fait que ces composés se trouvent préférentiellement en phase particulaire. A l'inverse, les composés les plus volatils ($\text{Log } K_{oa} < 10$) peuvent jouer un rôle non négligeable pour cette voie. Dans le cadre du projet ECOS-Habitat, une classification des différents COSVs selon leur volatilité peut présenter un intérêt dans le calcul des doses d'exposition. Plusieurs études récentes soulignent également l'importance de considérer la voie cutanée dans l'exposition totale pour les composés présents préférentiellement en phase gazeuse. Ainsi, la détermination des concentrations en phase gazeuse à partir des concentrations dans les PM_{10} pour les composés les plus volatils est donc un préalable pour la poursuite du projet.

Par ailleurs, ces résultats peuvent également **guider de nouvelles approches en termes d'échantillonnage des COSVs dans les environnements intérieurs**. Concernant les composés les plus volatils, des méthodes passives pour la mesure de la phase gazeuse pourraient être développées, notamment dans un objectif de simplification des méthodes mises en œuvre et de limitation des coûts. Différentes méthodes, utilisant des dispositifs à membranes semi-perméables, des mousses en polyuréthane ou d'autres matrices ont déjà été explorées par plusieurs auteurs (Bartkow et al. 2005; Harner et al. 2004; Hayward et al. 2010; Hazrati and Harrad 2007; Shoeib and Harner 2002a; Wilford et al. 2004), toutefois, malgré des résultats prometteurs, leur utilisation demeure encore limitée dans les travaux visant à évaluer l'exposition de la population générale aux COSVs dans les environnements intérieurs.

Par ailleurs, l'exposition aux COSVs dans les environnements intérieurs est clairement influencée par la nature des composés mais également par les produits manufacturés qui les contiennent. Par exemple, certains phtalates sont utilisés comme plastifiants dans les produits en PVC, d'autres sont utilisés comme solvants dans les produits d'entretien, les parfums, les cosmétiques... (Cf. Tableau 1). L'exposition aux phtalates présents dans les produits en PVC se produit après une émission des composés dans l'air à partir de la source et une migration vers les différents médias comme les poussières sédimentées (Xu et al. 2010; Xu et al. 2009) et les différentes surfaces, alors que l'exposition aux phtalates présents dans les produits d'entretien est plus en lien avec une exposition par contact cutanée voire une ingestion accidentelle (Wormuth et al. 2006) et donc dépendante du comportement des

occupants. Les phtalates sont également présents dans les produits alimentaires conséquence d'un contact avec les matériaux utilisés durant les procédés industriels ou l'emballage (Wormuth et al. 2006). L'exposition dans ce cas peut être fortement influencée par la voie alimentaire (Dickson-Spillmann et al. 2009).

Wambaugh et al. (2013) ont utilisé un modèle d'exposition pour hiérarchiser 1900 produits chimiques à usage commercial. De cette étude, il ressort que l'usage des produits de consommation peut être un bon prédicteur des fortes concentrations des composés chimiques dans les prélèvements biologiques. Cette étude montre l'intérêt de développer des modèles qui permettent de prédire les expositions en lien avec l'usage des nombreux composés chimiques, et en particulier pour les COSVs, qui sont utilisés dans les produits de consommation. Compte tenu du nombre important de composés chimiques et de la difficulté de les mesurer dans tous types d'environnements, cette hiérarchisation basée sur une estimation de l'exposition nécessite donc de développer des modèles simples (Little et al. 2012). A l'instar des modèles multimédias qui ont été développés pour évaluer le risque d'exposition aux composés chimiques résultant de rejets dans l'environnement, des modèles propres aux environnements intérieurs et aux usages des produits devront être proposés. En effet, de nombreux processus de dégradation biotiques et abiotiques se produisent dans l'environnement naturel et ne se rencontrent pas dans les bâtiments, en outre, l'exposition potentielle aux COSVs dans les environnements intérieurs est souvent plus élevée. Cependant, parmi les outils disponibles pour une rapide évaluation d'un grand nombre de produits chimiques, d'importantes lacunes persistent sur la capacité d'évaluer les expositions dans les environnements intérieurs (Little et al. 2012; Salthammer and Schripp 2014). Celles-ci portent principalement sur la fiabilité des paramètres qui sont utilisés dans ces modèles comme la pression de vapeur saturante, la valeur du K_{oa} calculé à partir du K_{ow} et de la constante de Henry (H), la concentration totale des particules en suspension (TSP) et les valeurs de la fraction de matière organique présente dans les particules en suspension ($f_{om-part}$) ou dans les poussières sédimentées ($f_{om-dust}$).

Comme souligné par Salthammer et Schripp (2014), la connaissance de la répartition des COSVs entre la phase gazeuse et particulaire basée sur les modèles d'équilibre est un outil

utile pour mieux comprendre la dynamique des polluants dans les environnements intérieurs, toutefois, leur emploi nécessite une estimation plus précise des paramètres utilisés dans ces modèles. Par ailleurs, l'incertitude qui entoure l'estimation de l'exposition doit faire l'objet d'une plus grande attention dans le futur car la précision de certaines valeurs est souvent trompeuse.

Ainsi, le **développement de modèles simples** pour évaluer l'exposition de la population générale aux COSVs contenus dans les produits à usage commercial doit être encouragé.

Enfin, **des travaux expérimentaux visant à mieux caractériser les différents paramètres** utilisés dans ces modèles sont fortement recommandés dans le cadre de l'évaluation des expositions aux COSVs dans les environnements intérieurs.

Au final, ce travail de thèse aura permis de répondre à la question posée sur la mesure des COSVs dans l'environnement intérieur pour évaluer l'exposition de la population générale. Le développement de modèles simples, compte tenu des nombreuses substances chimiques entrant dans la composition des produits de consommation, visant à évaluer l'exposition de la population générale dans les environnements intérieurs constitue un enjeu important pour les années à venir.

Références bibliographiques

Allen JG, McClean MD, Stapleton HM, Webster TF. 2008. Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environment International* 34: 1085-1091.

Anses. 2011. Etude de filières - Bisphénol A.

Anses. 2013. Evaluation des risques sanitaires liés au bisphénol A.

Anses. 2014. Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur.

ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Aldrin / Dieldrin.

ATSDR. 2002. Toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl)phthalate.

ATSDR. 2003. Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids.

Bartkow ME, Booij K, Kennedy KE, Müller JF, Hawker DW. 2005. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere* 60: 170-176.

Bekö G, Weschler CJ, Langer S, Callesen M, Toftum J, Clausen G. 2013. Children's phthalate intakes and resultant cumulative exposures estimated from urine compared with estimates from dust ingestion, inhalation and dermal absorption in their homes and daycare centers. *PloS one* 8: e62442.

Bergh C, Torgrip R, Emenius G, Östman C. 2011. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust-a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21: 67-76.

Bitsch N, Dudas C, Körner W, Failing K, Biselli S, Rimkus G, et al. 2002. Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human mcf-7 cells. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43: 0257-0264.

Björklund JA, Sellström U, de Wit CA, Aune M, Lignell S, Darnerud PO. 2012. Comparisons of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane concentrations in dust collected with two sampling methods and matched breast milk samples. *Indoor Air* 22: 279-288.

Blanchard O, Ramalho O, Mercier F, LeBot B, Mandin C, Glorennec P. 2014a. Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments. En Préparation.

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, et al. 2014b. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environ Sci Technol* 48: 3959-3969.

Blanchard O, Mercier F, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B, Glorennec P. 2014c. Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air* 24: 125-135.

- Boix J, Cauli O, Felipo V. 2010. Developmental exposure to polychlorinated biphenyls 52, 138 or 180 affects differentially learning or motor coordination in adult rats. mechanisms involved. *Neuroscience* 167: 994-1003.
- Bonefeld-Jorgensen EC, Andersen HR, Rasmussen TH, Vinggaard AM. 2001. Effect of highly bioaccumulated polychlorinated biphenyl congeners on estrogen and androgen receptor activity. *Toxicology* 158: 141-153.
- 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.
- Borch J, Ladefoged O, Hass U, Vinggaard AM. 2004. Steroidogenesis in fetal male rats is reduced by DEHP and DINP, but endocrine effects of DEHP are not modulated by DEHA in fetal, prepubertal and adult male rats. *Reproductive toxicology* 18: 53-61.
- Borch J, Metzdorff SB, Vinggaard AM, Brokken L, Dalgaard M. 2006. Mechanisms underlying the anti-androgenic effects of diethylhexyl phthalate in fetal rat testis. *Toxicology* 223: 144-155.
- Bornehag CG, Nanberg E. 2010. Phthalate exposure and asthma in children. *International journal of andrology* 33: 333-345.
- Bornehag CG, Lundgren B, Weschler CJ, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J. 2005. Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics. *Environ Health Perspect* 113: 1399-1404.
- Bouvier G. 2006. Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides.
- 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 RM. 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*: 1092-1099.
- Cadogan DF, Howick CJ. 1996. Plasticizers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Carlioni M, Nasuti C, Fedeli D, Montani M, Amici A, Vadhana MS, et al. 2012. The impact of early life permethrin exposure on development of neurodegeneration in adulthood. *Experimental gerontology* 47: 60-66.
- Carlsaw N. 2007. A new detailed chemical model for indoor air pollution. *Atmospheric Environment* 41: 1164-1179.

Castro D, Slezakova K, Delerue-Matos C, Alvim-Ferraz MdC, Morais S, Pereira MdC. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks. *Atmospheric Environment* 45: 1799-1808.

Chen D, Hale RC. 2010. A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environment International* 36: 800-811.

Chuang JC, Mack GA, Kuhlman MR, Wilson NK. 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight-home study. *Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere* 25: 369-380.

Clausen PA, Wolkoff P. 1997. Evaluation of automatic thermal desorption-capillary GC for determination of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. *Journal of High Resolution Chromatography* 20: 99-108.

Colt J, Gunier R, Metayer C, Nishioka M, Bell E, Reynolds P, et al. 2008. Household vacuum cleaners vs. the high-volume surface sampler for collection of carpet dust samples in epidemiologic studies of children. *Environmental Health* 7: 6.

Cotham WE, Bidleman TF. 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ Sci Technol* 29: 2782-2789.

Cousins IT, Beck AJ, Jones KC. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of The Total Environment* 228: 5-24.

Cousins IT, Mackay D. 2001. Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities. *Environ Sci Technol* 35: 643-647.

Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International* 37: 532-556.

Davis EF, Stapleton HM. 2009. Photodegradation Pathways of Nonabrominated Diphenyl Ethers, 2-Ethylhexyltetrabromobenzoate and Di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: Identifying Potential Markers of Photodegradation. *Environ Sci Technol* 43: 5739-5746.

Dickson-Spillmann M, Siegrist M, Keller C, Wormuth M. 2009. Phthalate exposure through food and consumers' risk perception of chemicals in food. *Risk Analysis* 29: 1170-1181.

Directive 2005/84/CE. 2005. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:344:0040:0043:en:PDF>.

Directive 2007/19/CE. 2007. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:091:0017:0036:EN:PDF>.

Directive 2007/47/CE. 2007. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:247:0021:0055:en:PDF>.

Dodson RE, Nishioka M, Standley LJ, Perovich LJ, Brody JG, Rudel RA. 2012. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. *Environmental health perspectives* 120: 935-943.

Dubowsky SD, Wallace LA, Buckley TJ. 1998. The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology* 9: 312-321.

ECPI. 2012. Available: <http://www.plasticisers.org/>.

EFRA. 2013. Available: <http://www.cefic-efra.com/index.php>.

Egeghy PP, Judson R, Gangwal S, Mosher S, Smith D, Vail J, et al. 2012. The exposure data landscape for manufactured chemicals. *Science of The Total Environment* 414: 159-166.

Ema M, Miyawaki E, Kawashima K. 1998. Further evaluation of developmental toxicity of di-n-butyl phthalate following administration during late pregnancy in rats. *Toxicol Lett* 98: 87-93.

Ertl H, Butte W. 2012. Bioaccessibility of pesticides and polychlorinated biphenyls from house dust: in-vitro methods and human exposure assessment. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 22: 574-583.

European Union. 2003. Risk Assessment Report: 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate (DINP). European Chemicals Bureau.

European Union. 2004. Risk Assessment Report: dibutyl phthalate. European Chemicals Bureau.

European Union. 2007. Risk Assessment Report: benzylbutyl phthalate. European Chemicals Bureau.

European Union. 2008. Risk Assessment Report: bis(2-ethylhexyl)phthalates (DEHP). European Chemicals Bureau.

FDA, WHO. 2010. Joint FAO/WHO Expert Meeting to Review Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A: Summary Report Including Report Stakeholder Meeting on Bisphenol A.

Finizio A, Mackay D, Bidleman T, Harner T. 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31: 2289-2296.

Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr JN. 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications.:Academic press.

Fournier K, Glorennec P, Bonvallot N. 2014. An exposure-based framework for grouping pollutants for a cumulative risk assessment approach: Case study of indoor semi-volatile organic compounds. *Environmental Research* 130: 20-28.

Fromme H, Lahrz T, Hainsch A, Oddoy A, Piloty M, Rden H. 2005. Elemental carbon and respirable particulate matter in the indoor air of apartments and nursery schools and ambient air in Berlin (Germany). *Indoor Air* 15: 335-341.

Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhardt H, Oddoy A, Rden H. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment* 326: 143-149.

Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rden H. 2004b. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14: 188-195.

Gevao B, Al-Ghadban AN, Bahloul M, Uddin S, Zafar J. 2013. Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure. *Indoor Air* 23: 126-133.

Glorennec P, Mercier F, Blanchard O, Bonvallot N, Ramalho O, Mandin C, et al. 2011. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. *Indoor Air* 2011.

Glorennec P, Mercier F, Blanchard O, Bonvallot N, Ramalho O, Mandin C, et al. 2014. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. *Indoor Air* 2014.

Gong M, Zhang Y, Weschler CJ. 2014. Measurement of Phthalates in Skin Wipes: Estimating Exposure from Dermal Absorption. *Environ Sci Technol* 48: 7428-7435.

Grandjean P, Bellinger D, Bergman A, Cordier S, Davey-Smith G, Eskenazi B, et al. 2008. The Faroes statement: human health effects of developmental exposure to chemicals in our environment. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 102: 73-75.

Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenberg B. 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ Sci Technol* 38: 4474-4483.

Harrad S, Ibarra C, Diamond M, Melymuk L, Robson M, Douwes J, et al. 2008. Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environment International* 34: 232-238.

Harrill JA, Li Z, Wright FA, Radio NM, Mundy WR, Tornero-Velez R, et al. 2008. Transcriptional response of rat frontal cortex following acute in vivo exposure to the pyrethroid insecticides permethrin and deltamethrin. *BMC genomics* 9: 546.

Hart KM, Pankow JF. 1994. High-Volume Air Sampler for Particle and Gas Sampling. 2. Use of Backup Filters To Correct for the Adsorption of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Front Filter. *Environ Sci Technol* 28: 655-661.

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.

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

He P, He W, Wang A, Xia T, Xu B, Zhang M, et al. 2008. PBDE-47-induced oxidative stress, DNA damage and apoptosis in primary cultured rat hippocampal neurons. *Neurotoxicology* 29: 124-129.

Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. 2007. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 210: 623-634.

Heydorn S, Johansen JD, Andersen KE, Bruze M, Svedman C, White IR, et al. 2003. Fragrance allergy in patients with hand eczema-a clinical study. *Contact Dermatitis* 48: 317-323.

Hinds WC. 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of airborne Particles*, 2nd Edition. Wiley, New York.

Hsu NY, Lee CC, Wang JY, Li YC, Chang HW, Chen CY, et al. 2012. Predicted risk of childhood allergy, asthma, and reported symptoms using measured phthalate exposure in dust and urine. *Indoor Air* 22: 186-199.

Hunt A, Johnson DL, Watt JM, Thornton I. 1992. Characterizing the sources of particulate lead in house dust by automated scanning electron microscopy. *Environ Sci Technol* 26: 1513-1523.

Hwang HM, Park EK, Young TM, Hammock BD. 2008. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. *Science of The Total Environment* 404: 26-35.

INERIS. 2003. *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)*.

INERIS. 2005. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Lindane*.

INERIS. 2010. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A*.

INERIS. 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Pentabromodiphényléthers.

INRS. 2004. « Le point des connaissances sur les phtalates », ED 5010.

Inserm. 2011. Expertise collective : Reproduction et environnement.

InVS. 2011. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement - Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCB-NDL) / Pesticides.

Jin Y, Zheng S, Pu Y, Shu L, Sun L, Liu W, et al. 2011. Cypermethrin has the potential to induce hepatic oxidative stress, DNA damage and apoptosis in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 82: 398-404.

Junge C. 1977. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Suffet. New York:J.Wiley, 7-26.

Jury WA, Winner AM, Spencer WF, Focht D. 1987. Transport and transformation of organic chemical in a soil-air-water ecosystem. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 99: 119-164.

Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. 2008. Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight. *Environ Sci Technol* 42: 4404-4409.

Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. 2011. Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials* 192: 1250-1259.

Karlsson M, Julander A, van Bavel B, Hardell L. 2007. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environment International* 33: 62-69.

Karpeta A, Rak-Mardyla A, Jerzak J, Gregoraszczyk EL. 2011. Congener-specific action of PBDEs on steroid secretion, CYP17, 17 β -HSD and CYP19 activity and protein expression in porcine ovarian follicles. *Toxicol Lett* 206: 258-263.

Kaupp H, McLachlan MS. 1999. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere* 38: 3411-3421.

Kavouras IG, Stephanou EG. 2002. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012) 107: AAC-7.

Khan MA, Lichtensteiger CA, Faroon O, Mumtaz M, Schaeffer DJ, Hansen LG. 2002. The hypothalamo-pituitary-thyroid (HPT) axis: a target of nonpersistent ortho-substituted PCB congeners. *Toxicological Sciences* 65: 52-61.

Kimber I, Dearman RJ. 2010. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. *Toxicology* 271: 73-82.

Kirchner S, Arenes JF, Cochet C, Derbez M, Duboudin C, Iias P, et al. 2007. État de la qualité de l'air dans les logements français. *Environnement, Risques & Santé* 6: 259-269.

Kolarik B, Bornehag CG, Naydenov K, Sundell J, Stavova P, Nielsen OF. 2008. The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. *Atmospheric Environment* 42: 8553-8559.

Korytár P, Covaci A, de Boer J, Gelbin A, Brinkman UAT. 2005. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *Journal of Chromatography A* 1065: 239-249.

Kupper T, Berset JD, Etter-Holzer R, Furrer R, Tarradellas J. 2004. Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 54: 1111-1120.

Kuriyama SN, Chahoud I. 2004. In utero exposure to low-dose 2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB 118) impairs male fertility and alters neurobehavior in rat offspring. *Toxicology* 202: 185-197.

Kuriyama SN, Wanner A, Fidalgo-Neto AA, Talsness CE, Koerner W, Chahoud I. 2007. Developmental exposure to low-dose PBDE-99: tissue distribution and thyroid hormone levels. *Toxicology* 242: 80-90.

Langer S, Weschler CJ, Fischer A, Bekö G, Toftum J, Clausen G. 2010. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmospheric Environment* 44: 2294-2301.

Larsen ST, Lund RM, Nielsen GD, Thygesen P, Poulsen OM. 2002. Adjuvant Effect of di-n-Butyl-, di-n-Octyl-, di-iso-Nonyl- and di-iso-Decyl Phthalate in a Subcutaneous Injection Model Using BALB/c Mice. *Pharmacology & toxicology* 91: 264-272.

Larsen ST, Hansen JS, Hansen EW, Clausen PA, Nielsen GD. 2007. Airway inflammation and adjuvant effect after repeated airborne exposures to di-(2-ethylhexyl) phthalate and ovalbumin in BALB/c mice. *Toxicology* 235: 119-129.

Lee LK, He J. 2010. Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Anaerobic Bacteria from Soils and Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 76: 794-802.

Liang C, Pankow JF, Odum JR, Seinfeld JH. 1997. Gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient smog aerosols. *Environ Sci Technol* 31: 3086-3092.

Lioy PJ, Freeman NC, Millette JR. 2002. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environmental health perspectives* 110: 969.

Little JC, Weschler CJ, Nazaroff WW, Liu Z, Cohen Hubal EA. 2012. Rapid Methods to Estimate Potential Exposure to Semivolatile Organic Compounds in the Indoor Environment. *Environ Sci Technol* 46: 11171-11178.

Lu Y, Yuan T, Wang W, Kannan K. 2011. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution* 159: 3522-3528.

Lucas JP, Le Bot B, Glorennec P, Etchevers A, Bretin P, Douay F, et al. 2012. Lead contamination in French children's homes and environment. *Environmental Research* 116: 58-65.

Mandin C, Glorennec P, Ramalho O, Blanchard O, Bonvallot N, Mercier F, et al. 2014a. Review article: Semi-volatile organic compounds: key-issues regarding indoor exposure. *En Préparation*.

Mandin C, Mercier F, Lucas JP, Ramalho O, Blanchard O, Bonvallot N, et al. 2014b. ECOS-POUSS: A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Home Settled Dust. *Indoor Air*.

Mandin C, Mercier F, Lucas JP, Ramalho O, Gilles E, Blanchard O, et al. 2014c. A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air. *Indoor Air*.

Mercier F. 2011. Contribution à l'évaluation de la contamination organique des poussières sédimentées et des particules en suspension dans l'habitat dans une perspective d'évaluation de l'exposition.

Mercier F, Gilles E, Saramito G, Glorennec P, Le Bot B. 2014. A Multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*.

Mercier F, Glorennec P, Blanchard O, Le Bot B. 2012. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1254: 107-114.

Mercier F, Glorennec P, Thomas O, Le Bot B. 2011. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. *Environ Sci Technol* 45: 6716-6727.

Mitchell CS, Zhang J, Sigsgaard T, Jantunen M, Lioy PJ, Samson R, et al. 2007. Current state of the science: health effects and indoor environmental quality. *Environmental health perspectives*: 958-964.

Molhave L, Clausen G, Berglund B, De Ceaurriz J, Kettrup A, Lindvall T, et al. 1997. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations*. *Indoor Air* 7: 225-240.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Chuang JC, Wilson NK. 2007a. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104: 266-274.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Chuang JC, Wilson NK. 2007b. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: Environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104: 266-274.

Naumova YY, Eisenreich SJ, Turpin BJ, Weisel CP, Morandi MT, Colome SD, et al. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the US. *Environ Sci Technol* 36: 2552-2559.

Naumova YY, Offenberg JH, Eisenreich SJ, Meng Q, Polidori A, Turpin BJ, et al. 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37: 703-719.

NIST. 2005. Certificate of Analysis SRM 2585, *Organic Contaminants in House Dust*. National Institute of Standards and Technology, 2005. Available: <http://www.nist.gov/srm/>

North ML, Takaro TK, Diamond ML, Ellis AK. 2014. Effects of phthalates on the development and expression of allergic disease and asthma. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology* 112: 496-502.

NTP-CERHR. 2006. NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP).

NTP-CERHR. 2008. Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Bisphenol A.

Ohura T, Amagai T, Sugiyama T, Fusaya M, Matsushita H. 2004. Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environment* 38: 2045-2054.

Oie L, Hersoug LG, Madsen JO. 1997. Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental health perspectives* 105: 972.

OMS. 2010. Valeurs guides de l'OMS pour la qualité de l'air intérieur : le cas de plusieurs polluants.

OMS. 2014. Pollution de l'air à l'intérieur des habitations et la santé. Aide-mémoire N°292.

OPECST. 2010. Pesticides et santé.

Orecchio S. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles. *Atmospheric Environment* 45: 1888-1895.

OSPAR. 2004. OSPAR background document on musk xylene and other musks. OSPAR Commission ISBN 1-904426-36-0. Available at <http://www.ospar.org/>.

Ott WR. 2007. Exposure analysis: A receptor-oriented science. *Exposure Analysis*, CRC Press, Boca Raton: 3-32.

Pankow JF. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21: 2275-2283.

Pankow JF. 1994. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28: 189-193.

Pankow JF. 1998. Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment* 32: 1493-1497.

Pankow JF, Bidleman TF. 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 26: 1071-1080.

Petit C, Blangiardo M, Richardson S, Coquet F, Chevrier C, Cordier S. 2012. Association of Environmental Insecticide Exposure and Fetal Growth With a Bayesian Model Including Multiple Exposure Sources: The PELAGIE Mother-Child Cohort. *American Journal of Epidemiology* 175: 1182-1190.

Pnse2. 2009. Propositions pour un deuxième plan national santé-environnement (pnse2).

Reiner JL, Kannan K. 2006. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. *Chemosphere* 62: 867-873.

Rimkus GG. 1999. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicol Lett* 111: 37-56.

Robrock KR, Korytar P, Alvarez-Cohen L. 2008. Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ Sci Technol* 42: 2845-2852.

Ronco AM, Valdés K, Marcus D, Llanos M. 2001. The mechanism for lindane-induced inhibition of steroidogenesis in cultured rat Leydig cells. *Toxicology* 159: 99-106.

Roosens L, Cornelis C, D'Hollander W, Bervoets L, Reynders H, Van Campenhout K, et al. 2010. Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment. *Environment International* 36: 368-376.

Roosens L, Covaci A, Neels H. 2007. Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application. *Chemosphere* 69: 1540-1547.

Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, Frederiksen K, Nielsen PH. 2007. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research* 41: 969-976.

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.

Rudel RA, Dodson RE, Perovich LJ, Morello-Frosch R, Camann DE, Zuniga MM, et al. 2010. Semivolatile Endocrine-Disrupting Compounds in Paired Indoor and Outdoor Air in Two Northern California Communities. *Environ Sci Technol* 44: 6583-6590.

Rudel RA, Perovich LJ. 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 43: 170-181.

Saillenfait AM, Sabate JP, Gallissot F. 2006. Developmental toxic effects of diisobutyl phthalate, the methyl-branched analogue of di-n-butyl phthalate, administered by gavage to rats. *Toxicol Lett* 165: 39-46.

Salthammer T, Schripp T. 2014. Application of the Junge-and Pankow-equation for estimating indoor gas/particle distribution and exposure to SVOCs. *Atmospheric Environment*.

Salvito D. 2005. Synthetic musk compounds and effects on human health? *Environmental health perspectives* 113: A802-A803.

Schossler P, Schripp T, Salthammer T, Bahadir M. 2011. Beyond phthalates: Gas phase concentrations and modeled gas/particle distribution of modern plasticizers. *Science of The Total Environment* 409: 4031-4038.

Schreurs RH, Sonneveld E, Jansen JH, Seinen W, Van Der Burg B. 2005. Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays. *Toxicological Sciences* 83: 264-272.

Shi X, Gu A, Ji G, Li Y, Di J, Jin J, et al. 2011. Developmental toxicity of cypermethrin in embryo-larval stages of zebrafish. *Chemosphere* 85: 1010-1016.

Shoeib M, Harner T. 2002a. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 36: 4142-4151.

Shoeib M, Harner T. 2002b. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 984-990.

Shoeib M, Harner T, Ikonomou M, Kannan K. 2004. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ Sci Technol* 38: 1313-1320.

Shoeib M, Harner T, Wilford BH, Jones KC, Zhu J. 2005. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ Sci Technol* 39: 6599-6606.

Stapleton HM, Dodder NG. 2008. Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 306-312.

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. *Environmental Research* 108: 271-279.

Steinemann AC. 2009. Fragranced consumer products and undisclosed ingredients. *Environmental Impact Assessment Review* 29: 32-38.

Turpin BJ, Lim HJ. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology* 35: 602-610.

UE DG Environnement. 2002. Endocrine disrupters: Study on gathering information on 435 substances with insufficient data.

US-EPA. 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin. Available: http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/permethrin_red.pdf.

US-EPA. 2009. Endocrine Disruptor Screening Program; Policies and Procedures for Initial Screening. Report No.: Federal Register Vol. 74, No. 71.

US-EPA. 2011. Pyrethroid cumulative risk assessment.

Van Der Burg B, Schreurs R, Van Der Linden S, Seinen W, Brouwer A, Sonneveld E. 2008. Endocrine effects of polycyclic musks: do we smell a rat? *International journal of andrology* 31: 188-193.

Wambaugh JF, Setzer RW, Reif DM, Gangwal S, Mitchell-Blackwood J, Arnot JA, et al. 2013. High-throughput models for exposure-based chemical prioritization in the ExpoCast project. *Environ Sci Technol* 47: 8479-8488.

Wang A, Costello S, Cockburn M, Zhang X, Bronstein J, Ritz B. 2011. Parkinson's disease risk from ambient exposure to pesticides. *European journal of epidemiology* 26: 547-555.

- Watkins DJ, McClean MD, Fraser AJ, Weinberg J, Stapleton HM, Sjödin A, et al. 2011. Exposure to PBDEs in the Office Environment: Evaluating the Relationships Between Dust, Handwipes, and Serum. *Environ Health Perspect* 119: 1247-1252.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2012. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 22: 356-377.
- Weschler CJ. 2009. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment* 43: 153-169.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42: 9018-9040.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment* 44: 3609-3620.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2013. Dermal Uptake of Organic Vapors Commonly Found in Indoor Air. *Environ Sci Technol* 48: 1230-1237.
- Weschler CJ, Salthammer T, Fromme H. 2008. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42: 1449-1460.
- Weschler CJ, Shields HC. 1996. Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air. *Environ Sci Technol* 30: 3250-3258.
- Wilford BH, Harner T, Zhu J, Shoeib M, Jones KC. 2004. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ Sci Technol* 38: 5312-5318.
- Wilson NK, Chuang JC, Lyu C, Menton R, Morgan MK. 2003. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 13: 187-202.
- Wilson NK, Chuang JC, Morgan MK, Lordo RA, Sheldon LS. 2007. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. *Environmental Research* 103: 9-20.
- Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K. 2006. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis* 26: 803-824.
- Wu N, Herrmann T, Paepke O, Tickner J, Hale R, Harvey E, et al. 2007. Human exposure to PBDEs: associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. *Environ Sci Technol* 41: 1584-1589.

Xiao H, Wania F. 2003. Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? *Atmospheric Environment* 37: 2867-2878.

Xu Y, Cohen Hubal EA, Little JC. 2010. Predicting residential exposure to phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring: sensitivity, uncertainty, and implications for biomonitoring. *Environ Health Perspect* 118: 253-258.

Xu Y, Cohen Hubal EA, Clausen PA, Little JC. 2009. Predicting Residential Exposure to Phthalate Plasticizer Emitted from Vinyl Flooring: A Mechanistic Analysis. *Environ Sci Technol* 43: 2374-2380.

Xu Y, Little JC. 2005. Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles. *Environ Sci Technol* 40: 456-461.

Xu Y, Zhang J. 2011. Understanding SVOCs.

Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 16: 189-194.

Yang JM, Salmon AG, Marty MA. 2010. Development of TEFs for PCB congeners by using an alternative biomarker-Thyroid hormone levels. *Regulatory toxicology and pharmacology* 56: 225-236.

Zeghnoun A, Dor F. 2010. Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement. Institut de veille sanitaire, Observatoire de la qualité de l'air intérieur Disponible sur: [www air-interieur org](http://www.air-interieur.org).

Zhang J, Liang J, Zhu H, Li C, Wu Q. 2013. PFOS and PCB 153 have direct adverse effects on neonatal testis modeled using a coculture of primary gonocyte and sertoli cells. *Environmental toxicology* 28: 322-331.

Zhang SY, Ito Y, Yamanoshita O, Yanagiba Y, Kobayashi M, Taya K, et al. 2007. Permethrin may disrupt testosterone biosynthesis via mitochondrial membrane damage of Leydig cells in adult male mouse. *Endocrinology* 148: 3941-3949.

Annexe 1 : Valorisation

Articles

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, et al. 2014b. **Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings**. *Environ Sci Technol* 48: 3959-3969.

Blanchard O, Mercier F, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B, Glorennec P. 2014c. **Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration**. *Indoor Air* 24: 125-135.

Blanchard O, Ramalho O, Mercier F, LeBot B, Mandin C, Glorennec P. 2014a. **Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments**. *Soumis à Environ Sci Technol*.

Communications orales

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B. **Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 french Dwellings**. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B. **ECOS-PER: Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings**. Airmon conference, Marseille, 2014.

Blanchard O, Mercier F, Le Bot B, Ramalho O, Mandin C, Glorennec P. **Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples: what about the storage conditions?** Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Communication affichées

Blanchard O., Glorennec P., Mercier F., Bonvallot N., Chevrier C., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. **Cumulative indoor exposure to SVOCs in France (ECOS Project): measurements of endocrine disruptors in 30 French dwellings - Ecos'Per study**. Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disruptors". International Conference PNRPE, 10-11 December, Paris, 2012.

[Topic C2: New chemical substances in buildings](#)

SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR AND SETTLED DUST IN 30 FRENCH DWELLINGS

Olivier BLANCHARD^{1,2,*}, Philippe GLORENEC^{1,2}, Fabien MERCIER^{1,2,4}, Nathalie BONVALLOT^{1,2}, Cécile CHEVRIER², Olivier RAMALHO³, Corinne MANDIN^{3,2,4}, and Barbara LE BOT^{1,2,4}

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

²INSERM U1085/IRSET, Rennes, France

³University of Paris-Est, Scientific and Technical Center for Building (CSTB), Marne-la-Vallée, France

⁴LERES-Technologic platform of IRSET and EHESP

*Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: SVOCS, Partitioning, Settled dust, Gas phase, Airborne particles

INTRODUCTION

Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) include a large number of chemical compounds used as active substances or additives in building materials as well as in many consumer products. Ubiquitous in indoor environments, SVOCs have the property to partition between gas phase and indoor surfaces, including airborne particles, settled dust and even the occupants' body surface (Weschler and Nazaroff 2010; Weschler and Nazaroff 2012; Xu and Little 2005). Knowledge of this partition is important in assessing human exposure. The aim of this study was to investigate indoor air and settled dust concentrations of a wide range of SVOCs in French dwellings. Phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), bisphenols, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), synthetic musks and pesticides were jointly measured in the settled dust, gas phase and airborne particles.

METHODOLOGIES

Compounds and Dwelling Selection

SVOCs: 8 phthalates, 9 PBDEs, 3 bisphenols, 11 PCBs, 16 pesticides, 7 PAHs, 2 synthetic musks and 1 organophosphorous compound were selected using a ranking method based on both toxicity and already measured indoor concentrations (Bonvallot et al., 2010). Thirty dwellings were recruited from the PELAGIE mother child cohort in Brittany, Western France (Petit et al., 2012). The selected dwellings comprise 27 single-family houses and 3 apartments located in urban or suburban (n = 12) and rural (n = 18) areas. A questionnaire

was completed by the family during the sampling week, describing domestic activities, e.g. cooking and cleaning, as well as window opening and any particular event.

Settled Dust Sampling

Dust samples were collected using a modified vacuum cleaner. The crevice tool was covered with aluminum foil in order to avoid contact with plastic components and limit potential contamination, in particular for phthalates. Dust was collected into a cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender. Dust sampling was conducted in the dwelling's living or family room, and extended to adjacent rooms such as corridor and bedroom when the quantity of dust was visually considered insufficient. After sampling, cellulose thimbles were placed in pre-cleaned glass jars and transported inside an ice chest at 5°C to the laboratory for storage at -18°C. Conservation tests of frozen dust have been made to check to proper conservation of SVOCs (Blanchard et al., 2013).

Air Sampling

Indoor air samples were collected over a period of one week (7 days) in the living or family room. Airborne particles and gas phase were sampled using a URG personal pesticide sampler (University Research Glassware, Chapel Hill, NC) with an average particle size cut point of 10 µm. Airborne particles were collected on 25 mm quartz fiber filters (Whatman QMA) and gaseous pollutants were trapped by a polyurethane foam plug (PUF) encased in a glass holder. URG samplers were connected to a sampling pump (Gilian model GilAir-5) operating at a constant flow rate of 2 L/min. Flow rate controls were carried out before and after each sampling period using a flow calibrator. The total volume of air sampled was around 20 m³. Prior to analysis, quartz filters and PUF were stored in a freezer at -18°C.

Chemical analysis

Dust samples were sieved to < 100 µm prior to analysis. Target compounds were extracted from gas phase and dust samples by pressurized liquid extraction (PLE) with dichloromethane prior to analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry or tandem mass spectrometry (GC/MS or GC/MS/MS)(Mercier et al., 2011). Regarding airborne particles, target SVOCs were analysed by thermal desorption coupled with GC/MS (Mercier et al., 2012) except BDE 209 and bisphenols (PLE-GC/MS).

RESULTS AND DISCUSSION

In settled dust, 40 out of 57 target compounds were detected. The highest median concentrations were measured for phthalates and to a lesser extent for bisphenol A (BPA), synthetic musks, some pesticides and PAHs. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) were the most abundant compounds with a median concentration of 289 and 130 µg/g, respectively. Several phthalates, synthetic musks and tributyl phosphate (TBP) were detected in more than 90% of dwellings. In gas phase, 34 target compounds were detected and highest concentrations were measured for di-isobutyl phthalate (DiBP), di-ethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) with a median concentration of 326, 156 and 83 ng/m³, respectively. Synthetic musks were also detected in

100% of samples with a median concentration of 62 and 15 ng/m³, respectively for HHCB (galaxolide) and AHTN (tonalide). In airborne particles, 34 target compounds were also detected and highest concentrations were measured for DEHP, DiBP, DBP and DINP with a median concentration of 42, 30, 17 and 16 ng/m³, respectively. These phthalates, TBP and several PAHs were found in 100% of dwellings.

Comparison of the two phases (gas and airborne particles) showed predominance of some compounds in the gas phase and others in airborne particles. Partitioning of compounds between the different phases depends mostly on their volatility. The most volatile phthalates with log K_{oa} < 10, such as DiBP, DEP, DBP and di-methyl phthalate (DMP) were detected with the highest concentrations in the gas phase. Conversely, the less volatile phthalates, with log K_{oa} > 10 such as DEHP, DINP and benzyl butyl phthalate (BBP) were detected with the highest concentrations in airborne particles. Considering other compounds, BPA (log K_{oa} = 12.4), permethrin (log K_{oa} = 11.3), cypermethrin (log K_{oa} = 13.4) were only detected in airborne particles. Conversely, HHCB (log K_{oa} = 8.6) and phenanthrene (log K_{oa} = 7.3) were detected with the highest concentrations in the gas phase. These results confirm the role of volatility in the partitioning of SVOCs.

CONCLUSIONS

SVOCs are ubiquitous in the 30 investigated dwellings and phthalates are the major compounds in settled dust, gas phase and airborne particles. Regarding the other compounds, the measurements showed significant concentrations of BPA and synthetic musks in both settled dust and indoor air. Comparison between the gas and particle phases clearly showed some difference in partitioning of compounds. In upcoming work, these results will be used to validate the partition model suggested by several authors (Weschler et al., 2008; Weschler and Nazaroff, 2010) to predict SVOC concentrations among the different indoor compartments.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by a grant from the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES). We are grateful to the families who participated in the study.

REFERENCES

- Bonvallot N, Mandin C, Mercier F et al (2010) Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air*, **20**, 458-472.
- Blanchard O, Mercier F, Ramalho O et al (2013) Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air*, DOI: 10.1111/ina.12066.

- Mercier F, Glorennec P, Derbez M et al (2011) Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds in France: Measurement methods in settled dust. Indoor Air conference. Austin, TX, USA. June 05-10, 2010.
- Mercier F, Glorennec P, Blanchard O et al (2012) Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1254**, 107-114.
- Petit C, Blangiardo M, Richardson S et al (2012) Association of Environmental Insecticide Exposure and Fetal Growth With a Bayesian Model Including Multiple Exposure Sources: The PELAGIE Mother-Child Cohort. *American Journal of Epidemiology*, **175**, 1182-1190.
- Weschler CJ and Nazaroff WW (2012) SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air*, **22**, 356-377.
- Weschler CJ and Nazaroff WW (2010) SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment*, **44**, 3609-3620.
- Weschler CJ, Salthammer T, Fromme H. (2008) Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment*, **42**, 1449-1460.
- Xu Y and Little JC (2005) Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles. *Environ Sci Technol*, **40**, 456-461.

ECOS-PER: SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR AND SETTLED DUST IN 30 FRENCH DWELLINGS

Blanchard O.^{1,2}, Glorennec P.^{1,2}, Mercier F.^{1,2,3}, Bonvallet N.^{1,2}, Chevrier C.², Ramalho O.⁴, Mandin C.^{1,3,4}, Le Bot B.^{1,2,3}

¹INSERM-U1085, IRSET-Research Institute for Environmental and Occupational Health, France

²EHESP-School of Public Health, Rennes, Sorbonne Paris Cité, France

³LERES-Environment and health research laboratory, technologic platform of IRSET and EHESP, France.

⁴Université Paris Est, CSTB - Scientific and Technical Centre for Building, 77447, Marne la Vallée, France.

Email: Olivier.blanchard@ehesp.fr

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) are ubiquitous contaminants in the indoor environments, emanating from different sources and partitioning among several compartments, including the gas phase, airborne particles and settled dust. The aim of this study was to measure concentrations in indoor air and settled dust in French dwellings for a wide range of SVOCs. The target compounds were phthalates, polybrominated diphenyl ethers, bisphenols, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, synthetic musks and pesticides.

30 dwellings were investigated in Brittany, France, between December 2010 and April 2011. Airborne particles and gas phase were sampled using a URG personal sampler (University Research Glassware, Chapel Hill, NC) with a size-selective impactor inlet that had an average particle size cut point of 10µm. Dust samples were collected using a commercial vacuum cleaner, modified to collect dust in a Whatman cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender. Dust was sieved to <100µm before extraction. Dust and air samples (only PUF) were extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane. Dust and air extracts (PUF) were analysed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). Airborne particles collected on quartz fiber filters were analysed by thermal desorption coupled with gas chromatography / mass spectrometry (TD-GC/MS).

A total of 40 out of 57 target compounds were detected in settled dust and 34 compounds in gas phase and airborne particles. Phthalates were the most abundant compounds in all three compartments. In dust, diethyl hexyl phthalate (DEHP) and di-iso-nonyl phthalate (DiNP) were present at the highest concentrations, respectively 289 and 130 µg/g (median values). In air, di-iso-butyl phthalate (DiBP) and diethyl phthalate (DEP) were detected at the highest concentrations, respectively 377 and 157 ng/m³ (median values in gas phase + airborne

particles). These two compounds were more abundant in the gas phase. Significant concentrations of bisphenol-A (BPA) and synthetics musks in settled dust and indoor air were also observed. The median concentrations of BPA were 4.7 µg/g in dust and 0.64 ng/m³ in airborne particles. Concentrations in the 3 compartments showed that partitioning of SVOCs mostly depends on their volatility.

The originality of this study was to take into account the concentrations of SVOCs simultaneously in three separate compartments: gas phase, airborne particles and settled dust. These data will be used to test a partitioning model of SVOCs between these three indoor compartments, within the ECOS project.

Acknowledgement: This research was funded by the French Agency for Food, environmental and Occupational Health and Safety (Anses).

12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, June 5-10, 2011, Austin, Texas.

Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples: what about the storage conditions?

Olivier Blanchard^{1,*}, Fabien Mercier¹, Barbara Le Bot¹, Olivier Ramalho², Corinne Mandin² and Philippe Glorennec¹

¹EHESP-School of Public Health/IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

²University Paris Est\Technical building center (CSTB), Marne la Vallée, France

* Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: Indoor environment, settled dust, house dust, Standard reference material,

1 Introduction

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical substances used in consumer products and building materials. Many studies in households have reported concentrations of phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), alkylphenols, polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides and musk compounds in dust samples (Rudel et al, 2003; Fromme et al, 2004; Allen et al, 2008; Batterman et al, 2009).

Household vacuum cleaner and wipe sampling methods are often used to collect settled dust in residential environments. Prior to SVOC chemical analysis, dust samples generally are stored in a freezer. However the influence of storage conditions between sampling and analysis seems not to have been studied so far for these compounds which display a great variability in volatility. In addition, chemical and biological degradation, and photodegradation can also contribute to the removal of SVOCs and producing secondary products (Weschler and Nazaroff, 2008).

This study aimed at providing information on the influence of storage conditions of dust samples on SVOC concentrations between sampling and analysis.

2 Materials/Methods

A composite dust sample was prepared for this study, stored in different conditions and analyzed at different durations for testing SVOC conservation.

Composite Dust Preparation

The indoor dust Standard Reference Material (SRM) is prepared by the National Institute of Standards and Technology (NIST). SRM 2585 is certified for various organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides, PBDEs and PCBs. Stapleton et al (2006) have found PBDE concentrations in SRM 2585 similar to median concentrations reported in house dust from United States homes. The SRM 2585 is sterilized

by gamma irradiation to limit biological degradation. Usually, dust samples collected in residential environments to characterize SVOC exposures are not sterilized before their storage. Consequently, in order to evaluate real storage conditions, a composite dust was prepared from SRM 2585 enriched with house dust sampled from a vacuum cleaner in French dwellings. The composite dust was sieved passing through a 100 µm screen. The composite dust was successfully tested for homogeneity through SVOC analyses on fifteen replicates selected by stratified random sampling.

Experimental Storage Conditions

Aliquots of the composite dust were stored in various conditions of luminosity, temperature and packaging. Aliquots (4 g) were placed in a polyethylene zip bag and stored away from direct sunlight at different temperatures: 5°C, 20°C and 35°C respectively. An aliquot was prepared with the same process at 20°C but exposed to daylight. SVOC analyses were conducted at different durations (0, 7, 15, 60 and 180 days). Furthermore, an aliquot of the composite dust was stored in an amber-glass vial and placed in the freezer at -18°C. For this test, SVOC analyses were conducted at 0, 30, 90, 180 and 365 days.

In addition, wipe dust samples were prepared by deposition of the composite dust on different wipes. Wipe dust samples were placed in amber-glass vials and stored at 5°C, 20°C and 35°C respectively. SVOC analyses were conducted at different durations (0, 1, 3, 7 and 15 days).

Three replicates (composite dust and wipe dust sample) for each storage duration were used for SVOC measurements.

Chemical Analysis

Extraction method: subsamples of 200 mg of aliquot were weighed out and extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane. Wipe dust samples were extracted by sonication with dichloromethane.

Analytical method: extracts (after a clean-up step) were analyzed by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) (Mercier et al, 2010). Samples were analyzed for: BDE 85, 99, 100, PCB 52, 101, 118, 138, 153, 180, butylbenzylphthalate (BBP), di-n-butylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diethylphthalate (DEP), diisobutylphthalate (DiBP), diisononylphthalate (DiNP), dimethylphthalate (DMP), 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, alpha-HCH, gamma-HCH, cis-chlordane, trans-chlordane, aldrin, diazinon, dieldrin, heptachlor, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, permethrin, tetramethrin, tributylphosphate, tonalide (AHTN), galaxolide (HHCB), anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)pyrene.

Quality control: blank and SRM 2585 were extracted every nine samples. Prior to extraction, internal standards were added in each sample.

3 Results

SVOCs analyses have shown, for all compounds, no influence of storage durations, at least up to 180 days, for the composite dust stored in an amber-glass vial at -18°C. At 5°C, 20°C and 35°C, a variation of concentrations was observed after two months for some compounds.

SVOC measurements at different storage durations will be displayed in further detail for each storage condition.

4 Conclusions

Preliminary results reveal the storage in an amber-glass vial at -18°C do not affect on levels at least up to the 180 days. More information will follow.

The results of the ongoing study could be used to establish a storage protocol for dust collection in indoor environments and dedicated to SVOC measurements.

In addition, this study is intended to assess validity of storage conditions of dust samples collected in a previous French nationwide survey.

5 Acknowledgements

This research was funded by ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Primequal2/Predit, grant 0962C0070).

6 References

Allen JG., McClean MD., Stapleton HM., Webster TF. 2008. Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environ International* 34:1085-1091.

Batterman SA., Chernyak S., Jia C., Godwin C., Charles S. 2009. Concentrations and emissions of polybrominated diphenyl ethers from U.S houses and garages. *Environ Sci Technol* 43:2693-2700.

Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., Rüden H. 2004. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14:188-195.

Mercier F., Glorennec P., Thomas O., Le Bot B. New development in GC/MS/MS for the analysis of semi-volatile organic compounds in settled house dust. 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Italy, May 30 - June 4. 2010.

Rudel RA., Camann D., Spengler JD., Korn LF., 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.

Stapleton HM., Harner T., Shoeib M., Keller JM., Schantz MM., Leigh SD., Wise SA. 2006. Determination of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust standard reference materials. *Anal Bioanal Chem* 384:791-800.

Weschler CJ., Nazaroff WW. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:9018-9040.

Cumulative indoor exposure to SVOCs in France (ECOS Project): measurements of endocrine disruptors in 30 French dwellings -Ecos'Per study

BLANCHARD O.^{1,2,*}, GLORENNEC P.^{1,2}, MERCIER F.^{1,2}, BONVALLOT N.^{1,2}, CHEVRIER C.², RAMALHO O.³, MANDIN C.^{3,2}, LE BOT B.^{1,2}

¹ EHESP Rennes, Sorbonne Paris Cité, France.

² INSERM, UMR 1085, IRSET Institut de Recherche sur la santé, l'environnement et le travail, Rennes, France.

³ University of Paris-Est, Scientific and Technical building center (CSTB), Marne la Vallée, France.

* Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

CONTEXT & AIMS OF THE WORK

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical substances used in many consumer products including pesticides, plasticizers, flame retardants... SVOCs are ubiquitous in indoor environments, emanating from their original sources and partitioning among several compartments, including the gas phase, airborne particles and settled dust. Human exposure assessment requires that we measure the contamination in all these compartments (Mercier et al., Environmental Science and Technology, 2011).

The aim of this study was to describe concentrations in indoor air and settled dust in French dwellings for a wide range of SVOCs suspected to be endocrine disruptors. Compounds were selected and ranked on the basis of toxicity and contamination (Bonvallot et al., Indoor Air 2010). 36 potential endocrine disruptor compounds were selected for this study: 8 phthalates, 6 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), 3 bisphenols, 11 polychlorinated biphenyls (PCBs), and 8 pesticides.

MATERIAL & METHOD

Dwellings Selection: 30 dwellings were chosen within the PELAGIE mother-child cohort, Brittany, France. Measurements were coupled with a detailed questionnaire of the characteristics of the dwellings including potential emission sources of the targeted compounds and airing habits.

Indoor air samples were collected during one week (7 days) in the living room. Airborne particles and gas phase were collected with a URG personal sampler (Fig. 1) (University Research Glassware, Chapel Hill, NC). URG samplers were used with a size-selective impactor inlet with an average particle-size cut-point of 10 µm. Airborne particles were collected on a 25-mm quartz filter (Whatman QMA) and gaseous pollutants trapped on a polyurethane foam plug (PUF) encased in a glass holder. URG was connected to a sampling pump (Gilian model GilAir-5) operating at a constant flow rate of 2 L/min.

Dust samples were collected using a commercial vacuum cleaner, modified to collect dust in a cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender (Fig.2). The crevice tool was covered with an aluminum foil in order to avoid contact between dust and plastic parts. Dust was sampled on the floor of the living room after the sampling air. Before extraction, dust was sieved to < 100 µm and weighed.

Extraction method: dust and air samples (PUF) were extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane.

Analytical methods: dust extracts (after the clean-up step) and air extracts (PUF) were analyzed by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS). Airborne particles collected on quartz filters were analyzed by thermo-desorption coupled with chromatography (TD/GC/MS) (Mercier et al., Journal of Chromatography, 2012).



Fig.1: URG personal sampler



Fig.2: vacuum dust sampler

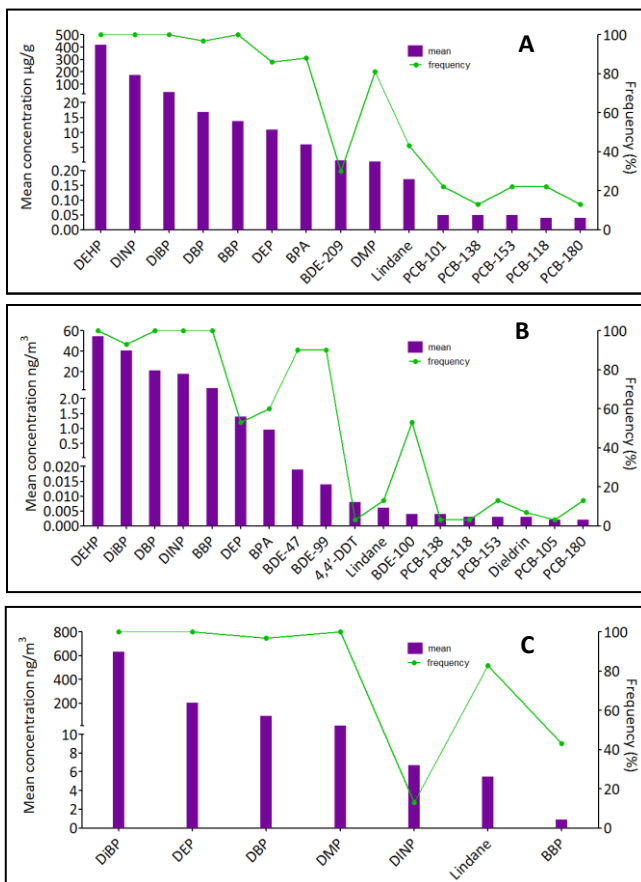


Fig.3: SVOC frequency of quantification and concentrations in dust (A), PM₁₀ (B) and gas phase (C).

RESULTS

The dwelling sample was composed of 27 houses and 3 apartments located in urban or suburban (n = 12) and in rural area (n = 18). Half of the dwellings were built before 1990.

In dust: 24 compounds were detected. The highest concentrations were measured for phthalates > BPA > BDE 209 > lindane > PCBs. Four phthalates were detected in 100% of dwellings. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DiNP) were present at the highest concentrations with a median concentration of 289 and 131 µg/g, respectively. Bisphenol A (BPA) was detected in 88% of dwellings with a median concentration of 4.7 µg/g and a highest concentration of 20.0 µg/g. For PBDEs, PCBs and pesticides, median concentrations were lower than the limit of quantification (LQ).

In gas phase: 21 compounds were detected. Phthalates were most abundant. Diisobutyl phthalate (DiBP), diethyl phthalate (DEP), dimethyl phthalate (DMP) were detected in 100% and dibutyl phthalate (DBP) in 97% of the samples. DiBP, DEP and DBP median concentrations were 326, 156 and 83 ng/m³, respectively. Lindane was detected in 83% of samples with a median concentration of 1.2 ng/m³. PBDEs and PCBs median concentrations were lower than LQ.

In airborne particles: 24 compounds were detected. DEHP, DBP, DiNP and benzylbutyl phthalate (BBP) were detected in 100%, DiBP in 93% and BDEs-47 and 99 in 90% of samples. The highest median concentrations were measured for DEHP, DiBP, DBP and DiNP with 41.5, 30.2, 16.9 and 15.7 ng/m³, respectively. BPA was detected in 60% of samples with a median concentration of 0.64 ng/m³. PCBs and pesticides median concentrations were lower than LQ.

CONCLUSIONS

Potential endocrine disrupting chemicals have been detected in French dwellings. Compounds were detected in settled dust, gas phase and airborne particles. Phthalates were detected at the highest concentrations in both air and dust. This is the first study focusing on these compounds in French dwellings with separate assessment of the gas phase, airborne particles and settled dust. The results of this study will be used to test a partitioning model of SVOCs between the three compartments, within the ECOS project (see Glorennec et al. PNRPE 2012).

Funding: this research was funded by Anses (French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety).

Annexe 2 : Valorisation associée au projet

Articles

Mercier F., Glorennec P., **Blanchard O.**, Le Bot B. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography / mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2012; 1254:107-14.

RAFFY G., MERCIER F., **BLANCHARD O.**, DERBEZ M., DASSONVILLE C., BONVALLOT N., GLORENNEC P., LE BOT B. Semi-Volatile Organic Compounds in the air and dust of 30 French schools. *Soumis à Environmental Science & Technology*.

MANDIN C., GLORENNEC P., RAMALHO O., **BLANCHARD O.**, BONVALLOT N., MERCIER F., Le BOT B. Review article. Semi-volatile organic compounds: key-issues regarding indoor exposure. *En préparation*.

Communications orales

Congrès internationaux

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallot N., Le Bot B. Cumulative Indoor Exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: progression of the ECOS project. conference, Hong-Kong, 2014

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallot N., Le Bot B. Cumulative Indoor Exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: progression of the ECOS project. Airmon Conference, Marseille, 2014.

Le Bot B., Warembourg C., Mercier F., Gilles E., Raffy G., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Chevrier C., Glorennec P. Neurotoxic Semi Volatile Organic Compounds (SVOCs) in house settled dust: contamination and determinants. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Mandin C., Mercier F., Lucas J-P., Ramalho O., Gilles E., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Glorennec P., Le Bot B. ECOS-PM: A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Raffy G., Mercier F., **Blanchard O.**, Derbez M., Dassonville C., Bonvallet N., Glorennec P., Le Bot B. Semi-Volatile Organic Compounds in the air and dust of 30 French schools. Airmon conference, Marseille, 2014.

Mandin C., Mercier F., Lucas J-P., Olivier Ramalho., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Gaëlle Raffy., Erwann Gilles., Glorennec P., Le Bot B. Semi-volatile organic compounds in home settled dust: a nationwide survey in France. Conference of the International Society of Environmental Epidemiology (ISEE), the International Society of Exposure Science (ISES), and the International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ), Basel, Switzerland, 2013. Environ Health Perspect; <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.ehbase13>

Glorennec P., Mercier F., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Ramalho O., Mandin C., et al. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Mercier F., Raffy G., Derbez M., Glorennec P., **Blanchard O.**, Bonvallet N., et al. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: Contamination levels in thirty French schools. Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Congrès nationaux

Mandin C., Fabien Mercier., Jean-Paul Lucas., Olivier Ramalho., **Olivier Blanchard.**, Nathalie Bonvallet., Gaëlle Raffy., Erwann Gilles., Philippe Glorennec., Barbara Le Bot. Multiple exposure to SVOCs: a nationwide survey in home settled dust in France. 4e Congrès national Santé Environnement. Cancer et Environnement 28-29 Nov. 2013 Lyon, France.

Le Bot B., Mercier F., **Blanchard O.**, Glorennec P. Projet ECOS-Habitat : Développement métrologique pour la recherche de composés organiques semi-volatils (COSVs) en environnement intérieur (gaz, particules en suspension et poussières déposées). Journées techniques RSEIN / OQAI « les particules dans l'air intérieur », 2010, Lille, France.

Glorennec P., Mercier F., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. Projet ECOS-Habitat : Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risques pour le développement de l'enfant. Journées techniques RSEIN / OQAI « les particules dans l'air intérieur », 2010, Lille, France.

Communications affichées

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallet N., Le Bot B. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds

(SVOCs) in France: the ECOS project. Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disrupters. International Conference PNRPE, Paris, 2012.

Le Bot B., Mercier F., Raffy G., Derbez M., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Glorennec P. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: Contamination levels in thirty French Schools - Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disrupters. International Conference PNRPE, Paris, 2012.

VU :

Le Directeur de Thèse
GLORENNEC Philippe

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINÉAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,

(Nom et Prénom)

4.1 Introduction

Comme décrit au chapitre 1.3, les COSVs présents en phase gazeuse ont la propriété de se s'adsorber et/ou s'absorber sur les différentes surfaces intérieures, incluant les particules en suspension, les poussières sédimentées et les occupants. En conséquence, l'exposition aux COSVs dans l'environnement intérieur peut se produire par inhalation, par ingestion de poussières déposées au sol mais également par contact cutané (air et poussières sédimentées). Ainsi, la connaissance de la distribution des COSVs est importante car elle détermine la façon dont est exposée la population générale dans ces environnements. Cette information est particulièrement requise pour estimer la dose inhalée et le dépôt des aérosols dans l'arbre respiratoire (Hinds 1999; Ott 2007). Par ailleurs, des travaux récents tendent à montrer que la voie cutanée, considérée jusqu'à ces dernières années comme mineure pour les expositions environnementales, pourrait représenter une part non négligeable pour certains composés, notamment ceux présents en phase gazeuse (Bekö et al. 2013; Weschler and Nazaroff 2012). Enfin, une meilleure connaissance de cette distribution peut également aider à développer de nouvelles approches en termes de méthodes d'échantillonnage, à proposer des recommandations en terme de stratégie de réduction des expositions et à mieux renseigner les modèles qui sont proposés pour estimer les concentrations de ces composés dans les différents compartiments.

Concernant ce dernier point, la distribution des COSVs entre la phase gazeuse et les particules a été particulièrement étudiée dans l'air ambiant (Junge, 1977; Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987; Finizio et al., 1997) mais dans une moindre mesure dans les environnements intérieurs. Toutefois, la nécessité de développer des modèles pour estimer l'exposition de la population générale dans ces environnements a été exprimée par plusieurs auteurs (Bradman and Whyatt 2005; Egeghy et al. 2012; Liroy et al. 2002; Wambaugh et al. 2013). En réponse, Weschler et Nazaroff ont été les premiers à proposer un modèle pour les COSVs, basé sur leurs propriétés physico-chimiques, et permettant de décrire leur comportement dans l'environnement intérieur (Weschler et al. 2008; Weschler and Nazaroff 2008; Weschler and Nazaroff 2010). Ce modèle d'équilibre est fondé sur le principe que la sorption de la phase gazeuse est le mécanisme dominant qui permet, pour un composé

donné, de relier les particules en suspension et les poussières sédimentées, et ainsi pouvoir prédire leurs concentrations. Weschler et Nazaroff ont ainsi testé ce modèle d'équilibre pour estimer la distribution d'un COSV entre la phase gazeuse et les poussières sédimentées en utilisant les données de concentrations mesurées dans différentes études (Weschler and Nazaroff 2010). Les résultats ont permis de montrer que le coefficient de partage octanol-air (K_{oa}) peut être un bon prédicteur de la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de la connaissance de sa concentration dans la phase gazeuse. Toutefois, ces travaux ont été réalisés à partir de mesures de concentrations des COSVs dans l'air intérieur ne dissociant pas la phase gazeuse de la phase particulaire. En effet, il existe très peu de données des COSVs dans les environnements intérieurs qui ont étudié les deux phases de manière distincte (Blanchard et al. 2014b). Les travaux de Weschler et Nazaroff sont donc basés sur une estimation de la fraction gazeuse à partir de la concentration totale des COSVs dans l'air intérieur.

Ce chapitre du manuscrit a pour objectif de tester le modèle d'équilibre décrit par Weschler et Nazaroff en utilisant les concentrations des COSVs mesurées dans la phase gazeuse, les particules en suspension et les poussières sédimentées au sein des 30 logements français (Blanchard et al. 2014b).

4.2 Résultats et discussion

Les résultats de cette étude ont été soumis pour publication dans la revue *Environmental Science & Technology* (Blanchard et al. 2014a).

La comparaison entre les phases gazeuse et particulaire des principaux COSVs quantifiés dans les 30 logements français est illustrée par la figure 10. Elle montre clairement des différences dans la répartition de ces composés, certains se trouvant préférentiellement en phase gazeuse comme le DEP, le phénanthrène, le γ -HCH, le galaxolide, le tonalide et le DMP, d'autres en phase particulaire comme le DEHP, le BPA, le DINP ou d'autres pouvant être présents à la fois dans la phase gazeuse et la phase particulaire comme le DiBP, le DBP, le BBP et le TBP. Comme indiqué sur la figure 10, la répartition des composés entre les deux

phases dépend clairement de leur volatilité (leur pression de vapeur saturante) ou inversement de leur K_{oa} , les deux paramètres étant corrélés (Cf. chapitre 1.3.2). Ainsi, lorsque le K_{oa} augmente, la fraction d'un composé dans la phase gazeuse a tendance à diminuer. Pour prendre l'exemple des phtalates, les composés les plus volatils dont le $\log K_{oa} < 10$, comme le DiBP, le DEP, le DBP et le DMP ont été détectés avec les concentrations les plus élevées dans la phase gazeuse. A l'inverse, les phtalates dont le $\log K_{oa} > 10$ comme le DEHP, le BBP et le DINP ont été détectés avec les concentrations les plus élevées dans les particules en suspension. Par ailleurs, le BPA ($\log K_{oa} = 13,1$), la perméthrine ($\log K_{oa} = 11,3$) et la cyperméthrine ($\log K_{oa} = 13,4$) ont été quantifiés préférentiellement dans la phase particulaire. Inversement, le galaxolide ($\log K_{oa} = 8,6$), le tonalide ($\log K_{oa} = 7,9$) et le phénanthrène ($\log K_{oa} = 7,51$) ont été détectés uniquement dans la phase gazeuse. Enfin, la plupart des pesticides et des HAPs, à l'exception du B[a]P ($\log K_{oa} = 10,5$), disposant d'un $\log K_{oa} < 10$ ont été détectés avec des concentrations plus élevées dans la phase gazeuse.

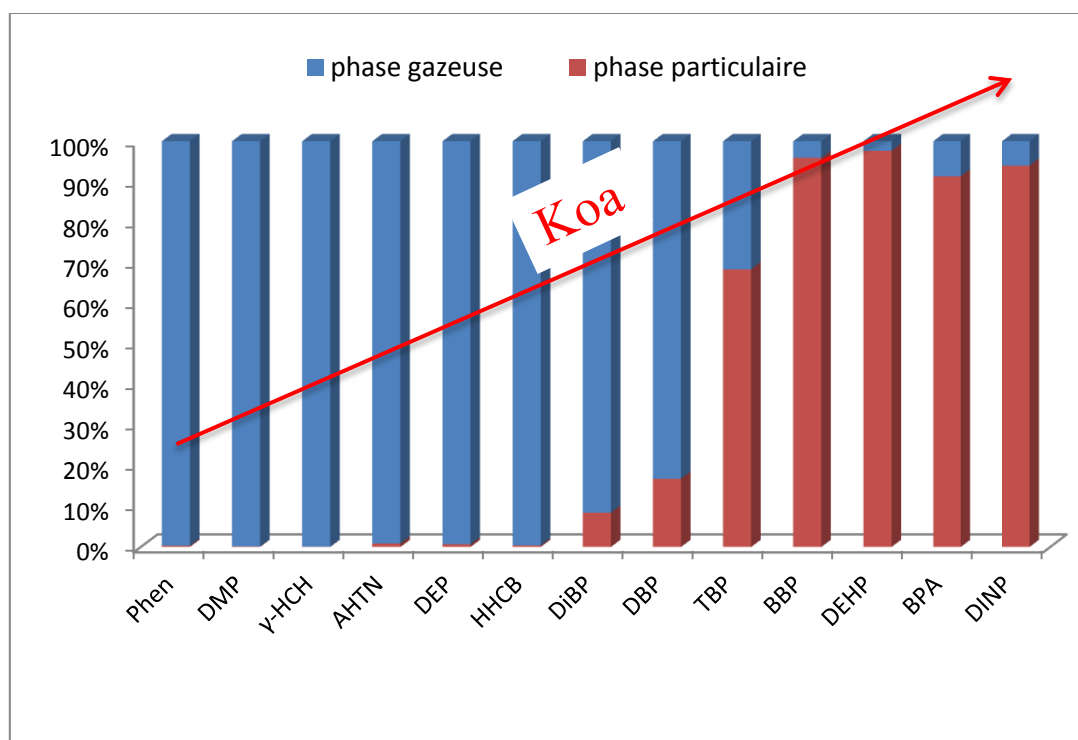


Figure 10 : Distribution des COSVs entre la phase gazeuse et la phase particulaire

Ces résultats confirment clairement le rôle du Koa dans la distribution des COSVs dans l'environnement intérieur. Les résultats suivants portent sur le modèle prédictif proposé par Weschler et Nazaroff à partir de nos données mesurées dans les 30 logements français.

De ce travail, il ressort que la concentration en phase gazeuse d'un composé donné peut être correctement estimée à partir de la concentration totale (Cg+F) de ce composé mesurée dans l'air intérieur. En particulier, une très bonne corrélation ($R^2 > 0.99$) est observée entre les concentrations estimées et celles mesurées dans les 30 logements français pour les composés avec un log Koa < 10, comme le DiBP, le DEP, le galaxolide et le phénanthrène. Pour les composés avec un log Koa > 10, la fraction gazeuse représente une part assez faible de la concentration totale (< 10%) (Schossler et al. 2011) et les concentrations estimées sont souvent en dessous des limites de détection de la méthode retenue dans le cadre nos travaux.

A l'inverse, l'estimation de la concentration d'un composé en phase gazeuse à partir de la seule mesure de la concentration dans les particules en suspension montre certaines limites, avec des concentrations qui sont surestimées d'un à plusieurs ordres de grandeur pour les composés les plus volatils (Log Koa < 10). Cette surestimation des concentrations dans la phase gazeuse peut s'expliquer, en partie, par une valeur erronée du coefficient de partage gaz/particules (Kp). En effet, le calcul des Kp (Equation 5) à partir des concentrations mesurées dans les 30 logements montre clairement, pour les composés présentant un log Koa < 10, une sous-estimation des Kp calculés (Equation 7) proposée par Weschler et Nazaroff et reliant Kp au Koa. L'écart entre les deux valeurs de Kp peut être expliqué par les différentes incertitudes qui entourent leurs calculs. Pour le Kp mesuré, différents artéfacts peuvent avoir une incidence sur la mesure des concentrations des COSVs dans les logements, comme le changement des conditions environnementales durant l'échantillonnage (humidité, température...), la collection incomplète de l'échantillon ou les interactions sur le filtre de collection (Naumova et al. 2003). Pour le Kp calculé à partir de l'équation 6, une sous-estimation du Koa à partir des modèles de calcul EPI suite ou SPARC a été rapportée par plusieurs auteurs (Schossler et al. 2011; Shoeib and Harner 2002b) et conduirait donc à sous-estimer la valeur du Kp.

La dernière partie de l'article est consacrée à la prédiction de la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de sa concentration mesurée dans la phase gazeuse. Nous avons donc appliqué le modèle proposé par Weschler et Nazaroff (Weschler and Nazaroff 2010) sur plusieurs COSVs ($n = 13$) mesurés dans les 30 logements français. Les ratios concentrations prédites / concentrations mesurées varient entre 0,1 et 7,8. A noter que les composés avec un $\log K_{oa} < 8,5$ présentent une concentration prédite dans les poussières sédimentées sous-estimée ; inversement, les composés avec un $\log K_{oa} > 8,5$ ont une concentration prédite surestimée par rapport aux concentrations mesurées. Toutefois, une très bonne corrélation ($R^2 = 0,94$) est observée entre les concentrations mesurées et les concentrations prédites, ceci est d'ailleurs comparable avec le résultat rapporté par Weschler et Nazaroff. En comparaison, Shoeib et al. (2005) ont également rapporté une sous-estimation des concentrations prédites (1 ordre de grandeur) pour deux composés le MeFOSE et l'EtFOSE, suggérant une nouvelle calibration de leur modèle basé sur les valeurs du K_{oa} ou une non-corrélation entre l'air et les poussières sédimentées pour les PFASs.

Au final, cette étude permet de conclure que le K_{oa} peut être un bon prédicteur de la concentration d'un COSV en phase gazeuse lorsque sa concentration totale dans l'air intérieur est connue. Quand seule la concentration dans la phase particulaire est renseignée, les résultats montrent une surestimation des concentrations pour les composés les plus volatils et donc le besoin de redéfinir les K_p associés. En outre, une meilleure prise en compte des incertitudes liées à certains des paramètres utilisés dans le modèle est fortement recommandée (Salthammer and Schripp 2014).

Cependant, comme suggéré par Weschler et Nazaroff, le modèle basé sur les valeurs du K_{oa} peut être utilisé pour estimer la concentration d'un composé donné dans les poussières sédimentées à partir de sa concentration dans l'air. Toutefois, cette information ne peut pas être utilisée pour prédire une concentration dans un environnement intérieur donné, mais peut être recommandée seulement pour estimer une concentration moyenne dans un ensemble de logements (Weschler et al. 2008).

Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments

Olivier BLANCHARD^{1,2*}, Olivier RAMALHO³, Fabien MERCIER^{1,2,4}, Barbara Le BOT^{1,2,4}, Corinne MANDIN^{1,2,4}, Philippe GLORENNEC^{1,2}

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

²INSERM U1085-IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

³University Paris-Est, Scientific and Technical Centre for Building (CSTB)/French Observatory of Indoor Air Quality, Marne-la-Vallée, France

⁴LERES-Environment and Health Research Laboratory Rennes, France

Address for manuscript correspondence:

Olivier BLANCHARD

EHESP School of Public Health – Environmental and Occupational Health, Avenue du Pr Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex, France

Tel- 332 99 022 531 Fax- 332 99 022 675

*Email for correspondence: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: gas-particle partitioning, octanol-air partition coefficient, indoor environment, semi-organic volatile compounds, settled dust

ABSTRACT

In the indoor environments, semivolatile organic compounds (SVOCs) have the ability to partition between gas phase and indoor surfaces, including airborne particles, settled dust and human surfaces. Knowledge of this distribution is important in assessing human exposure. Thus, simple model using octanol-air partition coefficient (K_{oa}) to estimate partitioning of an SVOC between gas phase and indoor surfaces was reported. In this study, we used measurements of selected SVOCs in settled dust, in the gas phase and in airborne particles, collected simultaneously in 30 French dwellings, to evaluate a simple equilibrium model. The results confirm that K_{oa} is a good predictor of gas phase concentration when the total airborne concentration is known, in particular for compounds with a $\log(K_{oa}) < 10$. However, the particle-gas partition coefficient (K_p) values calculated from SVOC concentrations measured in the gas and particle phases shows difference with the values estimated from theoretical model. The large uncertainties about parameters used in equilibrium model can explain these differences, thus, a better estimation of these parameters are strongly recommended.

Introduction

A large class of organic compounds classified as semi-volatile organic compounds (SVOCs), including phthalates, pesticides, bisphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and synthetic musks are found as the major classes of chemical compounds in indoor environments (Blanchard et al. 2014b; Mercier et al. 2011; Rudel and Perovich 2009). SVOCs have the ability to partition between gas phase and condensed phase and to redistribute from original sources to all indoor surfaces including airborne particles, settled dust and human surfaces (Weschler and Nazaroff 2008). Distribution of these compounds in indoor compartments contributes to human exposures via inhalation, ingestion (settled dust), and dermal absorption (Little et al. 2012; Weschler and Nazaroff 2012; Weschler and Nazaroff 2013). So knowledge of this distribution is important to identify the predominant sources and pathways and in assessing human exposure to SVOCs in indoor environments.

Equilibrium partitioning of an organic compounds between the gas phase and the surface of the airborne particles has been widely described in outdoor air (Finizio et al. 1997; Junge

1977;Pankow 1987;Yamasaki et al. 1982) but with a lesser extend in indoor environments. Weschler and Nazaroff have critically examined equilibrium partitioning of SVOCs among indoor environment compartments (e.g., air, airborne particles, dust, surface films) and have developed an equilibrium model based on the octanol-air partition coefficient, K_{oa} , to predict the partitioning of an SVOC among these compartments (Weschler et al. 2008;Weschler and Nazaroff 2008;Weschler and Nazaroff 2010). In the present study, we used measurements of selected SVOCs in settled dust, in the gas phase, and in airborne particles, collected simultaneously in 30 French dwellings, to evaluate the K_{oa} model suggested by these authors.

Experimental Section

Theory

In this section we recall the theoretical basis for SVOC partitioning between the airborne gas and particulate phases, and settled dust. We notably describe the formulae expressing the concentrations in these three phases.

The distribution of SVOCs between gas phase and airborne particles in the atmosphere is described by the thermodynamic particle-gas partition coefficient, K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) (Junge 1977;Pankow 1987;Yamasaki et al. 1982), for a given organic compound is defined as:

$$K_p = \frac{F/TSP}{C_g} = C_{particle}/C_g \quad (1)$$

Where F is the equilibrium particle phase concentration of the compound (ng m^{-3}), C_g is the equilibrium gas phase concentration of the compound (ng m^{-3}), and TSP is the concentration of total suspended particulate matter ($\mu\text{g m}^{-3}$). F/TSP is the mass fraction of a given organic compound associated with airborne particles (e.g., μg of compound per g of particles) and sometimes designated $C_{particle}$ ($\text{ng } \mu\text{g}^{-1}$), the concentration in the particle phase.

K_p can be estimated from the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} or the sub-cooled liquid vapor pressure (P_L), (Shoeib et al. 2004;Weschler and Nazaroff 2008) but with their current precision it is impossible to judge one parameter better than the other (Xiao and

Wania 2003). Finally, (Weschler and Nazaroff 2008) found it easier to use K_{oa} , which sidesteps the issue of sub-cooled liquid vapor pressures for compounds that are not liquids at room temperature. The fundamental relationship between K_p and the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} was reported by (Finizio et al. 1997) and (Cousins and Mackay 2001). (Weschler and Nazaroff 2010) have rearranged Eq. (1) by the following equation:

$$K_p = \frac{f_{om_part} \times K_{oa}}{\rho_{part}} \quad (2)$$

In Eq. (2), K_p represents the sorbed mass of SVOC on airborne particles per particles mass normalized by the gaseous mass concentration of the SVOC, f_{om_part} the volume fraction of organic matter associated with airborne particles and ρ_{part} the density of airborne particles.

Furthermore, SVOC concentrations in indoor air are typically measured as their total airborne concentration " $C_g + F$ "; that is the sum of its gas phase and particle phase concentrations. With $C_{particle}$ defined as F/TSP , Eq. (1) has been rearranged by (Weschler et al. 2008) to give Eq. (3):

$$C_{particle} = K_p (C_g + F) / (1 + K_p (TSP)) \quad (3)$$

Eq. (3) can be used to calculate $C_{particle}$ if K_p , " $C_g + F$ " and TSP are known. (Weschler et al. 2008) used this equation to investigate the relationship between measured phthalate concentrations in settled dust and calculated concentrations in airborne particles.

Moreover, the fraction of compound in the particle phase can be calculated by modifying Eq. (1) to yield Eq. (4):

$$F / (C_g + F) = (K_p \times TSP) / (K_p \times TSP + 1) \quad (4)$$

In another work, (Weschler and Nazaroff, 2010) have tested a simple equilibrium model for estimating the partitioning of SVOC between the gas phase and settled dust indoors. They have defined K_{dg} as the equilibrium coefficient that describes SVOC's partitioning between the gas phase and settled dust. For equilibrium conditions, the ratio, K_{dg} , of an SVOC's mass fraction in dust, C_{dust} (μg of dust-associated SVOC per g of dust), to its gaseous concentration, C_g , is expected to be directly proportional to the Koa (corresponding to mass of SVOC dissolved in octanol per volume of octanol normalized by the mass concentration of gaseous SVOC), and to the fraction of the dust that is organic matter, fom_{dust} (volume fraction of organic matter associated with settled dust); it is inversely proportional to the dust density, ρ_{dust} (mg m^{-3}):

$$K_{dg} = \frac{C_{dust}}{C_g} = \frac{fom_{dust} \times Koa}{\rho_{dust}} \quad (5)$$

Eq. (5) has been rearranged by (Weschler and Nazaroff, 2010) to calculate a predicted mass fraction of a given SVOC in dust:

$$C_{dust,pred} = \frac{fom_{dust} \times Koa \times C_g}{\rho_{dust}} \quad (6)$$

C_g , can be estimated using the relationship defined with Eq. (1):

$$C_g = \frac{F}{TSP \times K_p} \quad (7)$$

Or, in case in which the total airborne SVOC concentration " $C_g + F$ " had been measured, Eq. (7) can be rearranged to give Eq. (8) (Weschler and Nazaroff, 2010):

$$C_g = \frac{C_g + F}{1 + (TSP \times K_p)} \quad (8)$$

Data Analysis

A wide range of SVOCs were measured in settled dust, gas phase and airborne particles collected concurrently in 30 dwellings selected in Brittany, Western France (Blanchard et al. 2014b). For the present study, 13 SVOCs with median concentrations > limit of quantification (LoQ) in at least one of atmospheric indoor compartment (gas or particles) were studied: 7 phthalates (DMP, DEP, DiBP, DBP, BBP, DEHP, and DINP), 1 bisphenol (BPA), 2 synthetic musks (HHCb and AHTN), 1 pesticide (γ -HCH), 1 polycyclic aromatic hydrocarbon (phenanthrene), and 1 organophosphorus compound (tributyl phosphate). These compounds cover a large range of volatilities, with Log K_{oa} values ranging from 7.5 to 13.6 (table 2). Compounds with a median concentration < LoQ in one of atmospheric compartments were set to ½ LoQ to calculate the sum of gas and particle concentrations " $C_g + F$ ".

In this work, we used the K_{oa} reported by Weschler et al. (2010) for phenanthrene, DMP, DEP, DiBP, DBP, BBP, DEHP and BPA and the one reported by Weschler and Nazaroff (2008) for HHCb. For γ -HCH, we used the K_{oa} measured by Shoeib and Harner (2002) and for DiNP, AHTN and TBP we calculated the K_{oa} using EPI Suite 4.0 because values were not available for these compounds.

As recommended by (Weschler and Nazaroff 2010) we assumed that $f_{om_part} = 0.4$ from (Fromme et al. 2005), $\rho_{part} = 1 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ from (Turpin and Lim 2001), $f_{om_dust} = 0.2$ and $\rho_{dust} = 2.0 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ from (Hunt et al. 1992) and TSP = PM₁₀ sampled in the 30 dwellings = 20 $\mu\text{g m}^{-3}$.

The statistical analyses conducted in this study were performed using Microsoft Excel.

Results and Discussion

SVOC Comparison in Settled Dust and in gas/particle phases

In this section we compare SVOC concentrations in settled dust and in gas/particle phases measured in the 30 dwellings. First, this comparison is illustrated by the linear regression of the log of the median dust concentration, C_{dust} , against the log of the median airborne particle concentrations, F (Fig.1). The value of R² is 0.67. This result confirms the correlation (R² = 0.55) observed by (Weschler et al. 2008) between the dust concentrations for six

phthalate esters measured in 30 Berlin apartments and the concentration of particles, $C_{particle}$, calculated from Eq. (3). As mentioned by (Weschler et al. 2008), these results suggest that the sorption is the dominant mechanism responsible for the association of SVOCs with airborne particles and with settled dust. However, as illustrated by the Figure 2, which displays the linear regression of the log of the median dust concentration, C_{dust} , against the log of the median total airborne concentrations ($C_g + F$), specific correlation can be observed between compounds with a Log Koa > 10, such as BBP, DEHP, DINP, BPA, and other SVOCs with a log Koa < 10.

In addition, as summarized in the Table 1 we found a significant correlation (p value less than 0.05) for phenanthrene, HHCB, DiBP and DBP between gas phase (C_g) and settled dust concentrations and for BBP between measured airborne particle (F) and settled dust concentrations. (Bergh et al. 2011) have also investigated the partition of SVOCs between air ($C_g + F$) and settled dust concentrations in thirty indoor environments in Sweden. They found a good correlation for the TBP ($R^2 = 0.6$) but weak correlations ($R^2 = 0.2$) for DBP and BBP using a linear concentration model. In a relatively small sampling of homes in Norway (n=6) (Oie et al. 1997) have reported a significant correlation for DEHP and BBP, with a spearman correlation coefficient of 0.85 and 0.83, respectively. For PAHs, (Fromme et al. 2004a) showed a lack of correlation between household dust and air values measurements inside 123 residences in Germany. Furthermore, (Shoeib et al. 2005) observed in same homes that air and dust concentrations were already correlated for two perfluorinated sulfonamides (PFASs), N-methyl and N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (MeFOSE and EtFOSE). There was generally a good agreement with higher dust concentrations correlated to higher indoor air concentrations. The present study reinforces the conclusion suggested by (Weschler et al. 2008), that in a single indoor setting, a SVOC dust concentration cannot be used to reliably predict its airborne particle and gas phase concentrations. However, if settled dust concentration is measured in a large number of buildings, this information can be used to reliably predict its average airborne particle concentration in these buildings (Weschler et al. 2008).

SVOC partitioning between the gas phase and airborne particles and comparison of gas phase concentrations predicted and measured

In this part we described the partitioning of SVOCs between the gas/particles phases and we investigated the prediction of the gas phase from total airborne concentration " $C_g + F$ " and from particle phase concentration " F " using Koa model.

Distribution of SVOCs among the gas phase and airborne particles is summarized in Table 2. Some compounds are preferentially in the gas phase such as DiBP, DEP, DBP, HHCB, phenanthrene, AHTN and DMP, and others in airborne particles such as DEHP, BBP, BPA and DINP. Partitioning of compounds between the two phases depends mostly on their volatility. (Weschler and Nazaroff 2008) showed that the distribution of a SVOC in a room is partly governed by its Koa, which is strongly correlated with the vapor pressure (Xiao and Wania, 2003), and the molecular weight within homologous series. So, when Koa increases the fraction of SVOCs in the gas phase decreases. Table 2 confirms that, except for TBP, the most volatile compounds with $\log Koa < 10$ were presents preferentially in the gas phase and conversely, the less volatile compounds, with $\log Koa > 11$ were observed preferentially in airborne particles.

SVOC concentrations in gas phase measured in the 30 dwellings were compared with concentrations predicted from Eq. (7) and Eq. (8). The results are presented in Table 2. For SVOCs considered, C_g predicted with Eq. (8), from total airborne ($C_g + F$) concentrations measured, are consistent with C_g measured. Fig.3 illustrates the strong correlation ($R^2 > 0.99$) between C_g predicted and C_g measured for compounds with a $\log Koa < 10$, such as DiBP, DEP, HHCB, and phenanthrene. Conversely, C_g predicted with Eq. (7), from airborne particle (F) concentrations measured, are largely overestimated, with some ratios more than several orders of magnitude. Clearly, the results indicate a large uncertainty in estimations of gas phase concentrations for these compounds from Eq. (7) when only the airborne particle concentrations are known (and in some case, not known with much accuracy). Eq. (7) is deduced from the relationship defined with Eq. (1), and relating the distribution of SVOCs between gas phase and airborne particles phase by the particle-gas partition coefficient, K_p . In this work, K_p is estimated by Eq. (2) from the relationship reported between K_p and the octanol-air partitioning coefficient K_{oa} . From C_g and F measured in the 30 dwellings, we

calculated the values of K_p with Eq. (1), for five compounds quantified in gas phase and in airborne particles, and we compared with the values estimated from Eq. (2). Results are shown in Table 3 and illustrated by the Fig.4 which is a plot of log K_p values estimated and measured versus log K_{oa} values. K_p values calculated from C_g and F measured are consistent with K_p values estimated for BBP. An over-estimation of K_p calculated from C_g and F measured were observed for compounds with a log $K_{oa} < 10$, such as TBP with several order of magnitude and to a lesser extent for DEP, DiBP, phenanthrene and DBP. Accuracy of SVOC measurements can be biased by various artefacts related to changes in environmental conditions during sampling, such as temperature and relative humidity, incomplete collection of gas-phase compounds, bouncing of particles off the impactor, and compounds filter interaction (Naumova et al. 2003). For example, adsorption of gas-phase compounds to the filter surface can lead to over-estimation of particulate phase concentrations and under-estimation of the gas phase (Hart and Pankow 1994). This artefact, could explained the over-estimation of K_p values measured for compounds with a log $K_{oa} < 10$. However, for phenanthrene our K_p value is consistent with K_p value calculated by (Kaupp and McLachlan 1999) from urban air samples and with that reported by (Finizio et al. 1997) from measurements related by (Cotham and Bidleman 1995) in urban and rural sites. For TBP, the K_{oa} based model seems not applicable or the K_{oa} value calculated using EPI Suite 4.0 was underestimated. (Shoeib and Harner 2002b) compared K_{oa} values measured directly for 19 organochlorine pesticides to values calculated from knowledge of the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and Henry's law constant (H). Measured values were, in general, larger and for two compounds the difference between measured and calculated values was greater than two orders of magnitude. These differences are illustrative of the large variability in reported values for H and K_{ow} and associated uncertainty in calculated K_{oa} values. In another work, (Shoeib et al., 2004) have compared percentages of measured particulate PFASs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) with predicted values determined using models based on K_{oa} and P_L . Their results have shown that the particle-gas partitioning for PBDEs was well described by K_{oa} and P_L based models whereas for the PFASs, greatly underpredicting particulates percentages. They suggested that both K_{oa} and P_L based models developed for nonpolar hydrophobic chemicals are not applicable to the

PFASs in their current form due to solubility effects on surface interactions that are not accounted for by the models.

(Schossler et al. 2011) have estimated vapor pressure and K_{oa} for 37 phthalate and non-phthalate plasticizers using different algorithms. They have reported the difficulty to estimate physical parameters and, in some cases, the large deviations for K_{oa} and P_L between the results. (Weschler et al. 2008) have also reported some differences for the saturation vapor pressures calculated or measured from different data sources for six phthalate esters.

Salthammer and Schripp (2014), showed that equilibrium models is a useful tool to better understand the dynamics of pollutants in indoor environments, but their use requires a more precise estimation of the parameters used in these models.

Estimating SVOC concentrations in settled dust from gas phase concentrations

(Weschler and Nazaroff 2010) have tested a simple equilibrium model using Eq. (5) for estimating the partitioning of a SVOC between the gas phase and settled dust. They have used published data from nineteen studies that reported simultaneously measured mass fractions in dust and mass concentrations of airborne SVOCs in buildings. In a similar fashion, we have compared values for C_{dust} predicted from C_g with C_{dust} measured in the 30 French dwellings. For this comparison, similarly to (Weschler and Nazaroff 2010), we used the C_g predicted with Eq. (8) which showed it is well correlated with the C_g measured. Results are given in Table 4 and compared with results reported by (Weschler and Nazaroff 2010) for a part of compounds. In present study, the ratio C_{dust} predicted/ C_{dust} measured range between 0.1 and 7.8. Note that for compounds with a low K_{oa} , C_{dust} predicted was underestimated and conversely for compounds with a high K_{oa} , C_{dust} predicted was overestimated. This point is illustrated by the Fig.5 which shows predicted concentrations in dust, $\log(C_{dust, predicted})$, plotted against measured concentrations in dust, $\log(C_{dust, measured})$. We found a good correlation ($R^2 = 0.94$) with a slope close to unity (1.48) and an intercept of 0.23. Our results are consistent with those found by (Weschler and Nazaroff 2010), except for BPA where a factor twenty was observed between the two studies. In a same way, (Shoeib et al. 2005) have used a K_{oa} based model, the Karickhoff model, to

predict concentrations on dust from air concentration of PFASs. The predicted concentration on dust was compared to the measured dust concentration. They have shown, that their model greatly underpredicts (by about 1 order of magnitude) the extent to which MeFOS and EtFOSE are associated with particles. They suggested that either the K_{oa} based model needs to be recalibrated for PFASs or that K_{oa} is not a suitable correlation parameter for dust/particle to air partitioning of PFASs.

At a whole, we can conclude that K_{oa} is a good predictor of gas phase concentration when the total airborne concentration is used; however, gas phase concentrations predicted from particle phases were largely overestimated. Moreover, we confirmed that K_{oa} can be used to estimate SVOC concentration in settled dust from gas phase concentration as describe by (Weschler and Nazaroff 2010). However, as highlighted by Salthammer and Schripp (2014), the use of simple equilibrium models requires a more precise estimation of the parameters used in these models. Thus, experimental works to better estimate these parameters are strongly recommended in assessing exposure of SVOCs in indoor environments.

Acknowledgments

This research was supported by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety (ANSES, Grant 2010-CRD-12).

Literature Cited

1. Bergh, C., R. Torgrip, G. Emenius, and C. Östman. 2011. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust—a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21:67-76.
2. Blanchard, O., P. Glorennec, F. Mercier, N. Bonvallot, C. Chevrier, O. Ramalho, C. Mandin, and B. Le Bot. 2014. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environ. Sci. Technol.* 48:3959-3969.
3. Cotham, W. E., and T. F. Bidleman. 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 29:2782-2789.
4. Cousins, I. T., and D. Mackay. 2001. Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities. *Environ. Sci. Technol.* 35:643-647.

5. Finizio,A., D.Mackay, T.Bidleman, and T.Harner. 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31:2289-2296.
6. Fromme,H., T.Lahrz, A.Hainsch, A.Oddoy, M.Piloty, and H.Rüden. 2005. Elemental carbon and respirable particulate matter in the indoor air of apartments and nursery schools and ambient air in Berlin (Germany). *Indoor Air* 15:335-341.
7. Fromme,H., T.Lahrz, M.Piloty, H.Gebhardt, A.Oddoy, and H.Rüden. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment* 326:143-149.
8. Fromme,H., T.Lahrz, M.Piloty, H.Gebhart, A.Oddoy, and H.Rüden. 2004b. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14:188-195.
9. Gevao,B., A.N.Al-Ghadban, M.Bahloul, S.Uddin, and J.Zafar. 2013. Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure. *Indoor Air* 23:126-133.
10. Hart,K.M., andJ.F.Pankow. 1994. High-Volume Air Sampler for Particle and Gas Sampling.2.Use of Backup Filters To Correct for the Adsorption of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Front Filter. *Environ. Sci. Technol.* 28:655-661.
11. Hunt,A., D.L.Johnson, J.M.Watt, and I.Thornton. 1992. Characterizing the sources of particulate lead in house dust by automated scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* 26:1513-1523.
12. Junge,C. 1977. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. p. 7-26. *In* I.e.Suffet (ed.) Vol. Fate of pollutants in the air and water environments. J.Wiley, New York.
13. Kaupp,H., andM.S.McLachlan. 1999. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere* 38:3411-3421.
14. Little,J.C., C.J.Weschler, W.W.Nazaroff, Z.Liu, and E.A.Cohen Hubal. 2012. Rapid Methods to Estimate Potential Exposure to Semivolatile Organic Compounds in the Indoor Environment. *Environ. Sci. Technol.* 46:11171-11178.
15. Mercier,F., P.Glorennec, O.Thomas, and B.Le Bot. 2011. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. *Environ. Sci. Technol.* 45:6716-6727.
16. Morgan,M.K., L.S.Sheldon, C.W.Croghan, P.A.Jones, J.C.Chuang, and N.K.Wilson. 2007. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104:266-274.
17. Naumova,Y.Y., J.H.Offenberg, S.J.Eisenreich, Q.Meng, A.Polidori, B.J.Turpin, C.P.Weisel, M.T.Morandi, S.D.Colome, T.H.Stock, A.M.Winer, S.Alimokhtari, J.Kwon, S.Maberti, D.Shendell, J.Jones, and C.Farrar. 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic

hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37:703-719.

18. Oie,L., L.G.Hersoug, and J.O.Madsen. 1997. Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental health perspectives* 105:972.
19. Pankow,J.F. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21:2275-2283.
20. Rudel,R.A., andL.J.Perovich. 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 43:170-181.
21. Schossler,P., T.Schripp, T.Salthammer, and M.Bahadir. 2011. Beyond phthalates: Gas phase concentrations and modeled gas/particle distribution of modern plasticizers. *Science of The Total Environment* 409:4031-4038.
22. Shoeib,M., andT.Harner. 2002. Using measured octanol–air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:984-990.
23. Shoeib,M., T.Harner, M.Ikonomou, and K.Kannan. 2004. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ. Sci. Technol.* 38:1313-1320.
24. Shoeib,M., T.Harner, B.H.Wilford, K.C.Jones, and J.Zhu. 2005. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39:6599-6606.
25. Turpin,B.J., andH.J.Lim. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology* 35:602-610.
26. Weschler,C.J., andW.W.Nazaroff. 2012. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 22:356-377.
27. Weschler,C.J., andW.W.Nazaroff. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:9018-9040.
28. Weschler,C.J., andW.W.Nazaroff. 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment* 44:3609-3620.
29. Weschler,C.J., andW.W.Nazaroff. 2014. Dermal Uptake of Organic Vapors Commonly Found in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol.* 48:1230-1237.
30. Weschler,C.J., T.Salthammer, and H.Fromme. 2008. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:1449-1460.
31. Xiao,H., andF.Wania. 2003. Is vapor pressure or the octanol–air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? *Atmospheric Environment* 37:2867-2878.

32. Yamasaki,H., K.Kuwata, and H.Miyamoto. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16:189-194.

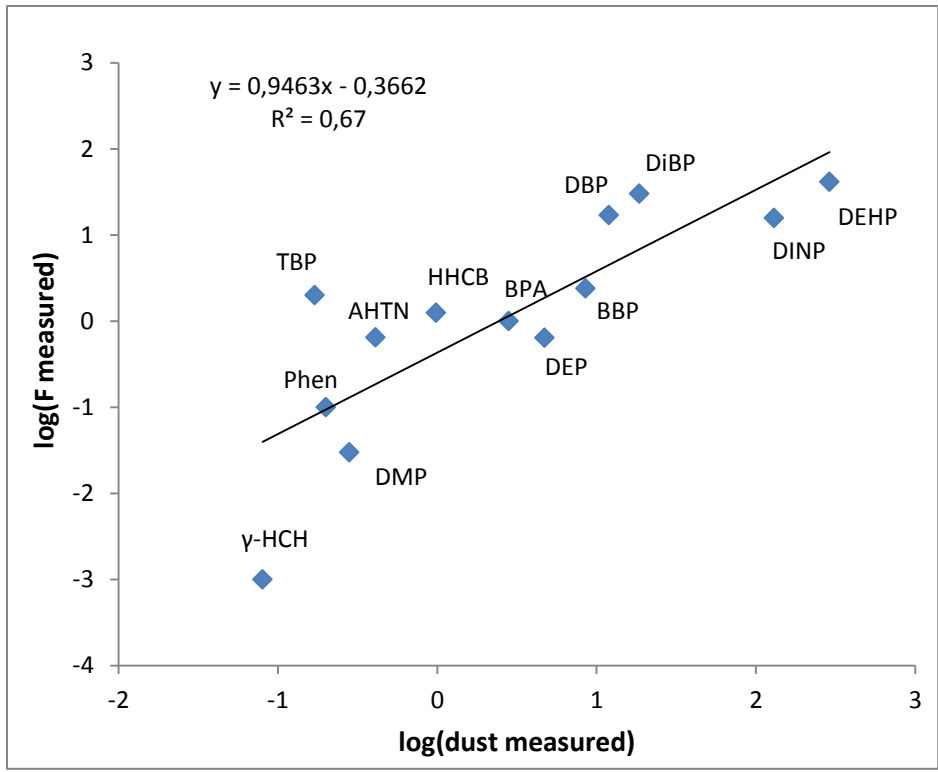


FIGURE 1. Linear regression of log (median Cdust measured) vs. log (median F measured) for several SVOCs in the 30 French dwellings

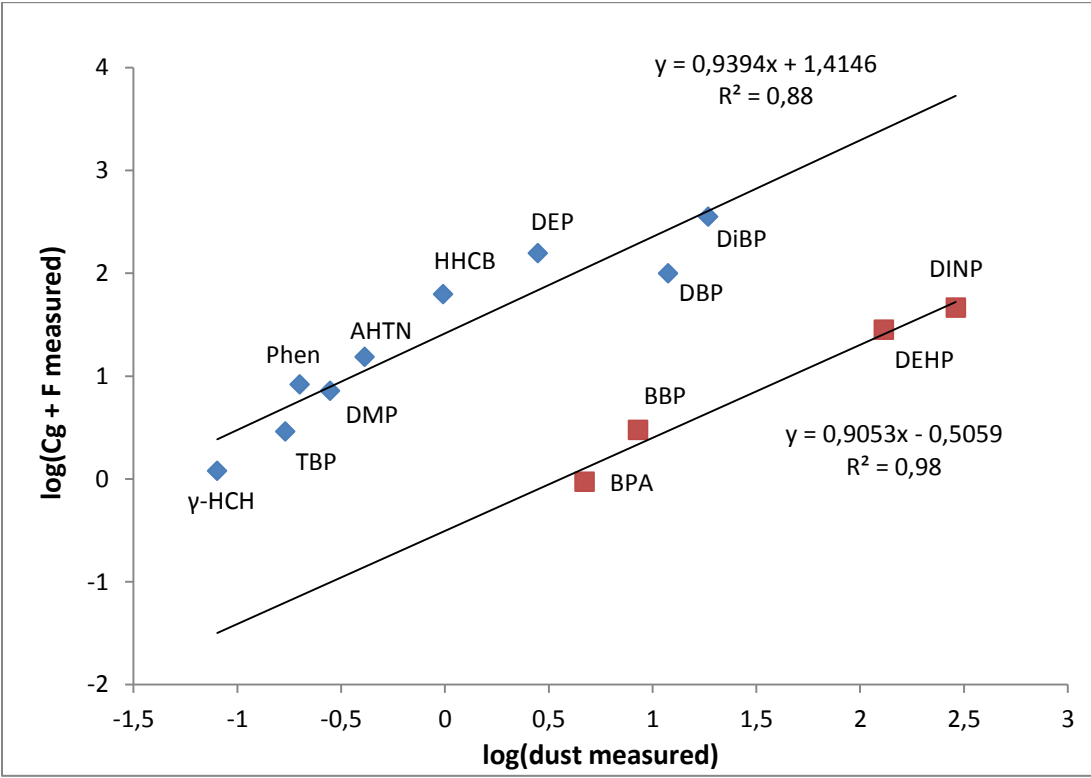


FIGURE 2. Linear regression of log (median C dust measured) vs. log (median Cg+F measured) for several SVOCs in the 30 French dwellings

TABLE 13. Spearman correlation coefficients between SVOC concentrations in settled dust and indoor air measured in 30 French dwellings

compounds	C _{dust} vs. F	C _{dust} vs. C _g	C _{dust} vs. (C _g + F)
Phenanthrene	0.25	0.46*	0.47*
DMP	-	0.10	0.10
γ-HCH	-	0.56	0.56
AHTN	-	0.35	0.35
DEP	-	0.08	0.08
TBP	0.21	-0.16	0.05
HHCB	-	0.52*	0.52*
DiBP	0.34	0.54*	0.55*
DBP	0.22	0.44*	0.56*
BBP	0.57*	0.14	0.56*
DEHP	0.14	0.29	0.16
BPA	-0.24	0.19	-0.02
DINP	0.31	-0.13	0.23

*(p < 0.05)

DEHP: di(2-ethylhexyl) phthalate. DBP: dibutyl phthalate. DINP: di-isononyl phthalate. DiBP: di-isobutyl phthalate. BBP: benzyl butyl phthalate. DMP: di-methyl phthalate. DEP: di-ethyl phthalate. BPA: bisphenol A. TBP: tributyl phosphate. Alpha-HCH: alpha-hexachlorocyclohexane. HHCB: galaxolide. AHTN: tonalide

TABLE 14. Median indoor air concentrations measured in 30 French dwellings and comparison between gas phase concentrations C_g measured and C_g predicted using Eq. (7) and Eq. (8)

compounds	log(Koa)	$C_g + F$ measured (ng m^{-3})	F measured (ng m^{-3})	C_g measured (ng m^{-3})	C_g predicted with Eq. (8) (ng m^{-3})	C_g predicted with Eq. (7) (ng m^{-3})
Phenanthrene	7.51	7.2	0.03	7.2	7.2	96.6
DMP	7.52	8.3	< 0.1	8.2	8.3	189
γ -HCH	7.85	1.2	< 0.002	1.2	1.2	1.8
AHTN	7.9	15.4	< 1.3	14.8	15.4	1023
DEP	8.21	157	1.0	156	157	802
TBP	8.23	2.9	2.0	0.9	3.1	1484
HHCB	8.6	62.8	< 2.5	61.5	62.6	393
DiBP	9.62	356	30.4	326	365	912
DBP	9.83	100	16.9	82.9	96.4	313
BBP	11.6	3.0	2.4	< 1.3	0.9	0.7
DEHP	12.9	46.5	41.5	< 10	0.7	0.7
BPA	13.1	0.94	0.64	< 0.6	0.02	0.01
DINP	13.59	28.2	15.7	< 25	0.1	0.1

TABLE 15. Comparison between the value of k_p calculated from Eq. (2) with Koa and the value calculated from Eq. (1) with F and Cg measured

compounds	log(Koa)	Kp calculated with Koa	Kp calculated with F and Cg
Phenanthrene	7.51	1.29E-05	1.74E-04
DMP	7.52	1.32E-05	
γ -HCH	7.85	2.83E-05	
AHTN	7.9	3.18E-05	
DEP	8.21	6.48E-05	3.33E-04
TBP	8.23	6.79E-05	1.09E-01
HHCB	8.6	1.59E-04	
DiBP	9.62	1.67E-03	4.66E-03
DBP	9.83	2.70E-03	1.02E-02
BBP	11.6	1.59E-01	1.81E-01
DEHP	12.9	3.18E+00	
BPA	13.1	5.04E+00	
DINP	13.59	1.56E+01	

TABLE 16. Comparison of median settled dust concentration C_{dust} measured and C_{dust} predicted using Eq. (6)

compounds	log(Koa)	Present study			(Weschler and Nazaroff 2010)		
		C_{dust} predicted ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{dust} measured ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ratio C_{dust} pred/meas	C_{dust} predicted ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{dust} measured ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ratio C_{dust} pred/meas
Phenanthrene	7.51	0.02	0.28	0.1	0.0091 ^a	0.021	0.4
DMP	7.52	0.03	0.20	0.1	1.3 ^b	1.5	0.9
γ -HCH	7.85	0.01	0.08	0.1	-	-	-
AHTN	7.9	0.12	0.41	0.3	-	-	-
DEP	8.21	2.5	2.8	0.9	10.9 ^b	6.1	1.8
TBP	8.23	0.05	0.17	0.3	-	-	-
HHCB	8.6	2.5	0.98	2.5	-	-	-
DiBP	9.62	144	18.5	7.8	232 ^b	38	6.1
DBP	9.83	64.0	11.9	5.4	690 ^b	47	15
BBP	11.6	28.5	8.5	3.4	180 ^b	29	6.2
DEHP	12.9	572	289	2.0	1575 ^b	703	2.2
BPA	13.1	11.6	4.7	2.5	11.4 ^c	0.28	40.7
DINP	13.59	351	130	2.7	-	-	-

^a (Gevao et al. 2013); 24 residences. Kuwait. ^b (Fromme et al. 2004b); 30 apartments in Berlin. Germany. ^c (Morgan et al. 2007a); 16 daycare facilities in Ohio. USA

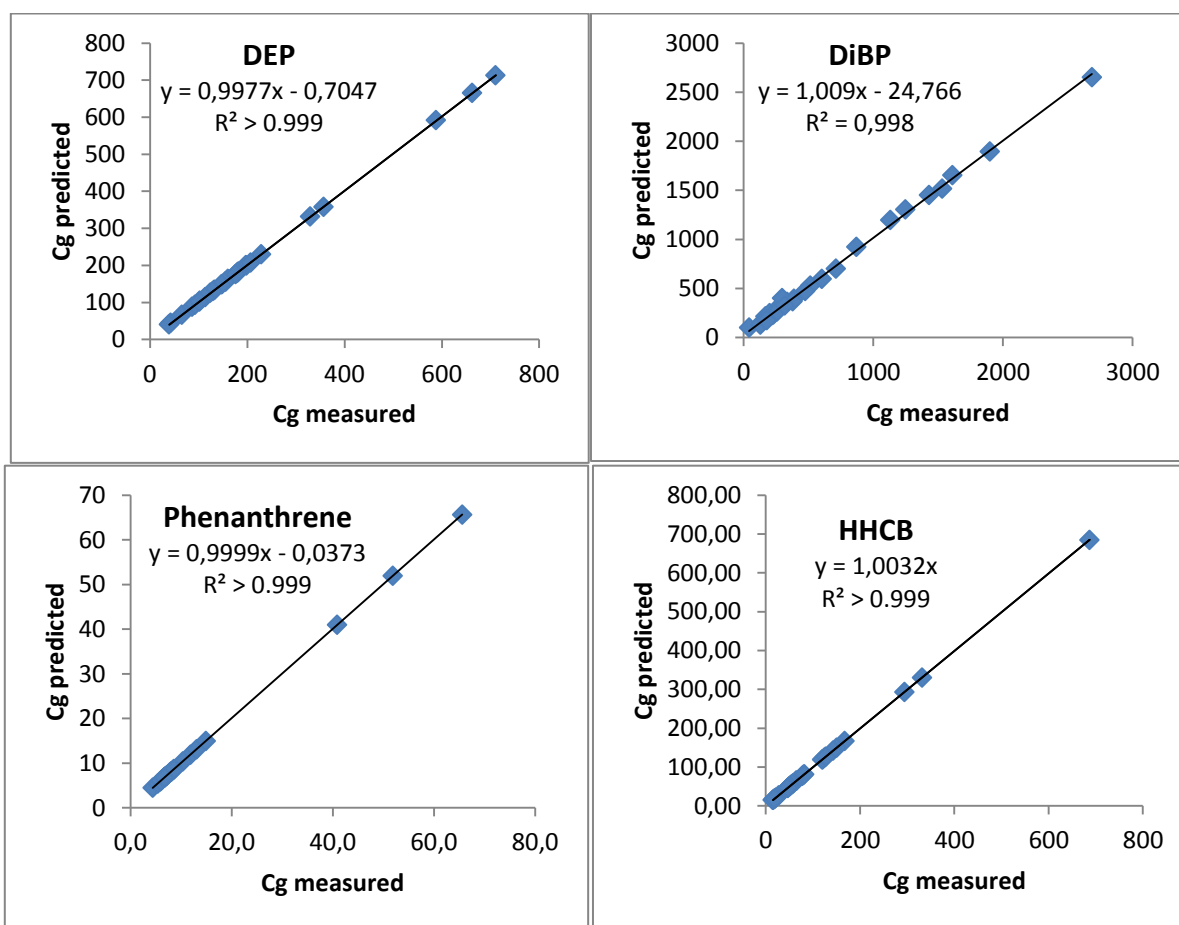


FIGURE 3. Comparison of Cg predicted from Eq. (7) and Cg measured in the 30 French dwellings

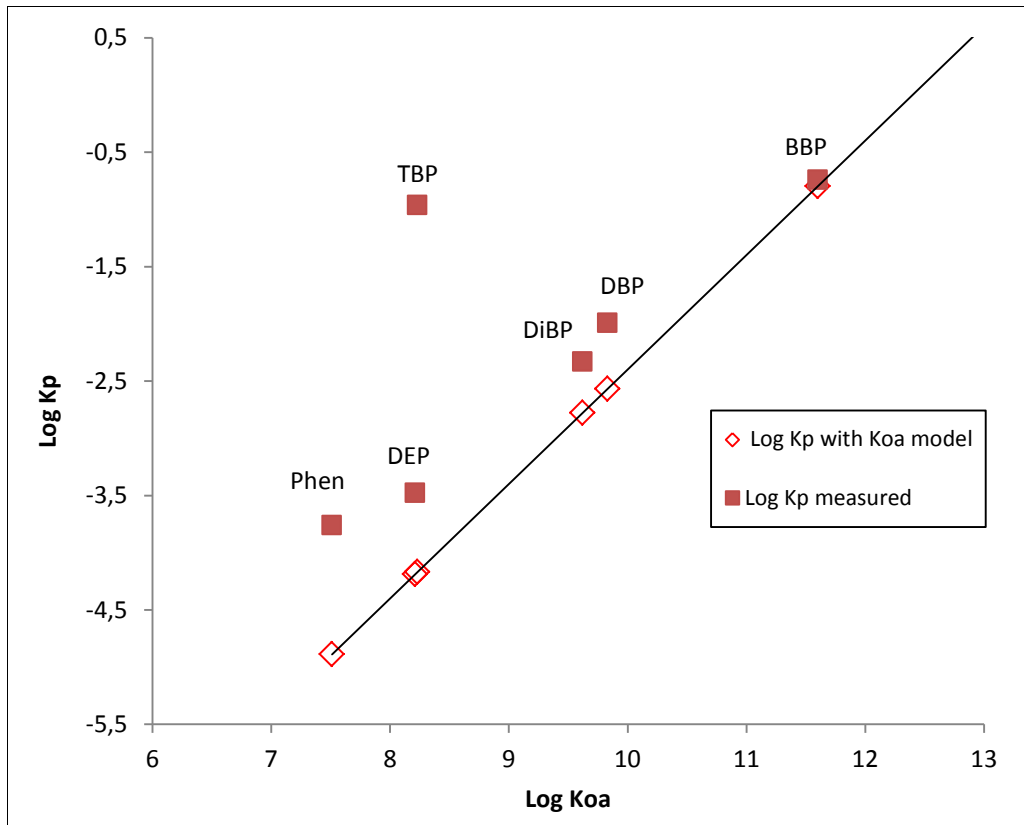


FIGURE 4. Plot of log Koa versus log Kp estimated and measured ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$)

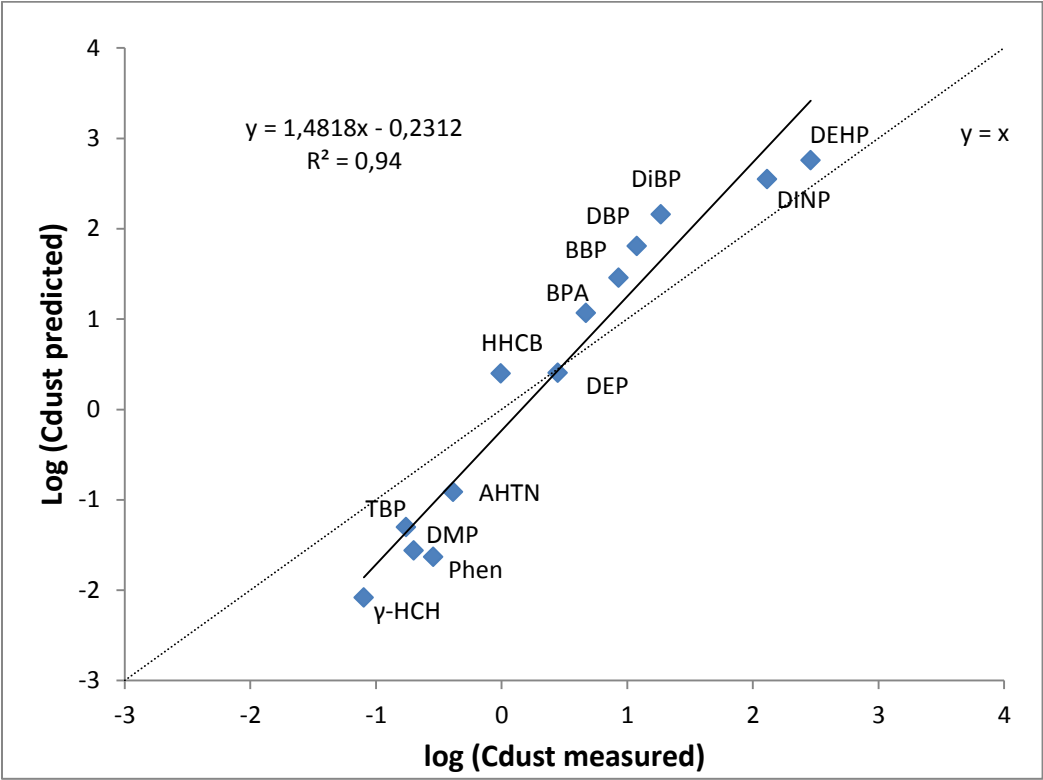


Figure 5: Plot of Log (Cdust measured) vs. Log (Cdust predicted) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Chapitre 5 : Discussion générale et perspectives

Comme décrit en introduction, les COSVs constituent une très large classe de composés organiques qui sont utilisés dans de très nombreux produits de construction, de décoration et de consommation courante. Du fait de ces nombreuses sources et de la volatilité de ces composés, les COSVs présentent une forte ubiquité dans les environnements intérieurs où ils sont quantifiés à la fois dans les poussières sédimentées et dans le compartiment atmosphérique. En outre, leur distribution dans l'environnement intérieur détermine notamment la manière dont sont exposées les personnes fréquentant ces lieux de vie.

Dans le même temps, les effets sur la santé d'une exposition aux COSVs sont de plus en plus amplement décrits. La perturbation endocrinienne, une issue de grossesse défavorable, un retard de développement, une fonction cognitive plus faible, l'autisme, l'hyperactivité, l'asthme et les allergies sont le plus souvent rapportés.

Ainsi, les expositions aux COSVs dans l'environnement intérieur font l'objet, depuis une dizaine d'années, d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique, tant pour l'identification d'effets sur la santé (Mitchell et al. 2007), que pour la réduction des risques identifiés (Wu et al. 2007) du fait :

- du temps passé à domicile, pouvant être particulièrement important pour certaines populations comme les nouveau-nés et les jeunes enfants (Zeghnoun and Dor 2010) ;
- de contaminations très probables provenant d'une multitude de sources à l'intérieur des logements, d'une ventilation parfois insuffisante et de la persistance de certains contaminants, du fait d'une longue demi-vie et/ou d'un réservoir d'émission important à l'inverse des composés volatils (Weschler and Nazaroff 2008). Cependant les niveaux de contamination demeurent méconnus en France ; seules de rares études ne concernant que quelques composés (Bouvier et al. 2006) et quelques logements sont disponibles ;
- d'exposition de populations sensibles : pendant la phase de développement in utero et postnatal (développement de l'embryon, des organes, croissance fœtale, développement des systèmes reproducteur, neurologique ou immunologique),

l'exposition de la mère, puis de l'enfant, à des faibles doses de substances toxiques pourrait être responsable d'effets sanitaires à long terme (Grandjean et al. 2008). Or, un grand nombre de perturbateurs endocriniens ont une action suspectée sur la synthèse ou le fonctionnement des hormones stéroïdiennes ou thyroïdiennes. Le rôle de ces hormones étant, entre autre, particulièrement important dans le développement de l'appareil reproducteur et du système neurologique, le fœtus (donc la femme enceinte) et le jeune enfant peuvent être considérés comme très vulnérables.

Le projet ECOS-Habitat a pour objectif d'apprécier l'importance du problème de santé publique posé par les COSVs dans l'habitat par une approche d'évaluation des risques, en prenant en compte le cumul des expositions selon les différentes voies d'absorption, puis en tenant compte de l'additivité ou de la potentialisation des effets pour les substances ayant un mécanisme d'action commun. Ainsi, pour les composés suspectés d'être des perturbateurs endocriniens, l'évaluation des risques tiendra compte du cumul d'expositions de différentes substances pour lesquelles un mode d'action commun aura été mis en évidence.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se rapportent à deux étapes clés du projet ECOS-Habitat :

- Étude de l'influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ;
- Élaboration d'un modèle de prédiction des COSVs entre les différents compartiments de l'environnement intérieur : phase gazeuse, phase particulaire et poussières sédimentées.

Plus spécifiquement, ces travaux visent à répondre aux questions suivantes : Quelle influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ? Quelle occurrence et quelle répartition des COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur ? Quel modèle d'équilibre pour la

prédiction des COSVs dans les différents compartiments ? Selon les COSVs, quelles phases considérer pour évaluer l'exposition de la population générale ?

Quelle influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les échantillons de poussières avant analyse ?

L'étude de l'influence des conditions de stockage sur la conservation des COSVs dans les poussières sédimentées est originale dans le sens où il existe peu de données sur cette question. Une revue des données bibliographiques a permis de montrer des pratiques très différentes selon les auteurs, notamment en ce qui concerne le choix de la température de conservation qui peut varier de -70°C à la température ambiante. En outre, le NIST préconise, pour son matériau de référence SRM 2585, un stockage dans un flacon en verre, à l'abri de la lumière et à une température idéale comprise entre 15 et 30°C et ceci malgré la certaine volatilité de ces composés.

Les essais réalisés dans le cadre de ces travaux ont permis de montrer que la température et la durée de stockage peuvent avoir une influence sur la dégradation de certains composés. A l'inverse, la lumière ou le type de conditionnement ne semble pas avoir d'impact sur la conservation des composés. Au final, les essais indiquent que la température de conservation optimale, dans les conditions expérimentales testées, est de -18°C. En effet, après 36 mois, la concentration des composés testés est restée stable.

Cependant, dans la pratique, en particulier lors d'études sur le terrain à très large échelle, les échantillons de poussières sédimentées ne peuvent pas toujours être conditionnés à la température optimale de -18°C. Les essais conduits ici ont permis de fixer des durées maximales selon la température de stockage et les composés visés. Cette information a été utilisée dans la suite du projet ECOS-Habitat pour sélectionner les prélèvements satisfaisants aux conditions n'ayant pas d'influence sur la dégradation des COSVs.

Ainsi, ce critère de sélection a été appliqué aux échantillons de poussières obtenus à partir des sacs aspirateurs collectés lors de la campagne nationale Plomb-Habitat (2008-2009) dans le cadre du projet ECOS-POUSS, mené en collaboration avec le CSTB et l'Ehesp. L'objectif de ce projet est de décrire la contamination des poussières déposées dans les logements

habités par les enfants de 6 mois à 6 ans en France métropolitaine. Parmi les 311 échantillons collectés, 145 ont été sélectionnés car stockés dans des conditions adéquates de conservation ou présentant suffisamment de poussières après tamisage (< 200mg) ou non exclus du fait d'un usage de l'aspirateur non exclusivement réservé au logement (cheminée, terrasse extérieure, barbecue, par exemple). Les 145 échantillons sélectionnés ont été analysés et les premiers résultats ont été présentés lors de la conférence Indoor Air 2014 (Mandin et al. 2014b).

Quelle occurrence et quelle répartition des COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur ?

Les concentrations de COSVs dans les environnements intérieurs ont été documentés par de nombreuses études (Hwang et al. 2008; Mercier et al. 2011; Rudel et al. 2003; Weschler and Nazaroff 2010; Xu and Zhang 2011). Cependant, à l'exception de très rares travaux, les concentrations de ces composés dans les logements français ne sont pas disponibles. Par ailleurs, la répartition de ces composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire n'a été que très rarement documentée.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de quantifier les concentrations de 57 composés dans 30 logements français mais également de renseigner ces concentrations simultanément dans les 3 compartiments de l'environnement intérieur (phases gazeuse/particulaire et poussières sédimentées). Il s'agit de la première étude française à s'intéresser à une gamme aussi large de COSVs dans l'environnement intérieur.

De ces travaux, il ressort une grande ubiquité des COSVs dans les logements étudiés. Ainsi, dans les échantillons de poussières sédimentées, 40 des 57 composés cibles ont été quantifiés. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées pour les phtalates, et dans une moindre mesure pour le bisphénol A, les muscs synthétiques, certains pesticides et HAPs. Un total de 34 composés cibles ont été quantifiés à la fois dans la phase gazeuse et les particules en suspension. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées encore une fois pour les phtalates et dans une moindre mesure pour le BPA, les muscs synthétiques et certains pesticides et HAPs. Par ailleurs, l'étude sur la répartition des composés entre les

phases gazeuse et particulaire a montré clairement des différences selon les composés. La distribution des composés entre les deux phases est en partie régie par leur pression de vapeur ou leur Koa. Ainsi, lorsque le Koa augmente, la fraction d'un COSV dans la phase gazeuse a tendance à diminuer.

Les résultats de cette étude confirment l'intérêt de mesurer ces composés dans les environnements intérieurs et particulièrement en France où peu de données sont disponibles. Les concentrations observées dans les 30 logements sont comparables à celles rapportées dans les études européennes, voire supérieures pour certains composés comme le DiBP dans l'air ou le BPA dans les poussières sédimentées.

Fort de ce constat et de la méthode développée pour la mesure des particules en suspension par thermodésorption, puis chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (TD/GC/MS) (Mercier et al. 2012) des analyses sur la fraction particulaire ont été menées sur un échantillon plus large. Ces travaux sont en lien avec le projet ECOS-PM, mené en collaboration avec le CSTB et l'Ehesp, et qui vise plus spécifiquement à déterminer les concentrations en COSVs dans la phase particulaire de l'air (fraction granulométrique PM₁₀) des logements français instrumentés lors de la campagne nationale logements de l'OQAI (Kirchner et al. 2007). Les particules PM₁₀ ont été prélevées dans le séjour de 300 logements, durant les périodes supposées d'occupation (de 17h à 8h en semaine, puis toute la journée le week-end). Les premiers résultats ont été également présentés lors de la conférence Indoor Air 2014 (Mandin et al. 2014c).

Enfin, l'étude dans les 30 logements a été réalisée dans le cadre d'une convention de recherche et de développement (CRD) entre l'ANSES, le CSTB et l'EHESP. Les résultats ont été également exploités dans le cadre des travaux du GT « Perturbateurs endocriniens et substances reprotoxiques de catégorie 3 » de l'ANSES. En outre, les mesures des bisphénols dans les différents médias (air et poussières sédimentées) ont été utilisées pour l'évaluation des risques liés au Bisphénol A pour la santé humaine et aux données toxicologiques et d'usage des bisphénols S, F, M, B, AP, AF, et BADGE (Anses, 2013).

Quel modèle d'équilibre pour la prédiction des COSVs dans les compartiments de l'environnement intérieur ?

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis également de tester le modèle d'équilibre proposé par Weschler et Nazaroff. A travers leurs différents travaux, les auteurs ont exploré, de manière théorique, la répartition de plusieurs COSVs dans les différents compartiments de l'environnement intérieur (Weschler et al. 2008;Weschler and Nazaroff 2010).

Les mesures réalisées simultanément dans les 3 compartiments (phases gazeuse/particulaire et poussières sédimentées) au sein de 30 logements ont été utilisées pour tester le modèle fondé sur la valeur du Koa pour la détermination du coefficient de partage gaz/particules (K_p).

De ces travaux, il ressort que la concentration en phase gazeuse d'un composé donné peut être correctement estimée à partir de la concentration totale ($C_g + F$) de ce composé dans l'air intérieur. Le modèle est particulièrement bien adapté aux composés préférentiellement présents en phase gazeuse, avec un $\log Koa < 10$. Cependant, le modèle présente certaines limites lorsque l'estimation de la fraction gazeuse est réalisée uniquement à partir de la concentration de la phase particulaire. Les concentrations estimées sont dans ce cas surestimées d'un à plusieurs ordres de grandeur pour les composés les plus volatils ($\log Koa < 10$). Le calcul du K_p à partir de la mesure des concentrations des composés dans les phases gazeuse et particulaire montre un écart avec la valeur des K_p théoriques estimés à partir du Koa.

Dans le cadre du projet ECOS-Habitat, les K_p calculés à partir des concentrations mesurées dans les phases gazeuse et particulaire devront être privilégiés pour estimer les concentrations des COSVs dans la phase gazeuse à partir des concentrations mesurées dans les PM_{10} (projet ECOS-PM). Pour les composés ne disposant pas de K_p calculé en raison de leurs limites de quantification élevées dans la phase gazeuse ou particulaire, l'équation linéaire, entre le Koa et le K_p , obtenue à partir des 5 composés : BBP, DBP, DiBP, DEP et phénanthrène pourra être privilégiée. Des mesures complémentaires portant sur la

quantification de la phase gazeuse et particulaire avec des méthodes d'analyse proposant des limites de quantification plus basses pourront également être menées pour déterminer les valeurs de K_p des composés qui ont été retenus dans le cadre du projet ECOS-Habitat.

Concernant la prédiction de la concentration des COSVs dans les poussières sédimentées à partir de leur concentration dans la phase gazeuse, nos travaux ont montré un résultat relativement comparable aux observations rapportées par Weschler et Nazaroff (2010). Cependant, ces travaux indiquent clairement la nécessité d'améliorer la calibration du modèle. En effet, pour la plupart des composés, les données expérimentales fiables ne sont pas disponibles et les distributions gaz/particules calculées peuvent largement différer en raison de l'incertitude qui existe notamment dans les valeurs de K_{oa} . Cette incertitude est moins problématique pour les composés disposant d'une faible ($\text{Log } K_{oa} < 10$) ou forte ($\text{Log } K_{oa} > 13$) volatilité, mais pour les composés se trouvant dans la région intermédiaire ($10 < \text{Log } K_{oa} < 13$) un faible changement de la valeur du K_{oa} ou de la pression de vapeur saturante peut avoir un impact important sur le résultat (Salthammer and Schripp 2014; Schossler et al. 2011). Salthammer et Schripp (2014) ont clairement mis en évidence, par une étude de sensibilité, que l'incertitude des différents paramètres peut fortement influencer le calcul de la distribution des composés dans l'environnement intérieur. Ainsi, un faible changement de la pression de vapeur saturante, du K_{ow} , ou de la constante d'Henry, et donc du K_{oa} , peut conduire à des erreurs importantes dans la prédiction du K_p (Salthammer and Schripp 2014).

Toutefois, comme souligné par Weschler et al. (2008), le modèle basé sur la valeur K_{oa} peut être utilisé pour prédire une concentration moyenne des COSVs dans un ensemble de logements.

Selon les COSVs, quelles phases considérer pour évaluer l'exposition de la population générale ?

Un défi important dans le domaine de la qualité de l'air intérieur est de mieux comprendre comment les COSVs émis à partir des sources intérieures peuvent impacter l'exposition de la population dans ces environnements. A ce jour, les travaux sur l'évaluation de l'exposition

des COSVs dans les environnements intérieurs ont principalement porté sur l'ingestion de poussières sédimentées et l'inhalation (Morgan et al. 2007b; Roosens et al. 2010; Wilson et al. 2003; Wilson et al. 2007). A l'inverse, la prise en compte de la voie cutanée a été peu étudiée et souvent considérée comme négligeable par rapport aux autres voies. Des travaux récents tendent cependant à démontrer que l'exposition par la voie cutanée pourrait constituer une part non négligeable dans la contribution à l'exposition totale aux COSVs présents dans les environnements intérieurs (Bekö et al. 2013; Weschler and Nazaroff 2012; Weschler and Nazaroff 2013). En particulier Gong et al. (2014) ont montré que l'absorption par la voie cutanée peut être supérieure à l'absorption par inhalation pour certains phtalates. Cette hypothèse est également avancée par Ertl et Butte (2012) pour certains pesticides (lindane, chlorpyrifos, 4,4-DDT) et certains PCBs (28,101,138) présents dans les poussières domestiques, avec une absorption par la voie cutanée qui serait supérieure à une absorption par ingestion. Par ailleurs, Weschler et Nazaroff (2012) ont montré que l'absorption par la voie cutanée via les COSVs présents en phase gazeuse, peut constituer une voie équivalente voire supérieure à l'inhalation pour plusieurs COSVs d'intérêt comme par exemple le chlordane, le chlorpyrifos, le DEP, le galaxolide, le tonalide et certains PCBs. Bekö et al. (2013) ont également montré que l'absorption cutanée via la phase gazeuse pour le DEP, le DBP et le DiBP peut représenter chez les enfants plus de 80% de l'absorption totale. L'exposition pour un COSV donné va donc dépendre de sa distribution entre la phase gazeuse, la phase particulaire et les poussières sédimentées.

La volatilité des différents COSVs va donc jouer un rôle important dans l'exposition de la population dans les environnements intérieurs. Little et al. (2012) ont montré que 99% de l'exposition pour le DEHP est due à l'ingestion de poussières en raison de la faible volatilité de ce composé et d'une présence privilégiée dans les poussières sédimentées et les particules en suspension. En comparaison pour le DBP, dont la pression de vapeur est supérieure à deux ordres de grandeur à celle du DEHP, l'exposition est due à 55% à la voie cutanée et seulement à 35% à l'ingestion de poussières.

Ces résultats peuvent donc **orienter l'étude de l'exposition des COSVs dans les environnements intérieurs**. Ainsi, concernant le compartiment atmosphérique, les

composés les moins volatils ($\text{Log } K_{\text{oa}} > 10$) présentent un faible intérêt pour la voie cutanée du fait que ces composés se trouvent préférentiellement en phase particulaire. A l'inverse, les composés les plus volatils ($\text{Log } K_{\text{oa}} < 10$) peuvent jouer un rôle non négligeable pour cette voie. Dans le cadre du projet ECOS-Habitat, une classification des différents COSVs selon leur volatilité peut présenter un intérêt dans le calcul des doses d'exposition. Plusieurs études récentes soulignent également l'importance de considérer la voie cutanée dans l'exposition totale pour les composés présents préférentiellement en phase gazeuse. Ainsi, la détermination des concentrations en phase gazeuse à partir des concentrations dans les PM_{10} pour les composés les plus volatils est donc un préalable pour la poursuite du projet.

Par ailleurs, ces résultats peuvent également **guider de nouvelles approches en termes d'échantillonnage des COSVs dans les environnements intérieurs**. Concernant les composés les plus volatils, des méthodes passives pour la mesure de la phase gazeuse pourraient être développées, notamment dans un objectif de simplification des méthodes mises en œuvre et de limitation des coûts. Différentes méthodes, utilisant des dispositifs à membranes semi-perméables, des mousses en polyuréthane ou d'autres matrices ont déjà été explorées par plusieurs auteurs (Bartkow et al. 2005; Harner et al. 2004; Hayward et al. 2010; Hazrati and Harrad 2007; Shoeib and Harner 2002a; Wilford et al. 2004), toutefois, malgré des résultats prometteurs, leur utilisation demeure encore limitée dans les travaux visant à évaluer l'exposition de la population générale aux COSVs dans les environnements intérieurs.

Par ailleurs, l'exposition aux COSVs dans les environnements intérieurs est clairement influencée par la nature des composés mais également par les produits manufacturés qui les contiennent. Par exemple, certains phtalates sont utilisés comme plastifiants dans les produits en PVC, d'autres sont utilisés comme solvants dans les produits d'entretien, les parfums, les cosmétiques... (Cf. Tableau 1). L'exposition aux phtalates présents dans les produits en PVC se produit après une émission des composés dans l'air à partir de la source et une migration vers les différents médias comme les poussières sédimentées (Xu et al. 2010; Xu et al. 2009) et les différentes surfaces, alors que l'exposition aux phtalates présents dans les produits d'entretien est plus en lien avec une exposition par contact cutanée voire une ingestion accidentelle (Wormuth et al. 2006) et donc dépendante du comportement des

occupants. Les phtalates sont également présents dans les produits alimentaires conséquence d'un contact avec les matériaux utilisés durant les procédés industriels ou l'emballage (Wormuth et al. 2006). L'exposition dans ce cas peut être fortement influencée par la voie alimentaire (Dickson-Spillmann et al. 2009).

Wambaugh et al. (2013) ont utilisé un modèle d'exposition pour hiérarchiser 1900 produits chimiques à usage commercial. De cette étude, il ressort que l'usage des produits de consommation peut être un bon prédicteur des fortes concentrations des composés chimiques dans les prélèvements biologiques. Cette étude montre l'intérêt de développer des modèles qui permettent de prédire les expositions en lien avec l'usage des nombreux composés chimiques, et en particulier pour les COSVs, qui sont utilisés dans les produits de consommation. Compte tenu du nombre important de composés chimiques et de la difficulté de les mesurer dans tous types d'environnements, cette hiérarchisation basée sur une estimation de l'exposition nécessite donc de développer des modèles simples (Little et al. 2012). A l'instar des modèles multimédias qui ont été développés pour évaluer le risque d'exposition aux composés chimiques résultant de rejets dans l'environnement, des modèles propres aux environnements intérieurs et aux usages des produits devront être proposés. En effet, de nombreux processus de dégradation biotiques et abiotiques se produisent dans l'environnement naturel et ne se rencontrent pas dans les bâtiments, en outre, l'exposition potentielle aux COSVs dans les environnements intérieurs est souvent plus élevée. Cependant, parmi les outils disponibles pour une rapide évaluation d'un grand nombre de produits chimiques, d'importantes lacunes persistent sur la capacité d'évaluer les expositions dans les environnements intérieurs (Little et al. 2012; Salthammer and Schripp 2014). Celles-ci portent principalement sur la fiabilité des paramètres qui sont utilisés dans ces modèles comme la pression de vapeur saturante, la valeur du K_{oa} calculé à partir du K_{ow} et de la constante de Henry (H), la concentration totale des particules en suspension (TSP) et les valeurs de la fraction de matière organique présente dans les particules en suspension ($f_{om-part}$) ou dans les poussières sédimentées ($f_{om-dust}$).

Comme souligné par Salthammer et Schripp (2014), la connaissance de la répartition des COSVs entre la phase gazeuse et particulaire basée sur les modèles d'équilibre est un outil

utile pour mieux comprendre la dynamique des polluants dans les environnements intérieurs, toutefois, leur emploi nécessite une estimation plus précise des paramètres utilisés dans ces modèles. Par ailleurs, l'incertitude qui entoure l'estimation de l'exposition doit faire l'objet d'une plus grande attention dans le futur car la précision de certaines valeurs est souvent trompeuse.

Ainsi, le **développement de modèles simples** pour évaluer l'exposition de la population générale aux COSVs contenus dans les produits à usage commercial doit être encouragé.

Enfin, **des travaux expérimentaux visant à mieux caractériser les différents paramètres** utilisés dans ces modèles sont fortement recommandés dans le cadre de l'évaluation des expositions aux COSVs dans les environnements intérieurs.

Au final, ce travail de thèse aura permis de répondre à la question posée sur la mesure des COSVs dans l'environnement intérieur pour évaluer l'exposition de la population générale. Le développement de modèles simples, compte tenu des nombreuses substances chimiques entrant dans la composition des produits de consommation, visant à évaluer l'exposition de la population générale dans les environnements intérieurs constitue un enjeu important pour les années à venir.

Références bibliographiques

Allen JG, McClean MD, Stapleton HM, Webster TF. 2008. Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environment International* 34: 1085-1091.

Anses. 2011. Etude de filières - Bisphénol A.

Anses. 2013. Evaluation des risques sanitaires liés au bisphénol A.

Anses. 2014. Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur.

ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Aldrin / Dieldrin.

ATSDR. 2002. Toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl)phthalate.

ATSDR. 2003. Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids.

Bartkow ME, Booij K, Kennedy KE, Müller JF, Hawker DW. 2005. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere* 60: 170-176.

Bekö G, Weschler CJ, Langer S, Callesen M, Toftum J, Clausen G. 2013. Children's phthalate intakes and resultant cumulative exposures estimated from urine compared with estimates from dust ingestion, inhalation and dermal absorption in their homes and daycare centers. *PloS one* 8: e62442.

Bergh C, Torgrip R, Emenius G, Östman C. 2011. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust-a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21: 67-76.

Bitsch N, Dudas C, Körner W, Failing K, Biselli S, Rimkus G, et al. 2002. Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human mcf-7 cells. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43: 0257-0264.

Björklund JA, Sellström U, de Wit CA, Aune M, Lignell S, Darnerud PO. 2012. Comparisons of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane concentrations in dust collected with two sampling methods and matched breast milk samples. *Indoor Air* 22: 279-288.

Blanchard O, Ramalho O, Mercier F, LeBot B, Mandin C, Glorennec P. 2014a. Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments. En Préparation.

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, et al. 2014b. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environ Sci Technol* 48: 3959-3969.

Blanchard O, Mercier F, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B, Glorennec P. 2014c. Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air* 24: 125-135.

- Boix J, Cauli O, Felipo V. 2010. Developmental exposure to polychlorinated biphenyls 52, 138 or 180 affects differentially learning or motor coordination in adult rats. mechanisms involved. *Neuroscience* 167: 994-1003.
- Bonefeld-Jorgensen EC, Andersen HR, Rasmussen TH, Vinggaard AM. 2001. Effect of highly bioaccumulated polychlorinated biphenyl congeners on estrogen and androgen receptor activity. *Toxicology* 158: 141-153.
- 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.
- Borch J, Ladefoged O, Hass U, Vinggaard AM. 2004. Steroidogenesis in fetal male rats is reduced by DEHP and DINP, but endocrine effects of DEHP are not modulated by DEHA in fetal, prepubertal and adult male rats. *Reproductive toxicology* 18: 53-61.
- Borch J, Metzdorff SB, Vinggaard AM, Brokken L, Dalgaard M. 2006. Mechanisms underlying the anti-androgenic effects of diethylhexyl phthalate in fetal rat testis. *Toxicology* 223: 144-155.
- Bornehag CG, Nanberg E. 2010. Phthalate exposure and asthma in children. *International journal of andrology* 33: 333-345.
- Bornehag CG, Lundgren B, Weschler CJ, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J. 2005. Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics. *Environ Health Perspect* 113: 1399-1404.
- Bouvier G. 2006. Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides.
- 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 RM. 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*: 1092-1099.
- Cadogan DF, Howick CJ. 1996. Plasticizers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Carlioni M, Nasuti C, Fedeli D, Montani M, Amici A, Vadhana MS, et al. 2012. The impact of early life permethrin exposure on development of neurodegeneration in adulthood. *Experimental gerontology* 47: 60-66.
- Carlsaw N. 2007. A new detailed chemical model for indoor air pollution. *Atmospheric Environment* 41: 1164-1179.

Castro D, Slezakova K, Delerue-Matos C, Alvim-Ferraz MdC, Morais S, Pereira MdC. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks. *Atmospheric Environment* 45: 1799-1808.

Chen D, Hale RC. 2010. A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environment International* 36: 800-811.

Chuang JC, Mack GA, Kuhlman MR, Wilson NK. 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight-home study. *Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere* 25: 369-380.

Clausen PA, Wolkoff P. 1997. Evaluation of automatic thermal desorption-capillary GC for determination of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. *Journal of High Resolution Chromatography* 20: 99-108.

Colt J, Gunier R, Metayer C, Nishioka M, Bell E, Reynolds P, et al. 2008. Household vacuum cleaners vs. the high-volume surface sampler for collection of carpet dust samples in epidemiologic studies of children. *Environmental Health* 7: 6.

Cotham WE, Bidleman TF. 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ Sci Technol* 29: 2782-2789.

Cousins IT, Beck AJ, Jones KC. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of The Total Environment* 228: 5-24.

Cousins IT, Mackay D. 2001. Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities. *Environ Sci Technol* 35: 643-647.

Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International* 37: 532-556.

Davis EF, Stapleton HM. 2009. Photodegradation Pathways of Nonabrominated Diphenyl Ethers, 2-Ethylhexyltetrabromobenzoate and Di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: Identifying Potential Markers of Photodegradation. *Environ Sci Technol* 43: 5739-5746.

Dickson-Spillmann M, Siegrist M, Keller C, Wormuth M. 2009. Phthalate exposure through food and consumers' risk perception of chemicals in food. *Risk Analysis* 29: 1170-1181.

Directive 2005/84/CE. 2005. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:344:0040:0043:en:PDF>.

Directive 2007/19/CE. 2007. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:091:0017:0036:EN:PDF>.

Directive 2007/47/CE. 2007. Available:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:247:0021:0055:en:PDF>.

Dodson RE, Nishioka M, Standley LJ, Perovich LJ, Brody JG, Rudel RA. 2012. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. *Environmental health perspectives* 120: 935-943.

Dubowsky SD, Wallace LA, Buckley TJ. 1998. The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology* 9: 312-321.

ECPI. 2012. Available: <http://www.plasticisers.org/>.

EFRA. 2013. Available: <http://www.cefic-efra.com/index.php>.

Egeghy PP, Judson R, Gangwal S, Mosher S, Smith D, Vail J, et al. 2012. The exposure data landscape for manufactured chemicals. *Science of The Total Environment* 414: 159-166.

Ema M, Miyawaki E, Kawashima K. 1998. Further evaluation of developmental toxicity of di-n-butyl phthalate following administration during late pregnancy in rats. *Toxicol Lett* 98: 87-93.

Ertl H, Butte W. 2012. Bioaccessibility of pesticides and polychlorinated biphenyls from house dust: in-vitro methods and human exposure assessment. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 22: 574-583.

European Union. 2003. Risk Assessment Report: 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate (DINP). European Chemicals Bureau.

European Union. 2004. Risk Assessment Report: dibutyl phthalate. European Chemicals Bureau.

European Union. 2007. Risk Assessment Report: benzylbutyl phthalate. European Chemicals Bureau.

European Union. 2008. Risk Assessment Report: bis(2-ethylhexyl)phthalates (DEHP). European Chemicals Bureau.

FDA, WHO. 2010. Joint FAO/WHO Expert Meeting to Review Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A: Summary Report Including Report Stakeholder Meeting on Bisphenol A.

Finizio A, Mackay D, Bidleman T, Harner T. 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31: 2289-2296.

Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr JN. 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications.:Academic press.

Fournier K, Glorennec P, Bonvallot N. 2014. An exposure-based framework for grouping pollutants for a cumulative risk assessment approach: Case study of indoor semi-volatile organic compounds. *Environmental Research* 130: 20-28.

Fromme H, Lahrz T, Hainsch A, Oddoy A, Piloty M, Rden H. 2005. Elemental carbon and respirable particulate matter in the indoor air of apartments and nursery schools and ambient air in Berlin (Germany). *Indoor Air* 15: 335-341.

Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhardt H, Oddoy A, Rden H. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment* 326: 143-149.

Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rden H. 2004b. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14: 188-195.

Gevao B, Al-Ghadban AN, Bahloul M, Uddin S, Zafar J. 2013. Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure. *Indoor Air* 23: 126-133.

Glorennec P, Mercier F, Blanchard O, Bonvallot N, Ramalho O, Mandin C, et al. 2011. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. *Indoor Air* 2011.

Glorennec P, Mercier F, Blanchard O, Bonvallot N, Ramalho O, Mandin C, et al. 2014. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. *Indoor Air* 2014.

Gong M, Zhang Y, Weschler CJ. 2014. Measurement of Phthalates in Skin Wipes: Estimating Exposure from Dermal Absorption. *Environ Sci Technol* 48: 7428-7435.

Grandjean P, Bellinger D, Bergman A, Cordier S, Davey-Smith G, Eskenazi B, et al. 2008. The Faroes statement: human health effects of developmental exposure to chemicals in our environment. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 102: 73-75.

Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenberg B. 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ Sci Technol* 38: 4474-4483.

Harrad S, Ibarra C, Diamond M, Melymuk L, Robson M, Douwes J, et al. 2008. Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environment International* 34: 232-238.

Harrill JA, Li Z, Wright FA, Radio NM, Mundy WR, Tornero-Velez R, et al. 2008. Transcriptional response of rat frontal cortex following acute in vivo exposure to the pyrethroid insecticides permethrin and deltamethrin. *BMC genomics* 9: 546.

Hart KM, Pankow JF. 1994. High-Volume Air Sampler for Particle and Gas Sampling. 2. Use of Backup Filters To Correct for the Adsorption of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Front Filter. *Environ Sci Technol* 28: 655-661.

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.

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

He P, He W, Wang A, Xia T, Xu B, Zhang M, et al. 2008. PBDE-47-induced oxidative stress, DNA damage and apoptosis in primary cultured rat hippocampal neurons. *Neurotoxicology* 29: 124-129.

Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. 2007. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 210: 623-634.

Heydorn S, Johansen JD, Andersen KE, Bruze M, Svedman C, White IR, et al. 2003. Fragrance allergy in patients with hand eczema-a clinical study. *Contact Dermatitis* 48: 317-323.

Hinds WC. 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of airborne Particles*, 2nd Edition. Wiley, New York.

Hsu NY, Lee CC, Wang JY, Li YC, Chang HW, Chen CY, et al. 2012. Predicted risk of childhood allergy, asthma, and reported symptoms using measured phthalate exposure in dust and urine. *Indoor Air* 22: 186-199.

Hunt A, Johnson DL, Watt JM, Thornton I. 1992. Characterizing the sources of particulate lead in house dust by automated scanning electron microscopy. *Environ Sci Technol* 26: 1513-1523.

Hwang HM, Park EK, Young TM, Hammock BD. 2008. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. *Science of The Total Environment* 404: 26-35.

INERIS. 2003. *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)*.

INERIS. 2005. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Lindane*.

INERIS. 2010. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A*.

INERIS. 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Pentabromodiphényléthers.

INRS. 2004. « Le point des connaissances sur les phtalates », ED 5010.

Inserm. 2011. Expertise collective : Reproduction et environnement.

InVS. 2011. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement - Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCB-NDL) / Pesticides.

Jin Y, Zheng S, Pu Y, Shu L, Sun L, Liu W, et al. 2011. Cypermethrin has the potential to induce hepatic oxidative stress, DNA damage and apoptosis in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 82: 398-404.

Junge C. 1977. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Suffet. New York:J.Wiley, 7-26.

Jury WA, Winner AM, Spencer WF, Focht D. 1987. Transport and transformation of organic chemical in a soil-air-water ecosystem. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 99: 119-164.

Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. 2008. Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight. *Environ Sci Technol* 42: 4404-4409.

Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. 2011. Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials* 192: 1250-1259.

Karlsson M, Julander A, van Bavel B, Hardell L. 2007. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environment International* 33: 62-69.

Karpeta A, Rak-Mardyla A, Jerzak J, Gregoraszczyk EL. 2011. Congener-specific action of PBDEs on steroid secretion, CYP17, 17 β -HSD and CYP19 activity and protein expression in porcine ovarian follicles. *Toxicol Lett* 206: 258-263.

Kaupp H, McLachlan MS. 1999. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere* 38: 3411-3421.

Kavouras IG, Stephanou EG. 2002. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012) 107: AAC-7.

Khan MA, Lichtensteiger CA, Faroon O, Mumtaz M, Schaeffer DJ, Hansen LG. 2002. The hypothalamo-pituitary-thyroid (HPT) axis: a target of nonpersistent ortho-substituted PCB congeners. *Toxicological Sciences* 65: 52-61.

Kimber I, Dearman RJ. 2010. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. *Toxicology* 271: 73-82.

Kirchner S, Arenes JF, Cochet C, Derbez M, Duboudin C, Iias P, et al. 2007. État de la qualité de l'air dans les logements français. *Environnement, Risques & Santé* 6: 259-269.

Kolarik B, Bornehag CG, Naydenov K, Sundell J, Stavova P, Nielsen OF. 2008. The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. *Atmospheric Environment* 42: 8553-8559.

Korytár P, Covaci A, de Boer J, Gelbin A, Brinkman UAT. 2005. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *Journal of Chromatography A* 1065: 239-249.

Kupper T, Berset JD, Etter-Holzer R, Furrer R, Tarradellas J. 2004. Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 54: 1111-1120.

Kuriyama SN, Chahoud I. 2004. In utero exposure to low-dose 2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB 118) impairs male fertility and alters neurobehavior in rat offspring. *Toxicology* 202: 185-197.

Kuriyama SN, Wanner A, Fidalgo-Neto AA, Talsness CE, Koerner W, Chahoud I. 2007. Developmental exposure to low-dose PBDE-99: tissue distribution and thyroid hormone levels. *Toxicology* 242: 80-90.

Langer S, Weschler CJ, Fischer A, Bekö G, Toftum J, Clausen G. 2010. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmospheric Environment* 44: 2294-2301.

Larsen ST, Lund RM, Nielsen GD, Thygesen P, Poulsen OM. 2002. Adjuvant Effect of di-n-Butyl-, di-n-Octyl-, di-iso-Nonyl- and di-iso-Decyl Phthalate in a Subcutaneous Injection Model Using BALB/c Mice. *Pharmacology & toxicology* 91: 264-272.

Larsen ST, Hansen JS, Hansen EW, Clausen PA, Nielsen GD. 2007. Airway inflammation and adjuvant effect after repeated airborne exposures to di-(2-ethylhexyl) phthalate and ovalbumin in BALB/c mice. *Toxicology* 235: 119-129.

Lee LK, He J. 2010. Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Anaerobic Bacteria from Soils and Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 76: 794-802.

Liang C, Pankow JF, Odum JR, Seinfeld JH. 1997. Gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient smog aerosols. *Environ Sci Technol* 31: 3086-3092.

Lioy PJ, Freeman NC, Millette JR. 2002. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environmental health perspectives* 110: 969.

Little JC, Weschler CJ, Nazaroff WW, Liu Z, Cohen Hubal EA. 2012. Rapid Methods to Estimate Potential Exposure to Semivolatile Organic Compounds in the Indoor Environment. *Environ Sci Technol* 46: 11171-11178.

Lu Y, Yuan T, Wang W, Kannan K. 2011. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution* 159: 3522-3528.

Lucas JP, Le Bot B, Glorennec P, Etchevers A, Bretin P, Douay F, et al. 2012. Lead contamination in French children's homes and environment. *Environmental Research* 116: 58-65.

Mandin C, Glorennec P, Ramalho O, Blanchard O, Bonvallot N, Mercier F, et al. 2014a. Review article: Semi-volatile organic compounds: key-issues regarding indoor exposure. *En Préparation*.

Mandin C, Mercier F, Lucas JP, Ramalho O, Blanchard O, Bonvallot N, et al. 2014b. ECOS-POUSS: A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Home Settled Dust. *Indoor Air*.

Mandin C, Mercier F, Lucas JP, Ramalho O, Gilles E, Blanchard O, et al. 2014c. A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air. *Indoor Air*.

Mercier F. 2011. Contribution à l'évaluation de la contamination organique des poussières sédimentées et des particules en suspension dans l'habitat dans une perspective d'évaluation de l'exposition.

Mercier F, Gilles E, Saramito G, Glorennec P, Le Bot B. 2014. A Multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*.

Mercier F, Glorennec P, Blanchard O, Le Bot B. 2012. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1254: 107-114.

Mercier F, Glorennec P, Thomas O, Le Bot B. 2011. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. *Environ Sci Technol* 45: 6716-6727.

Mitchell CS, Zhang J, Sigsgaard T, Jantunen M, Lioy PJ, Samson R, et al. 2007. Current state of the science: health effects and indoor environmental quality. *Environmental health perspectives*: 958-964.

Molhave L, Clausen G, Berglund B, De Ceaurriz J, Kettrup A, Lindvall T, et al. 1997. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations*. *Indoor Air* 7: 225-240.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Chuang JC, Wilson NK. 2007a. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104: 266-274.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Chuang JC, Wilson NK. 2007b. An observational study of 127 preschool children at their homes and daycare centers in Ohio: Environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environmental Research* 104: 266-274.

Naumova YY, Eisenreich SJ, Turpin BJ, Weisel CP, Morandi MT, Colome SD, et al. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the US. *Environ Sci Technol* 36: 2552-2559.

Naumova YY, Offenberg JH, Eisenreich SJ, Meng Q, Polidori A, Turpin BJ, et al. 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37: 703-719.

NIST. 2005. Certificate of Analysis SRM 2585, *Organic Contaminants in House Dust*. National Institute of Standards and Technology, 2005. Available: <http://www.nist.gov/srm/>

North ML, Takaro TK, Diamond ML, Ellis AK. 2014. Effects of phthalates on the development and expression of allergic disease and asthma. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology* 112: 496-502.

NTP-CERHR. 2006. NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP).

NTP-CERHR. 2008. Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Bisphenol A.

Ohura T, Amagai T, Sugiyama T, Fusaya M, Matsushita H. 2004. Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environment* 38: 2045-2054.

Oie L, Hersoug LG, Madsen JO. 1997. Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental health perspectives* 105: 972.

OMS. 2010. Valeurs guides de l'OMS pour la qualité de l'air intérieur : le cas de plusieurs polluants.

OMS. 2014. Pollution de l'air à l'intérieur des habitations et la santé. Aide-mémoire N°292.

OPECST. 2010. Pesticides et santé.

Orecchio S. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles. *Atmospheric Environment* 45: 1888-1895.

OSPAR. 2004. OSPAR background document on musk xylene and other musks. OSPAR Commission ISBN 1-904426-36-0. Available at <http://www.ospar.org/>.

Ott WR. 2007. Exposure analysis: A receptor-oriented science. *Exposure Analysis*, CRC Press, Boca Raton: 3-32.

Pankow JF. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21: 2275-2283.

Pankow JF. 1994. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28: 189-193.

Pankow JF. 1998. Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment* 32: 1493-1497.

Pankow JF, Bidleman TF. 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 26: 1071-1080.

Petit C, Blangiardo M, Richardson S, Coquet F, Chevrier C, Cordier S. 2012. Association of Environmental Insecticide Exposure and Fetal Growth With a Bayesian Model Including Multiple Exposure Sources: The PELAGIE Mother-Child Cohort. *American Journal of Epidemiology* 175: 1182-1190.

Pnse2. 2009. Propositions pour un deuxième plan national santé-environnement (pnse2).

Reiner JL, Kannan K. 2006. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. *Chemosphere* 62: 867-873.

Rimkus GG. 1999. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicol Lett* 111: 37-56.

Robrock KR, Korytar P, Alvarez-Cohen L. 2008. Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ Sci Technol* 42: 2845-2852.

Ronco AM, Valdés K, Marcus D, Llanos M. 2001. The mechanism for lindane-induced inhibition of steroidogenesis in cultured rat Leydig cells. *Toxicology* 159: 99-106.

Roosens L, Cornelis C, D'Hollander W, Bervoets L, Reynders H, Van Campenhout K, et al. 2010. Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment. *Environment International* 36: 368-376.

Roosens L, Covaci A, Neels H. 2007. Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application. *Chemosphere* 69: 1540-1547.

Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, Frederiksen K, Nielsen PH. 2007. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research* 41: 969-976.

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.

Rudel RA, Dodson RE, Perovich LJ, Morello-Frosch R, Camann DE, Zuniga MM, et al. 2010. Semivolatile Endocrine-Disrupting Compounds in Paired Indoor and Outdoor Air in Two Northern California Communities. *Environ Sci Technol* 44: 6583-6590.

Rudel RA, Perovich LJ. 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 43: 170-181.

Saillenfait AM, Sabate JP, Gallissot F. 2006. Developmental toxic effects of diisobutyl phthalate, the methyl-branched analogue of di-n-butyl phthalate, administered by gavage to rats. *Toxicol Lett* 165: 39-46.

Salthammer T, Schripp T. 2014. Application of the Junge-and Pankow-equation for estimating indoor gas/particle distribution and exposure to SVOCs. *Atmospheric Environment*.

Salvito D. 2005. Synthetic musk compounds and effects on human health? *Environmental health perspectives* 113: A802-A803.

Schossler P, Schripp T, Salthammer T, Bahadir M. 2011. Beyond phthalates: Gas phase concentrations and modeled gas/particle distribution of modern plasticizers. *Science of The Total Environment* 409: 4031-4038.

Schreurs RH, Sonneveld E, Jansen JH, Seinen W, Van Der Burg B. 2005. Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays. *Toxicological Sciences* 83: 264-272.

Shi X, Gu A, Ji G, Li Y, Di J, Jin J, et al. 2011. Developmental toxicity of cypermethrin in embryo-larval stages of zebrafish. *Chemosphere* 85: 1010-1016.

Shoeib M, Harner T. 2002a. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 36: 4142-4151.

Shoeib M, Harner T. 2002b. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 984-990.

Shoeib M, Harner T, Ikonomou M, Kannan K. 2004. Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environ Sci Technol* 38: 1313-1320.

Shoeib M, Harner T, Wilford BH, Jones KC, Zhu J. 2005. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ Sci Technol* 39: 6599-6606.

Stapleton HM, Dodder NG. 2008. Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 306-312.

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. *Environmental Research* 108: 271-279.

Steinemann AC. 2009. Fragranced consumer products and undisclosed ingredients. *Environmental Impact Assessment Review* 29: 32-38.

Turpin BJ, Lim HJ. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology* 35: 602-610.

UE DG Environnement. 2002. Endocrine disrupters: Study on gathering information on 435 substances with insufficient data.

US-EPA. 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin. Available: http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/permethrin_red.pdf.

US-EPA. 2009. Endocrine Disruptor Screening Program; Policies and Procedures for Initial Screening. Report No.: Federal Register Vol. 74, No. 71.

US-EPA. 2011. Pyrethroid cumulative risk assessment.

Van Der Burg B, Schreurs R, Van Der Linden S, Seinen W, Brouwer A, Sonneveld E. 2008. Endocrine effects of polycyclic musks: do we smell a rat? *International journal of andrology* 31: 188-193.

Wambaugh JF, Setzer RW, Reif DM, Gangwal S, Mitchell-Blackwood J, Arnot JA, et al. 2013. High-throughput models for exposure-based chemical prioritization in the ExpoCast project. *Environ Sci Technol* 47: 8479-8488.

Wang A, Costello S, Cockburn M, Zhang X, Bronstein J, Ritz B. 2011. Parkinson's disease risk from ambient exposure to pesticides. *European journal of epidemiology* 26: 547-555.

- Watkins DJ, McClean MD, Fraser AJ, Weinberg J, Stapleton HM, Sjödin A, et al. 2011. Exposure to PBDEs in the Office Environment: Evaluating the Relationships Between Dust, Handwipes, and Serum. *Environ Health Perspect* 119: 1247-1252.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2012. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 22: 356-377.
- Weschler CJ. 2009. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment* 43: 153-169.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42: 9018-9040.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment* 44: 3609-3620.
- Weschler CJ, Nazaroff WW. 2013. Dermal Uptake of Organic Vapors Commonly Found in Indoor Air. *Environ Sci Technol* 48: 1230-1237.
- Weschler CJ, Salthammer T, Fromme H. 2008. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42: 1449-1460.
- Weschler CJ, Shields HC. 1996. Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air. *Environ Sci Technol* 30: 3250-3258.
- Wilford BH, Harner T, Zhu J, Shoeib M, Jones KC. 2004. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ Sci Technol* 38: 5312-5318.
- Wilson NK, Chuang JC, Lyu C, Menton R, Morgan MK. 2003. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 13: 187-202.
- Wilson NK, Chuang JC, Morgan MK, Lordo RA, Sheldon LS. 2007. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. *Environmental Research* 103: 9-20.
- Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K. 2006. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis* 26: 803-824.
- Wu N, Herrmann T, Paepke O, Tickner J, Hale R, Harvey E, et al. 2007. Human exposure to PBDEs: associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. *Environ Sci Technol* 41: 1584-1589.

Xiao H, Wania F. 2003. Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? *Atmospheric Environment* 37: 2867-2878.

Xu Y, Cohen Hubal EA, Little JC. 2010. Predicting residential exposure to phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring: sensitivity, uncertainty, and implications for biomonitoring. *Environ Health Perspect* 118: 253-258.

Xu Y, Cohen Hubal EA, Clausen PA, Little JC. 2009. Predicting Residential Exposure to Phthalate Plasticizer Emitted from Vinyl Flooring: A Mechanistic Analysis. *Environ Sci Technol* 43: 2374-2380.

Xu Y, Little JC. 2005. Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles. *Environ Sci Technol* 40: 456-461.

Xu Y, Zhang J. 2011. Understanding SVOCs.

Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 16: 189-194.

Yang JM, Salmon AG, Marty MA. 2010. Development of TEFs for PCB congeners by using an alternative biomarker-Thyroid hormone levels. *Regulatory toxicology and pharmacology* 56: 225-236.

Zeghnoun A, Dor F. 2010. Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement. Institut de veille sanitaire, Observatoire de la qualité de l'air intérieur Disponible sur: [www air-interieur org](http://www.air-interieur.org).

Zhang J, Liang J, Zhu H, Li C, Wu Q. 2013. PFOS and PCB 153 have direct adverse effects on neonatal testis modeled using a coculture of primary gonocyte and sertoli cells. *Environmental toxicology* 28: 322-331.

Zhang SY, Ito Y, Yamanoshita O, Yanagiba Y, Kobayashi M, Taya K, et al. 2007. Permethrin may disrupt testosterone biosynthesis via mitochondrial membrane damage of Leydig cells in adult male mouse. *Endocrinology* 148: 3941-3949.

Annexe 1 : Valorisation

Articles

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, et al. 2014b. **Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings**. *Environ Sci Technol* 48: 3959-3969.

Blanchard O, Mercier F, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B, Glorennec P. 2014c. **Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration**. *Indoor Air* 24: 125-135.

Blanchard O, Ramalho O, Mercier F, LeBot B, Mandin C, Glorennec P. 2014a. **Comparison Between Predicted and Measured SVOC Concentrations Among the Gas Phase, Airborne Particles and Settled Dust in Indoor Environments**. *Soumis à Environ Sci Technol*.

Communications orales

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B. **Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 french Dwellings**. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B. **ECOS-PER: Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings**. Airmon conference, Marseille, 2014.

Blanchard O, Mercier F, Le Bot B, Ramalho O, Mandin C, Glorennec P. **Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples: what about the storage conditions?** Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Communication affichées

Blanchard O., Glorennec P., Mercier F., Bonvallot N., Chevrier C., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. **Cumulative indoor exposure to SVOCs in France (ECOS Project): measurements of endocrine disruptors in 30 French dwellings - Ecos'Per study**. Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disruptors". International Conference PNRPE, 10-11 December, Paris, 2012.

[Topic C2: New chemical substances in buildings](#)

SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR AND SETTLED DUST IN 30 FRENCH DWELLINGS

Olivier BLANCHARD^{1,2,*}, Philippe GLORENEC^{1,2}, Fabien MERCIER^{1,2,4}, Nathalie BONVALLOT^{1,2}, Cécile CHEVRIER², Olivier RAMALHO³, Corinne MANDIN^{3,2,4}, and Barbara LE BOT^{1,2,4}

¹EHESP-School of Public Health Sorbonne Paris Cité, Rennes, France

²INSERM U1085/IRSET, Rennes, France

³University of Paris-Est, Scientific and Technical Center for Building (CSTB), Marne-la-Vallée, France

⁴LERES-Technologic platform of IRSET and EHESP

*Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: SVOCS, Partitioning, Settled dust, Gas phase, Airborne particles

INTRODUCTION

Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) include a large number of chemical compounds used as active substances or additives in building materials as well as in many consumer products. Ubiquitous in indoor environments, SVOCs have the property to partition between gas phase and indoor surfaces, including airborne particles, settled dust and even the occupants' body surface (Weschler and Nazaroff 2010; Weschler and Nazaroff 2012; Xu and Little 2005). Knowledge of this partition is important in assessing human exposure. The aim of this study was to investigate indoor air and settled dust concentrations of a wide range of SVOCs in French dwellings. Phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), bisphenols, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), synthetic musks and pesticides were jointly measured in the settled dust, gas phase and airborne particles.

METHODOLOGIES

Compounds and Dwelling Selection

SVOCs: 8 phthalates, 9 PBDEs, 3 bisphenols, 11 PCBs, 16 pesticides, 7 PAHs, 2 synthetic musks and 1 organophosphorous compound were selected using a ranking method based on both toxicity and already measured indoor concentrations (Bonvallot et al., 2010). Thirty dwellings were recruited from the PELAGIE mother child cohort in Brittany, Western France (Petit et al., 2012). The selected dwellings comprise 27 single-family houses and 3 apartments located in urban or suburban (n = 12) and rural (n = 18) areas. A questionnaire

was completed by the family during the sampling week, describing domestic activities, e.g. cooking and cleaning, as well as window opening and any particular event.

Settled Dust Sampling

Dust samples were collected using a modified vacuum cleaner. The crevice tool was covered with aluminum foil in order to avoid contact with plastic components and limit potential contamination, in particular for phthalates. Dust was collected into a cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender. Dust sampling was conducted in the dwelling's living or family room, and extended to adjacent rooms such as corridor and bedroom when the quantity of dust was visually considered insufficient. After sampling, cellulose thimbles were placed in pre-cleaned glass jars and transported inside an ice chest at 5°C to the laboratory for storage at -18°C. Conservation tests of frozen dust have been made to check to proper conservation of SVOCs (Blanchard et al., 2013).

Air Sampling

Indoor air samples were collected over a period of one week (7 days) in the living or family room. Airborne particles and gas phase were sampled using a URG personal pesticide sampler (University Research Glassware, Chapel Hill, NC) with an average particle size cut point of 10 µm. Airborne particles were collected on 25 mm quartz fiber filters (Whatman QMA) and gaseous pollutants were trapped by a polyurethane foam plug (PUF) encased in a glass holder. URG samplers were connected to a sampling pump (Gilian model GilAir-5) operating at a constant flow rate of 2 L/min. Flow rate controls were carried out before and after each sampling period using a flow calibrator. The total volume of air sampled was around 20 m³. Prior to analysis, quartz filters and PUF were stored in a freezer at -18°C.

Chemical analysis

Dust samples were sieved to < 100 µm prior to analysis. Target compounds were extracted from gas phase and dust samples by pressurized liquid extraction (PLE) with dichloromethane prior to analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry or tandem mass spectrometry (GC/MS or GC/MS/MS)(Mercier et al., 2011). Regarding airborne particles, target SVOCs were analysed by thermal desorption coupled with GC/MS (Mercier et al., 2012) except BDE 209 and bisphenols (PLE-GC/MS).

RESULTS AND DISCUSSION

In settled dust, 40 out of 57 target compounds were detected. The highest median concentrations were measured for phthalates and to a lesser extent for bisphenol A (BPA), synthetic musks, some pesticides and PAHs. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) were the most abundant compounds with a median concentration of 289 and 130 µg/g, respectively. Several phthalates, synthetic musks and tributyl phosphate (TBP) were detected in more than 90% of dwellings. In gas phase, 34 target compounds were detected and highest concentrations were measured for di-isobutyl phthalate (DiBP), di-ethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) with a median concentration of 326, 156 and 83 ng/m³, respectively. Synthetic musks were also detected in

100% of samples with a median concentration of 62 and 15 ng/m³, respectively for HHCB (galaxolide) and AHTN (tonalide). In airborne particles, 34 target compounds were also detected and highest concentrations were measured for DEHP, DiBP, DBP and DINP with a median concentration of 42, 30, 17 and 16 ng/m³, respectively. These phthalates, TBP and several PAHs were found in 100% of dwellings.

Comparison of the two phases (gas and airborne particles) showed predominance of some compounds in the gas phase and others in airborne particles. Partitioning of compounds between the different phases depends mostly on their volatility. The most volatile phthalates with log K_{oa} < 10, such as DiBP, DEP, DBP and di-methyl phthalate (DMP) were detected with the highest concentrations in the gas phase. Conversely, the less volatile phthalates, with log K_{oa} > 10 such as DEHP, DINP and benzyl butyl phthalate (BBP) were detected with the highest concentrations in airborne particles. Considering other compounds, BPA (log K_{oa} = 12.4), permethrin (log K_{oa} = 11.3), cypermethrin (log K_{oa} = 13.4) were only detected in airborne particles. Conversely, HHCB (log K_{oa} = 8.6) and phenanthrene (log K_{oa} = 7.3) were detected with the highest concentrations in the gas phase. These results confirm the role of volatility in the partitioning of SVOCs.

CONCLUSIONS

SVOCs are ubiquitous in the 30 investigated dwellings and phthalates are the major compounds in settled dust, gas phase and airborne particles. Regarding the other compounds, the measurements showed significant concentrations of BPA and synthetic musks in both settled dust and indoor air. Comparison between the gas and particle phases clearly showed some difference in partitioning of compounds. In upcoming work, these results will be used to validate the partition model suggested by several authors (Weschler et al., 2008; Weschler and Nazaroff, 2010) to predict SVOC concentrations among the different indoor compartments.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by a grant from the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES). We are grateful to the families who participated in the study.

REFERENCES

- Bonvallot N, Mandin C, Mercier F et al (2010) Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air*, **20**, 458-472.
- Blanchard O, Mercier F, Ramalho O et al (2013) Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air*, DOI: 10.1111/ina.12066.

- Mercier F, Glorennec P, Derbez M et al (2011) Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds in France: Measurement methods in settled dust. Indoor Air conference. Austin, TX, USA. June 05-10, 2010.
- Mercier F, Glorennec P, Blanchard O et al (2012) Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1254**, 107-114.
- Petit C, Blangiardo M, Richardson S et al (2012) Association of Environmental Insecticide Exposure and Fetal Growth With a Bayesian Model Including Multiple Exposure Sources: The PELAGIE Mother-Child Cohort. *American Journal of Epidemiology*, **175**, 1182-1190.
- Weschler CJ and Nazaroff WW (2012) SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air*, **22**, 356-377.
- Weschler CJ and Nazaroff WW (2010) SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment*, **44**, 3609-3620.
- Weschler CJ, Salthammer T, Fromme H. (2008) Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment*, **42**, 1449-1460.
- Xu Y and Little JC (2005) Predicting Emissions of SVOCs from Polymeric Materials and Their Interaction with Airborne Particles. *Environ Sci Technol*, **40**, 456-461.

ECOS-PER: SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR AND SETTLED DUST IN 30 FRENCH DWELLINGS

Blanchard O.^{1,2}, Glorennec P.^{1,2}, Mercier F.^{1,2,3}, Bonvallet N.^{1,2}, Chevrier C.², Ramalho O.⁴,
Mandin C.^{1,3,4}, Le Bot B.^{1,2,3}

¹INSERM-U1085, IRSET-Research Institute for Environmental and Occupational Health, France

²EHESP-School of Public Health, Rennes, Sorbonne Paris Cité, France

³LERES-Environment and health research laboratory, technologic platform of IRSET and EHESP, France.

⁴Université Paris Est, CSTB - Scientific and Technical Centre for Building, 77447, Marne la Vallée, France.

Email: Olivier.blanchard@ehesp.fr

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) are ubiquitous contaminants in the indoor environments, emanating from different sources and partitioning among several compartments, including the gas phase, airborne particles and settled dust. The aim of this study was to measure concentrations in indoor air and settled dust in French dwellings for a wide range of SVOCs. The target compounds were phthalates, polybrominated diphenyl ethers, bisphenols, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, synthetic musks and pesticides.

30 dwellings were investigated in Brittany, France, between December 2010 and April 2011. Airborne particles and gas phase were sampled using a URG personal sampler (University Research Glassware, Chapel Hill, NC) with a size-selective impactor inlet that had an average particle size cut point of 10µm. Dust samples were collected using a commercial vacuum cleaner, modified to collect dust in a Whatman cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender. Dust was sieved to <100µm before extraction. Dust and air samples (only PUF) were extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane. Dust and air extracts (PUF) were analysed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). Airborne particles collected on quartz fiber filters were analysed by thermal desorption coupled with gas chromatography / mass spectrometry (TD-GC/MS).

A total of 40 out of 57 target compounds were detected in settled dust and 34 compounds in gas phase and airborne particles. Phthalates were the most abundant compounds in all three compartments. In dust, diethyl hexyl phthalate (DEHP) and di-iso-nonyl phthalate (DiNP) were present at the highest concentrations, respectively 289 and 130 µg/g (median values). In air, di-iso-butyl phthalate (DiBP) and diethyl phthalate (DEP) were detected at the highest concentrations, respectively 377 and 157 ng/m³ (median values in gas phase + airborne

particles). These two compounds were more abundant in the gas phase. Significant concentrations of bisphenol-A (BPA) and synthetic musks in settled dust and indoor air were also observed. The median concentrations of BPA were 4.7 µg/g in dust and 0.64 ng/m³ in airborne particles. Concentrations in the 3 compartments showed that partitioning of SVOCs mostly depends on their volatility.

The originality of this study was to take into account the concentrations of SVOCs simultaneously in three separate compartments: gas phase, airborne particles and settled dust. These data will be used to test a partitioning model of SVOCs between these three indoor compartments, within the ECOS project.

Acknowledgement: This research was funded by the French Agency for Food, environmental and Occupational Health and Safety (Anses).

12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, June 5-10, 2011, Austin, Texas.

Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples: what about the storage conditions?

Olivier Blanchard^{1,*}, Fabien Mercier¹, Barbara Le Bot¹, Olivier Ramalho², Corinne Mandin² and Philippe Glorennec¹

¹EHESP-School of Public Health/IRSET-Research institute for environmental and occupational health, Rennes, France

²University Paris Est\Technical building center (CSTB), Marne la Vallée, France

* Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

Keywords: Indoor environment, settled dust, house dust, Standard reference material,

1 Introduction

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical substances used in consumer products and building materials. Many studies in households have reported concentrations of phthalates, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), alkylphenols, polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides and musk compounds in dust samples (Rudel et al, 2003; Fromme et al, 2004; Allen et al, 2008; Batterman et al, 2009).

Household vacuum cleaner and wipe sampling methods are often used to collect settled dust in residential environments. Prior to SVOC chemical analysis, dust samples generally are stored in a freezer. However the influence of storage conditions between sampling and analysis seems not to have been studied so far for these compounds which display a great variability in volatility. In addition, chemical and biological degradation, and photodegradation can also contribute to the removal of SVOCs and producing secondary products (Weschler and Nazaroff, 2008).

This study aimed at providing information on the influence of storage conditions of dust samples on SVOC concentrations between sampling and analysis.

2 Materials/Methods

A composite dust sample was prepared for this study, stored in different conditions and analyzed at different durations for testing SVOC conservation.

Composite Dust Preparation

The indoor dust Standard Reference Material (SRM) is prepared by the National Institute of Standards and Technology (NIST). SRM 2585 is certified for various organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides, PBDEs and PCBs. Stapleton et al (2006) have found PBDE concentrations in SRM 2585 similar to median concentrations reported in house dust from United States homes. The SRM 2585 is sterilized

by gamma irradiation to limit biological degradation. Usually, dust samples collected in residential environments to characterize SVOC exposures are not sterilized before their storage. Consequently, in order to evaluate real storage conditions, a composite dust was prepared from SRM 2585 enriched with house dust sampled from a vacuum cleaner in French dwellings. The composite dust was sieved passing through a 100 µm screen. The composite dust was successfully tested for homogeneity through SVOC analyses on fifteen replicates selected by stratified random sampling.

Experimental Storage Conditions

Aliquots of the composite dust were stored in various conditions of luminosity, temperature and packaging. Aliquots (4 g) were placed in a polyethylene zip bag and stored away from direct sunlight at different temperatures: 5°C, 20°C and 35°C respectively. An aliquot was prepared with the same process at 20°C but exposed to daylight. SVOC analyses were conducted at different durations (0, 7, 15, 60 and 180 days). Furthermore, an aliquot of the composite dust was stored in an amber-glass vial and placed in the freezer at -18°C. For this test, SVOC analyses were conducted at 0, 30, 90, 180 and 365 days.

In addition, wipe dust samples were prepared by deposition of the composite dust on different wipes. Wipe dust samples were placed in amber-glass vials and stored at 5°C, 20°C and 35°C respectively. SVOC analyses were conducted at different durations (0, 1, 3, 7 and 15 days).

Three replicates (composite dust and wipe dust sample) for each storage duration were used for SVOC measurements.

Chemical Analysis

Extraction method: subsamples of 200 mg of aliquot were weighed out and extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane. Wipe dust samples were extracted by sonication with dichloromethane.

Analytical method: extracts (after a clean-up step) were analyzed by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) (Mercier et al, 2010). Samples were analyzed for: BDE 85, 99, 100, PCB 52, 101, 118, 138, 153, 180, butylbenzylphthalate (BBP), di-n-butylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diethylphthalate (DEP), diisobutylphthalate (DiBP), diisononylphthalate (DiNP), dimethylphthalate (DMP), 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, alpha-HCH, gamma-HCH, cis-chlordane, trans-chlordane, aldrin, diazinon, dieldrin, heptachlor, chlorpyrifos, cyfluthrin, cypermethrin, permethrin, tetramethrin, tributylphosphate, tonalide (AHTN), galaxolide (HHCB), anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)pyrene.

Quality control: blank and SRM 2585 were extracted every nine samples. Prior to extraction, internal standards were added in each sample.

3 Results

SVOCs analyses have shown, for all compounds, no influence of storage durations, at least up to 180 days, for the composite dust stored in an amber-glass vial at -18°C. At 5°C, 20°C and 35°C, a variation of concentrations was observed after two months for some compounds.

SVOC measurements at different storage durations will be displayed in further detail for each storage condition.

4 Conclusions

Preliminary results reveal the storage in an amber-glass vial at -18°C do not affect on levels at least up to the 180 days. More information will follow.

The results of the ongoing study could be used to establish a storage protocol for dust collection in indoor environments and dedicated to SVOC measurements.

In addition, this study is intended to assess validity of storage conditions of dust samples collected in a previous French nationwide survey.

5 Acknowledgements

This research was funded by ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Primequal2/Predit, grant 0962C0070).

6 References

Allen JG., McClean MD., Stapleton HM., Webster TF. 2008. Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environ International* 34:1085-1091.

Batterman SA., Chernyak S., Jia C., Godwin C., Charles S. 2009. Concentrations and emissions of polybrominated diphenyl ethers from U.S houses and garages. *Environ Sci Technol* 43:2693-2700.

Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., Rüden H. 2004. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14:188-195.

Mercier F., Glorennec P., Thomas O., Le Bot B. New development in GC/MS/MS for the analysis of semi-volatile organic compounds in settled house dust. 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Italy, May 30 - June 4. 2010.

Rudel RA., Camann D., Spengler JD., Korn LF., 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.

Stapleton HM., Harner T., Shoeib M., Keller JM., Schantz MM., Leigh SD., Wise SA. 2006. Determination of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust standard reference materials. *Anal Bioanal Chem* 384:791-800.

Weschler CJ., Nazaroff WW. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42:9018-9040.

Cumulative indoor exposure to SVOCs in France (ECOS Project): measurements of endocrine disruptors in 30 French dwellings -Ecos'Per study

BLANCHARD O.^{1,2,*}, GLORENNEC P.^{1,2}, MERCIER F.^{1,2}, BONVALLOT N.^{1,2}, CHEVRIER C.², RAMALHO O.³, MANDIN C.^{3,2}, LE BOT B.^{1,2}

¹ EHESP Rennes, Sorbonne Paris Cité, France.

² INSERM, UMR 1085, IRSET Institut de Recherche sur la santé, l'environnement et le travail, Rennes, France.

³ University of Paris-Est, Scientific and Technical building center (CSTB), Marne la Vallée, France.

* Corresponding email: olivier.blanchard@ehesp.fr

CONTEXT & AIMS OF THE WORK

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) include a large number of chemical substances used in many consumer products including pesticides, plasticizers, flame retardants... SVOCs are ubiquitous in indoor environments, emanating from their original sources and partitioning among several compartments, including the gas phase, airborne particles and settled dust. Human exposure assessment requires that we measure the contamination in all these compartments (Mercier et al., Environmental Science and Technology, 2011).

The aim of this study was to describe concentrations in indoor air and settled dust in French dwellings for a wide range of SVOCs suspected to be endocrine disruptors. Compounds were selected and ranked on the basis of toxicity and contamination (Bonvallot et al., Indoor Air 2010). 36 potential endocrine disruptor compounds were selected for this study: 8 phthalates, 6 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), 3 bisphenols, 11 polychlorinated biphenyls (PCBs), and 8 pesticides.

MATERIAL & METHOD

Dwellings Selection: 30 dwellings were chosen within the PELAGIE mother-child cohort, Brittany, France. Measurements were coupled with a detailed questionnaire of the characteristics of the dwellings including potential emission sources of the targeted compounds and airing habits.

Indoor air samples were collected during one week (7 days) in the living room. Airborne particles and gas phase were collected with a URG personal sampler (Fig. 1) (University Research Glassware, Chapel Hill, NC). URG samplers were used with a size-selective impactor inlet with an average particle-size cut-point of 10 µm. Airborne particles were collected on a 25-mm quartz filter (Whatman QMA) and gaseous pollutants trapped on a polyurethane foam plug (PUF) encased in a glass holder. URG was connected to a sampling pump (Gilian model GilAir-5) operating at a constant flow rate of 2 L/min.

Dust samples were collected using a commercial vacuum cleaner, modified to collect dust in a cellulose extraction thimble inserted between the crevice tool and the vacuum tube extender (Fig.2). The crevice tool was covered with an aluminum foil in order to avoid contact between dust and plastic parts. Dust was sampled on the floor of the living room after the sampling air. Before extraction, dust was sieved to < 100 µm and weighed.

Extraction method: dust and air samples (PUF) were extracted by pressurized liquid extraction with dichloromethane.

Analytical methods: dust extracts (after the clean-up step) and air extracts (PUF) were analyzed by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS). Airborne particles collected on quartz filters were analyzed by thermo-desorption coupled with chromatography (TD/GC/MS) (Mercier et al., Journal of Chromatography, 2012).



Fig.1: URG personal sampler



Fig.2: vacuum dust sampler

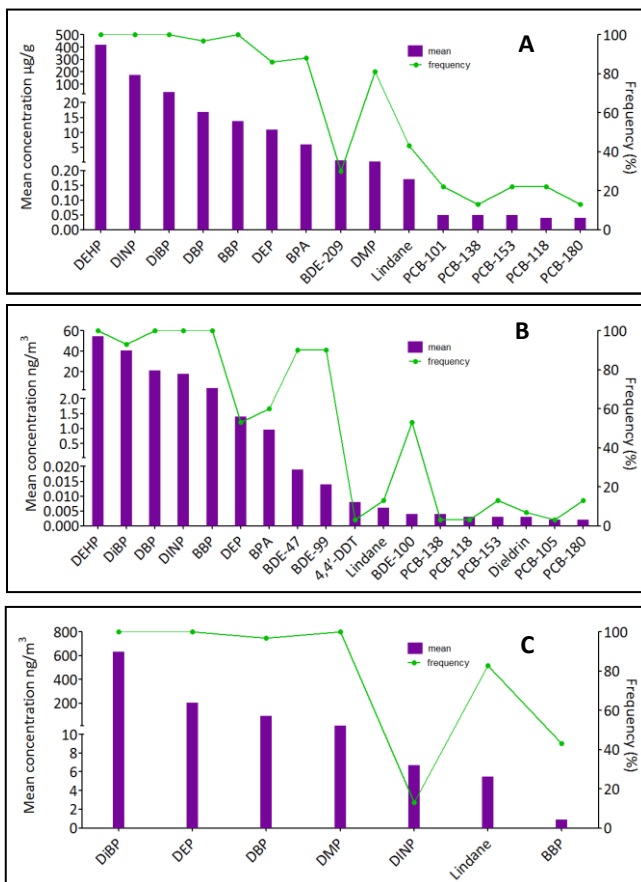


Fig.3: SVOC frequency of quantification and concentrations in dust (A), PM₁₀ (B) and gas phase (C).

RESULTS

The dwelling sample was composed of 27 houses and 3 apartments located in urban or suburban (n = 12) and in rural area (n = 18). Half of the dwellings were built before 1990.

In dust: 24 compounds were detected. The highest concentrations were measured for phthalates > BPA > BDE 209 > lindane > PCBs. Four phthalates were detected in 100% of dwellings. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DiNP) were present at the highest concentrations with a median concentration of 289 and 131 µg/g, respectively. Bisphenol A (BPA) was detected in 88% of dwellings with a median concentration of 4.7 µg/g and a highest concentration of 20.0 µg/g. For PBDEs, PCBs and pesticides, median concentrations were lower than the limit of quantification (LQ).

In gas phase: 21 compounds were detected. Phthalates were most abundant. Diisobutyl phthalate (DiBP), diethyl phthalate (DEP), dimethyl phthalate (DMP) were detected in 100% and dibutyl phthalate (DBP) in 97% of the samples. DiBP, DEP and DBP median concentrations were 326, 156 and 83 ng/m³, respectively. Lindane was detected in 83% of samples with a median concentration of 1.2 ng/m³. PBDEs and PCBs median concentrations were lower than LQ.

In airborne particles: 24 compounds were detected. DEHP, DBP, DiNP and benzylbutyl phthalate (BBP) were detected in 100%, DiBP in 93% and BDEs-47 and 99 in 90% of samples. The highest median concentrations were measured for DEHP, DiBP, DBP and DiNP with 41.5, 30.2, 16.9 and 15.7 ng/m³, respectively. BPA was detected in 60% of samples with a median concentration of 0.64 ng/m³. PCBs and pesticides median concentrations were lower than LQ.

CONCLUSIONS

Potential endocrine disrupting chemicals have been detected in French dwellings. Compounds were detected in settled dust, gas phase and airborne particles. Phthalates were detected at the highest concentrations in both air and dust. This is the first study focusing on these compounds in French dwellings with separate assessment of the gas phase, airborne particles and settled dust. The results of this study will be used to test a partitioning model of SVOCs between the three compartments, within the ECOS project (see Glorennec et al. PNRPE 2012).

Funding: this research was funded by Anses (French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety).

Annexe 2 : Valorisation associée au projet

Articles

Mercier F., Glorennec P., **Blanchard O.**, Le Bot B. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography / mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2012; 1254:107-14.

RAFFY G., MERCIER F., **BLANCHARD O.**, DERBEZ M., DASSONVILLE C., BONVALLOT N., GLORENNEC P., LE BOT B. Semi-Volatile Organic Compounds in the air and dust of 30 French schools. *Soumis à Environmental Science & Technology*.

MANDIN C., GLORENNEC P., RAMALHO O., **BLANCHARD O.**, BONVALLOT N., MERCIER F., Le BOT B. Review article. Semi-volatile organic compounds: key-issues regarding indoor exposure. *En préparation*.

Communications orales

Congrès internationaux

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallot N., Le Bot B. Cumulative Indoor Exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: progression of the ECOS project. conference, Hong-Kong, 2014

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallot N., Le Bot B. Cumulative Indoor Exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: progression of the ECOS project. Airmon Conference, Marseille, 2014.

Le Bot B., Warembourg C., Mercier F., Gilles E., Raffy G., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Chevrier C., Glorennec P. Neurotoxic Semi Volatile Organic Compounds (SVOCs) in house settled dust: contamination and determinants. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Mandin C., Mercier F., Lucas J-P., Ramalho O., Gilles E., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Glorennec P., Le Bot B. ECOS-PM: A Nationwide Survey of Semi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air. Indoor Air conference, Hong-Kong, 2014.

Raffy G., Mercier F., **Blanchard O.**, Derbez M., Dassonville C., Bonvallet N., Glorennec P., Le Bot B. Semi-Volatile Organic Compounds in the air and dust of 30 French schools. Airmon conference, Marseille, 2014.

Mandin C., Mercier F., Lucas J-P., Olivier Ramalho., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Gaëlle Raffy., Erwann Gilles., Glorennec P., Le Bot B. Semi-volatile organic compounds in home settled dust: a nationwide survey in France. Conference of the International Society of Environmental Epidemiology (ISEE), the International Society of Exposure Science (ISES), and the International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ), Basel, Switzerland, 2013. Environ Health Perspect; <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.ehbase13>

Glorennec P., Mercier F., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Ramalho O., Mandin C., et al. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Mercier F., Raffy G., Derbez M., Glorennec P., **Blanchard O.**, Bonvallet N., et al. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: Contamination levels in thirty French schools. Indoor Air Conference, Austin, TX, USA, 2011.

Congrès nationaux

Mandin C., Fabien Mercier., Jean-Paul Lucas., Olivier Ramalho., **Olivier Blanchard.**, Nathalie Bonvallet., Gaëlle Raffy., Erwann Gilles., Philippe Glorennec., Barbara Le Bot. Multiple exposure to SVOCs: a nationwide survey in home settled dust in France. 4e Congrès national Santé Environnement. Cancer et Environnement 28-29 Nov. 2013 Lyon, France.

Le Bot B., Mercier F., **Blanchard O.**, Glorennec P. Projet ECOS-Habitat : Développement métrologique pour la recherche de composés organiques semi-volatils (COSVs) en environnement intérieur (gaz, particules en suspension et poussières déposées). Journées techniques RSEIN / OQAI « les particules dans l'air intérieur », 2010, Lille, France.

Glorennec P., Mercier F., **Blanchard O.**, Bonvallet N., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. Projet ECOS-Habitat : Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risques pour le développement de l'enfant. Journées techniques RSEIN / OQAI « les particules dans l'air intérieur », 2010, Lille, France.

Communications affichées

Glorennec P., Mandin C., Mercier F., **Blanchard O.**, Fournier K., Ramalho O., Lucas J.P., Bonvallet N., Le Bot B. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds

(SVOCs) in France: the ECOS project. Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disrupters. International Conference PNRPE, Paris, 2012.

Le Bot B., Mercier F., Raffy G., Derbez M., **Blanchard O.**, Bonvallot N., Glorennec P. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: Contamination levels in thirty French Schools - Recent advances on the environmental and health effects of endocrine disrupters. International Conference PNRPE, Paris, 2012.

VU :

Le Directeur de Thèse
GLORENNEC Philippe

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINÉAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,

(Nom et Prénom)

