

anses

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



*Connaître, évaluer, protéger*

# Valeurs guides de qualité d'air intérieur

## Le trichloroéthylène

Avis de l'Anses  
Rapport d'expertise collective

Novembre 2019 - Édition scientifique



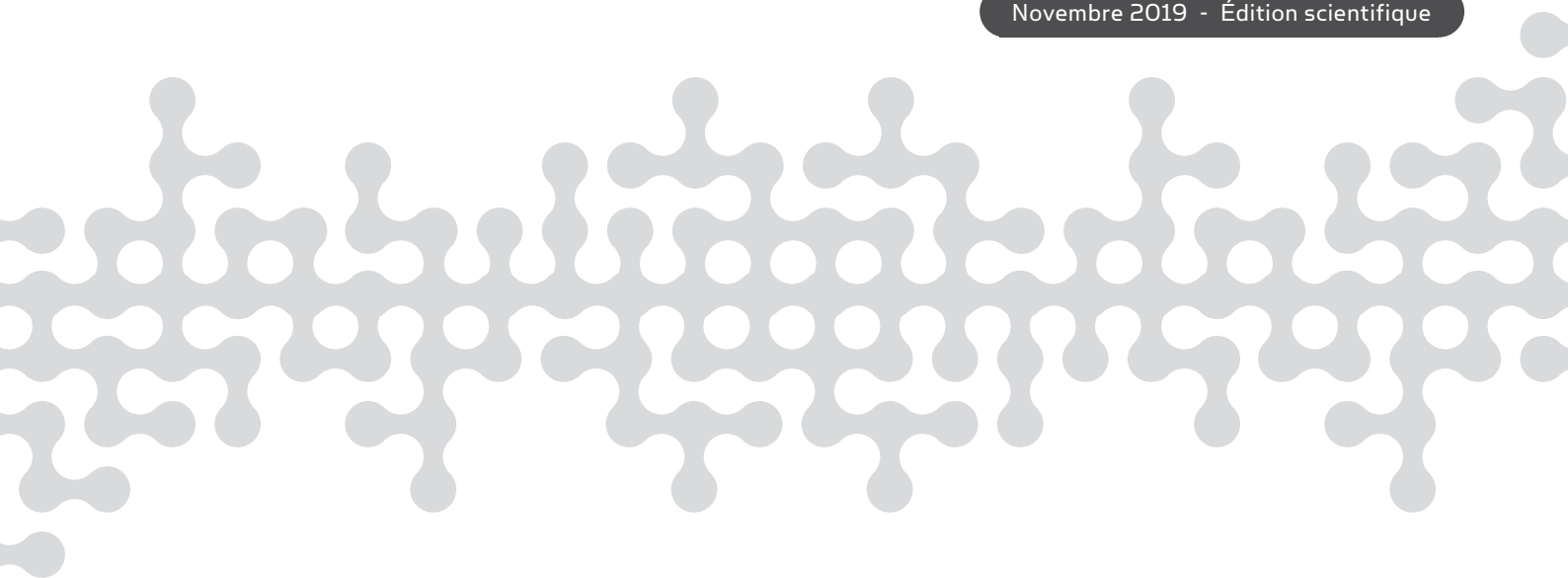


# Valeurs guides de qualité d'air intérieur

## Le trichloroéthylène

Avis de l'Anses  
Rapport d'expertise collective

Novembre 2019 - Édition scientifique





Le directeur général

Maisons-Alfort, le 7 novembre 2019

## **AVIS** **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

**relatif à l'actualisation des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) pour le trichloroéthylène**

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont publiés sur son site internet.*

---

### **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

La qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments constitue une préoccupation croissante de santé publique en France comme dans d'autres pays. Chaque individu passe en effet en moyenne, en climat tempéré, 85 % de son temps dans des environnements clos dont une majorité dans l'habitat. L'air intérieur peut par ailleurs être pollué par un grand nombre d'agents qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques. L'exposition aux polluants de l'environnement intérieur peut ainsi avoir des conséquences sur la santé qui sont le plus souvent difficilement quantifiables avec précision.

L'Agence nationale chargée de la sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (Anses) poursuit une activité d'expertise visant à produire des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI), fondées sur des critères sanitaires.

Les VGAI ont été définies comme des concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale, en l'état des connaissances actuelles. Elles visent à préserver la population de tout effet néfaste lié à l'exposition par inhalation à cette substance. Cette définition est directement applicable aux valeurs guides construites pour protéger d'effets à

seuil de dose. Dans le cas d'un effet sans seuil de dose identifié, les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à des probabilités de survenue de cet effet.

Le trichloroéthylène a fait l'objet de plusieurs travaux au sein de l'Anses, notamment l'élaboration de VGAI en 2009, l'analyse critique des valeurs toxicologiques de référence (VTR) de l'US EPA en 2013, de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) en 2017, de VTR par inhalation pour les effets subchroniques et chroniques en 2018.

La démarche de construction d'une VGAI étant similaire à celle d'une VTR par voie respiratoire, l'Anses a souhaité mettre à jour les VGAI pour le trichloroéthylène dans le cadre de sa mission pérenne en se basant sur les travaux de l'Anses relatifs à la proposition de VTR par voie respiratoire pour le trichloroéthylène (Anses, 2018).

## **2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE**

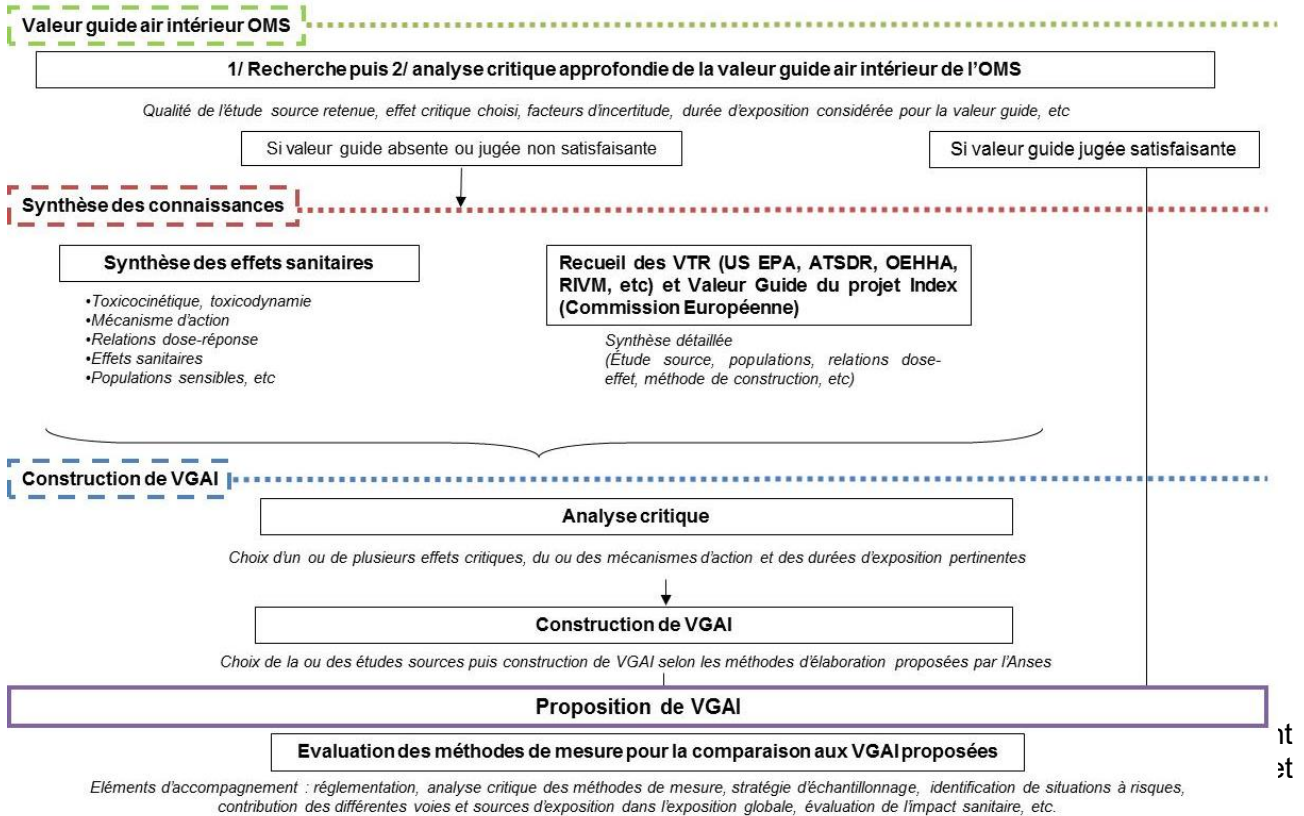
L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

Pour conduire ces travaux d'expertise, différents collectifs ont été mobilisés :

- Le CES « valeurs sanitaires de référence », appelé CES VSR, qui a la charge de l'élaboration et de la validation des diverses valeurs de référence sur lesquelles l'Anses est sollicitée (VTR, VLEP/valeur limite biologique (VLB)/ valeur biologique de référence (VBR), VGAI, Derived No Effect Level (DNEL)). Le CES VSR a expertisé les données existantes relatives au danger du trichloroéthylène et a proposé des nouvelles VTR en 2018. Il s'est basé sur ces travaux pour proposer une mise à jour des VGAI du trichloroéthylène qui dataient de 2009, en cohérence avec les nouvelles VTR publiées en 2018.
- Le groupe de travail « Métrologie » assure la cohérence des travaux d'expertise de l'Anses relatifs aux VGAI et aux VLEP en ce qui concerne l'évaluation des méthodes de mesures disponibles pour la comparaison des niveaux d'exposition sur le lieu de travail et dans l'air intérieur. Considérant les VGAI proposées par le CES VSR, il a évalué les méthodes de mesure du trichloroéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur existantes.
- Le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens », appelé CES Air, a adopté les travaux du GT Métrologie et formulé des recommandations sur la base des données existantes relatives aux méthodes de mesure du trichloroéthylène pour comparaison des niveaux de concentrations avec les VGAI.

## Méthode d'expertise

La démarche générale d'élaboration de VGAI est synthétisée ci-dessous :



Les travaux ont été présentés aux différents CES impliqués entre mars et septembre 2019.

Le CES VSR a validé la mise à jour des VGAI pour le trichloroéthylène le 21 mars 2019. Le CES Air a validé les recommandations relatives aux méthodes de mesure du trichloroéthylène, en lien avec les nouvelles VGAI proposées, lors de la séance du 19 septembre 2019.

## **3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DES CES VSR ET CES AIR**

### **3.1. Conclusions et recommandations du CES « VSR » sur l'élaboration de VGAI pour le trichloroéthylène**

A partir de l'analyse et des conclusions du CES VSR sur l'élaboration de VTR pour le trichloroéthylène, une synthèse de ces travaux d'expertise est présentée ci-dessous :

Des données chez l'Homme et l'animal sont disponibles concernant les effets sur la santé induits par le trichloroéthylène.

Suite à une exposition court terme, chez l'Homme exposé par inhalation à de fortes concentrations en trichloroéthylène, la principale cible est le système nerveux central (SNC). En effet, lors d'expositions massives (plusieurs centaines de ppm), des états d'excitation suivis d'une dépression du SNC (syndrome ébrieux, pouvant conduire jusqu'au coma) ont été mis en évidence. Des lésions neurologiques, notamment au niveau des nerfs optique et trijumeau, ont également

été rapportées à la suite d'expositions accidentelles et seraient imputables au dichloroacétylène, produit de dégradation du trichloroéthylène en milieu basique.

Plusieurs études réalisées en conditions contrôlées sur de petits effectifs ont rapporté des effets neurologiques mineurs (étourdissements, fatigue, somnolence) chez des volontaires sains. Les effets ont été observés pour des expositions à partir de 200 ppm (1092 mg.m<sup>-3</sup>).

Les études expérimentales chez l'animal confirment que les effets sur le SNC sont les plus sensibles suite à une exposition au trichloroéthylène par inhalation.

Suite à une exposition long terme, des effets rénaux (altérations du tubule proximal), des atteintes neuropsychiques (syndrome psychosomatique avec anesthésie, céphalées, troubles de la mémoire, etc. et syndrome végétatif avec sueurs, troubles fonctionnels, vertiges, etc.), des effets hépatiques (nécrose hépatique, stéatose hépatique, cirrhose, hépatite, syndrome de Stevens-Johnson, ictères jusqu'à des défaillances hépatiques sévères, augmentation des concentrations de cholestérol et d'acide biliaire) et des effets immunologiques (immunosuppression, auto-immunité) sont mis en évidence chez l'Homme.

Chez l'animal, le trichloroéthylène induit principalement des effets neurologiques corroborant les études réalisées chez l'Homme, des effets rénaux et des effets hépatiques.

Concernant les effets sur la reproduction, chez l'Homme, des études épidémiologiques en milieu professionnel ont observé une altération de la morphologie des spermatozoïdes, une hyperzoospermie, une baisse de la libido et une altération de la fertilité. Quelques effets ont été observés chez des femmes exposées au trichloroéthylène ou à des mélanges de solvants dont le trichloroéthylène, tels qu'une augmentation des perturbations du cycle menstruel ou une diminution de la fertilité. Au final, les effets sur la reproduction ont été rapportés mais à des niveaux élevés d'exposition ou dans des études présentant des biais méthodologiques, ce qui limite leur interprétation.

Chez le rongeur, plusieurs études récentes indiquent que l'exposition au trichloroéthylène entraîne une toxicité pour la reproduction avec des effets sur la fertilité.

Concernant les effets sur le développement, certaines études chez l'Homme et des données animales indiquent un risque d'augmentation de l'incidence des malformations cardiaques sans aboutir à des preuves suffisantes d'un lien causal entre l'exposition au trichloroéthylène et ces malformations.

Concernant les effets génotoxiques et cancérigènes, les résultats des études de génotoxicité *in vivo* et *in vitro* suggèrent que le trichloroéthylène possède un faible pouvoir mutagène et semble être faiblement génotoxique pour les cellules somatiques.

De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence un lien entre l'exposition au TCE et la survenue de divers cancers. L'exposition au trichloroéthylène a été associée à la survenue de cancers rénaux, hépato-biliaires et de lymphomes non-Hodgkinien (LNH).

D'après le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), le trichloroéthylène est classé comme cancérigène pour l'Homme (classification dans le groupe 1) grâce à des preuves épidémiologiques soutenues par des données mécanistiques (CIRC, 2014a). Le trichloroéthylène est classé depuis 2001 par l'Union européenne comme substance cancérigène de catégorie 1B selon le règlement n°1272/2008, dit CLP.



Chez l'animal, quelques études anciennes ont évalué la cancérogénicité pour la voie respiratoire. Elles mettent en évidence des tumeurs pulmonaires, hépatiques et des lymphomes chez la souris et des tumeurs rénales et des cellules de Leydig chez le rat Sprague-Dawley.

A noter que le seuil olfactif le plus bas est d'environ 110 mg.m<sup>-3</sup>.

**Concernant la proposition de VGAI**, les travaux d'expertise relatifs à la proposition de VTR par inhalation pour le trichloroéthylène, publiés en 2018 et présentés dans le tableau en Annexe 1, ont servi de base à la mise à jour des VGAI du TCE.

Considérant ces travaux, il est proposé une mise à jour des VGAI du trichloroéthylène.

Pour les effets aigus du trichloroéthylène, aucune VTR n'a pu être construite par l'Anses en raison de l'absence de données de qualité suffisante mettant en évidence des effets neurotoxiques en lien avec des expositions à court terme.

Pour des expositions à long terme, les effets rénaux, principalement au niveau tubulaire, ont été retenus pour la construction des VTR subchronique et chronique de l'Anses établies à 3,2 mg.m<sup>-3</sup>. Le mécanisme de néphrotoxicité est bien identifié. Cet effet apparait à de faibles doses chez l'animal, et sa transposition à l'Homme est plausible. Considérant la modélisation cinétique en fonction de durée d'exposition, le respect de la valeur subchronique protégera de la survenue d'effets non cancérogènes à long terme.

Les effets cancérogènes du trichloroéthylène au niveau rénal ont fait l'objet de nombreuses études chez l'Homme. L'approche retenue pour la construction de la VTR de l'Anses en 2018 repose sur l'absence de seuil en-dessous duquel aucune atteinte rénale n'est attendue en raison de la complexité et des incertitudes sur le mécanisme d'action génotoxique du trichloroéthylène. Compte tenu de la définition des VGAI, seule la proposition de VGAI long terme basées sur la VTR cancérogène a été retenue car elles sont plus protectrices. Les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à une probabilité supplémentaire de survenue de la maladie de 1 pour 100 000 (niveau de risque de 10<sup>-5</sup>) et de 1 pour 1 000 000 (niveau de risque de 10<sup>-6</sup>) individus exposés durant la vie entière à la substance.

**VGAI françaises proposées par l'Anses**

Etude clé	Effet critique	VGAI	Durée d'application
<b>VGAI intermédiaire</b>			
Maltoni <i>et al.</i> (1988)	Effet rénal	3,2 mg.m <sup>-3</sup>	Pour une exposition de 14 jours à 1 année
<b>VGAI long terme</b>			
Charbotel <i>et al.</i> (2006)	Carcinome rénal	1 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-6</sup> 10 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-5</sup>	Pour une exposition vie entière

### 3.1. Conclusions et recommandations du CES « Air » sur l'évaluation des méthodes de mesure du trichloroéthylène

Le CES « Air » observe que :

- La concentration médiane en trichloroéthylène mesurée dans l'air intérieur dans la campagne nationale Logements de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) (2003-2005) est de  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Ce niveau correspond à la VGAI long terme associée à une probabilité supplémentaire de survenue du cancer rénal de 1 pour 1 000 000 individus exposés durant la vie entière à la substance. La VGAI long terme associée à une probabilité supplémentaire de survenue du cancer rénal de 1 pour 100 000 individus de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  correspond au percentile 96 des concentrations dans l'air intérieur des logements.

Dans moins d'un pourcent des logements français, le niveau de concentration dans l'air intérieur a dépassé la VGAI intermédiaire de  $3\,200 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

- Dans le cas de situations de pollution, les concentrations peuvent être plus élevées. Par exemple, le Laboratoire central de la préfecture de police (LCPP) a mesuré une concentration de  $41 \text{ mg.m}^{-3}$  ( $41\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) dans un vide sanitaire en présence d'une cuve d'une ancienne blanchisserie qui a entraîné une concentration en trichloroéthylène de  $36 \mu\text{g.m}^{-3}$  dans la chambre du pavillon.
- L'exposition au trichloroéthylène dans l'air intérieur est souvent simultanée à celles d'autres substances chimiques, en particulier d'autres composés chlorés comme le tétrachloroéthylène.

Concernant les méthodes de mesure du trichloroéthylène, le CES « Air » conclut les éléments suivants :

- Trois méthodes de mesure ont été classées comme indicatives pour la comparaison aux VGAI du trichloroéthylène établies à 1 et  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  (cf. Tableau en annexe) et nécessitent de réaliser des études de validation complémentaires<sup>1</sup> :
  - **Prélèvement actif, désorption thermique, analyse en chromatographie en phase gazeuse (méthode n°1).** Il est retenu la mise en œuvre de la méthode avec un support Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 et une analyse GC-MS ;
  - **Prélèvement passif, désorption thermique, analyse en chromatographie en phase gazeuse (méthode n°2).** Il est retenu la mise en œuvre de la méthode avec un support Carbograph 4 et une analyse GC-MS ;
  - **Prélèvement par canister, pré-concentration, analyse en chromatographie en phase gazeuse (méthode n°3)** Il est retenu la mise en œuvre de la méthode **en mode dépression** avec régulateur de débit et une analyse GC-MS en mode SIM ;
- Les autres méthodes existantes, détaillées en Annexe 2, ne sont pas adaptées pour la réalisation de mesures du trichloroéthylène dans l'air intérieur sur plusieurs jours car elles ne permettent pas de mesurer des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g.m}^{-3}$  correspondant aux VGAI établies pour les effets cancérigènes. Trois d'entre elles semblent plus adaptées pour mesurer des niveaux correspondant à ceux de la VGAI intermédiaire à  $3\,200 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Il s'agit des méthodes n°1, 4 et 5 présentés en Annexe 2.

<sup>1</sup> Il existe un référentiel LABREF 30 du COFRAC établissant les exigences spécifiques pour les organismes procédant à des mesures dans le cadre de la surveillance réglementaire de la qualité de l'air intérieur.

**Concernant la mesure du trichloroéthylène dans l'air intérieur, au regard des VGAI proposées, le CES « Air » recommande :**

- de mettre en œuvre les trois méthodes indicatives pour le suivi des VGAI long-terme à 1 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en complétant leur validation par les éléments suivants :
  - Préciser l'étendue de mesure des méthodes reposant sur un système de prélèvement actif ou par canister (méthode n°1, 3),
  - Evaluer :
    - la rétrodiffusion pour la réalisation de mesure sur de longues durées à partir de dispositifs de prélèvement passif (méthode n°2)
    - les incertitudes de mesures et les taux de récupération à différentes concentrations dans les 2 gammes de concentration à couvrir.
- de recourir à d'autres méthodes de mesure du trichloroéthylène dans le cas de situations de pollution ou faisant craindre des niveaux très élevés d'exposition de l'ordre du  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les méthodes n°1, 4 et 5 semblent les mieux adaptées car elles disposent de données de validation spécifiques au trichloroéthylène issues de protocoles relatifs à l'air des lieux de travail. La méthode reposant sur une désorption thermique (méthode n°1) offre en général une meilleure sensibilité et présente l'avantage de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant toxique (disulfure de carbone utilisé pour la désorption).

**Compte tenu de l'exposition simultanée à différentes substances chlorées fréquemment observée, le CES « Air » recommande :**

- de considérer l'élaboration de VGAI pour un mélange de solvants chlorés dans le cadre des travaux d'expertise sur les mélanges menés par l'Anses.

#### **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations des CES « Valeurs sanitaires de référence » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » présentées ci-dessus.

L'Agence rappelle qu'une valeur guide de qualité d'air intérieur (VGAI) propose un cadre de référence s'appuyant exclusivement sur des critères sanitaires et destiné à protéger la population générale des effets sanitaires liés à une exposition à la pollution de l'air par inhalation. Les VGAI sont destinées aux pouvoirs publics afin qu'ils fixent des valeurs de gestion du risque.

L'actualisation des connaissances sur les effets du trichloroéthylène conduit notamment l'Anses à recommander deux nouvelles valeurs long terme de 1 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour protéger des effets cancérogènes basées sur des niveaux de risque caractérisés respectivement par une probabilité supplémentaire de survenue de 1 pour 1 000 000 et 1 pour 100 000.

A ce jour, l'Anses a élaboré des VGAI pour les substances suivantes : formaldéhyde (mise à jour en 2018), monoxyde de carbone (2007), benzène (2008), naphtalène (2009), trichloroéthylène (mise à jour en 2019), tétrachloroéthylène (2010), particules (2010), acide cyanhydrique (2011), dioxyde d'azote (2013), acroléine (2013), acétaldéhyde (2014), l'éthylbenzène (2016) et toluène (2018).

Dr Roger Genet

## **MOTS-CLES**

Valeur guide de qualité d'air intérieur, VGAI, trichloroéthylène, 79-01-6, inhalation, aiguë, subchronique, chronique, cancer

Air quality guideline, IAQG, trichloroethylene, 79-01-6, inhalation, acute, subchronic, chronic, cancer

## ANNEXE 1

Tableau des VTR subchronique et chroniques par voie respiratoire proposées pour le trichloroéthylène (Anses, 2018).

Type de VTR	Organisme	Effet critique (étude clé)	Concentration critique	UF	VTR
VTR aiguë	Le CES n'a pas identifié dans la littérature de données quantitatives de qualité suffisante sur des expositions à court terme par inhalation pour construire une VTR aiguë malgré l'existence d'effets neurologiques. Ainsi, le CES ne propose pas de VTR aiguë.				
VTR subchronique	Anses	Reprise de la VTR chronique			3,2 mg.m <sup>-3</sup> (0,58 ppm)
					Niveau de confiance moyen/fort
VTR chronique	Anses	Effet rénal observé chez des rats mâles  Maltoni <i>et al.</i> (1988)	NOAEC = 100 ppm LOAEC = 300 ppm BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> = 238 ppm <u>Ajustement temporel</u> BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> ADJ = 238 x 5/7 x 7/24 = 49,6 ppm <u>Ajustement allométrique</u> BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> ADJ = 43,7 ppm (DCVC)	75 UF <sub>A</sub> = 2,5 UF <sub>H</sub> = 10 UF <sub>D</sub> = 3	3,2 mg.m <sup>-3</sup> (0,58 ppm)
					Niveau de confiance moyen/fort
VTR cancérigène	US EPA	Carcinome rénal  Charbotel <i>et al.</i> (2006)	Régression linéaire avec utilisation de tables de survie américaine, estimation de taux d'incidence « de fond » de cancer rénal, et conversion des données d'exposition professionnelle en exposition environnementale → POD = LEC <sub>01</sub> = 1,82 ppm Extrapolation linéaire à l'origine → ERU <sub>cancer rein</sub> = 5,49.10 <sup>-3</sup> (ppm) <sup>-1</sup>		10 <sup>-6</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> 5,49.10 <sup>-3</sup> (ppm) <sup>-1</sup>
					Concentrations associées à plusieurs niveaux de risques : 10 <sup>-4</sup> : 100 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-5</sup> : 10 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-6</sup> : 1 µg.m <sup>-3</sup>
					Niveau de confiance moyen/fort

## ANNEXE 2

Tableau : Classement des méthodes de mesure du trichloroéthylène pour le suivi des VGAI long terme

Méthode			Protocoles	Catégorie Pour le suivi des VGAI Long terme			
				1 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-6</sup> )		10 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-5</sup> )	
				sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois	sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	Tenax TA Chromosorb 106	DGUV Inf213-565 Meth 3 DFG solvent Mixt Meth 5	3		3	
		Carbotrap/Carbopack X/Carboxen-569	EPA TO-17/TO-17r Ribes et al. (2007) Gallego et al. (2011a)	2 à 10 mL.min <sup>-1</sup>	2 à 70 mL.min <sup>-1</sup>	3	2 à 7 mL.min <sup>-1</sup>
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	Chromosorb 106	DFG solvent Mixt Meth 5 MDHS 80 MDHS 104 (2) NF EN ISO 16017-2	3		3	
		Carbograph 4 (radiello ®)	LCSQA 2006/2007 OQAI (2007) Gallego et al. (2011a, b)	2	3	2	3
3	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS		EPA-TO-14AR EPA TO-15 LCSQA 2004	3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm	3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS		NIOSH 1003 NIOSH 1022 DGUV Inf213-565 Meth 2 Metropol M-410 Metropol M-412 OSHA 1001 INSHT MTA/MA-013/A16 INSHT MTA/MA-045/A00 BGI 505-65E	3		3	
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS		OSHA 1001	3		3	
6	Prélèvement direct ou sur poche Tedlar Analyse par GC/PID portable		NIOSH 3701 EPA TO-14A (annex B)	3		3	
7	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space - GC/FID		DFG Solvent Mixt Meth 4	3*		3*	

(\*) : Méthode non évaluable en l'absence de données de validation ;





---

## Actualisation des valeurs guides de qualité d'air intérieur

Trichloroéthylène (CAS n°79-01-6)

---

Mission permanente « Valeurs guides de qualité d'air intérieur »

Saisine « 2019-SA-0088 – Trichloroéthylène – mise à jour des VGAI »  
Saisine liée « 2016-SA-0116 – VTR Trichloroéthylène »

### **RAPPORT d'expertise collective**

Comité d'experts spécialisé « Evaluation risques liés aux milieux aériens »

Comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de référence »

Groupe de travail « Métrologie »

Septembre 2019

## Mots clés

---

Valeur guide de qualité d'air intérieur, VGAI, trichloroéthylène, 79-01-6, inhalation, aiguë, subchronique, chronique, cancer

Air quality guideline, IAQG, trichloroethylene, 79-01-6, inhalation, acute, subchronic, chronic, cancer

# Présentation des intervenants

**PRÉAMBULE** : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

## COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

- **CES « Valeurs sanitaires de référence » - (2017-2020) – 21 mars 2019.**

### Président

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue à l'Association Interentreprises pour la Santé au Travail 19 – Compétences : Médecine du travail, toxicologie

### Vice-président

M. Raymond VINCENT - Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

### Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'Université de Montréal – Compétences : Chimiste toxicologue, hygiène industrielle

M. Stéphane BINET – Pharmacien toxicologue à la Direction des Études et Recherches à l'INRS – Compétences : toxicologie générale et industrielle

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Compétences : Pharmacien toxicologue, toxicologie générale

Mme Anne CHEVALIER – Retraîtée de l'Institut de Veille Sanitaire - Compétences : épidémiologie

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies du CIRC (IMO). Centre International de Recherche sur le Cancer - Compétences : biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à Santé publique France – Compétences : biochimie, toxicologie – démission juin 2019

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Compétences : Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Rex FITZGERALD – Expert en toxicologie réglementaire au Centre Suisse de Toxicologie Humaine Appliquée - Compétences : toxicologie de la reproduction, neurotoxicité du développement, évaluation des risques humains

M. Robert GARNIER – Médecin toxicologue, Centre antipoison de Paris - Compétences : Toxicologie médicale, médecine du travail

Mme Perrine HOET – Professeur à l'Université Catholique de Louvain. IREC – Compétences : médecine, toxicologie industrielle et environnementale

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste à Santé publique France – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

Mme Cécile KAIRO – Évaluateur de risques sanitaires à Santé publique France - Compétences : Docteur en pharmacie spécialisé en environnement, toxicologie générale et évaluation des risques

Mme Laila LAKHAL – Ingénieur INRA unité Toxalim - Compétences : Toxicologie, métabolisme, perturbateurs endocriniens

M. Frédéric LIRUSSI – Maître de Conférences des Universités– Praticien Hospitalier (MCU-PH) à l'UFR des Sciences de Santé & CHU de Dijon - Compétences : Toxicologie Clinique, Toxicologie analytique, Immunité Innée, Reprotoxicité

Mme Anne MAITRE – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) au Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, CHU de Grenoble ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations », Laboratoire TIMC, Université Grenoble Alpes – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie à l'INRS – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE – décédée en mars 2019

Mme Anne PLATEL – Maître de conférences à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Lille – Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille - Compétences : Toxicologie, Génotoxicité, QSAR

M. Henri SCHROEDER – Professeur associé à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine– Laboratoire CALBINOTOX, EA 7488 - Pharmacien neurobiologiste - Compétences : Neurotoxicité, polluants environne taux, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève - Compétences : Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS - Compétences : Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

M. Claude VIAU – Professeur titulaire retraité, actuellement Professeur associé du Département de santé environnemental et santé au travail, École de santé publique à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, Indicateurs Biologiques d'Exposition, hygiène industrielle, métrologie des polluants

▪ **CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » – (2017-2020) – 04 avril et 19 septembre 2019**

**Présidente**

Mme Rachel NADIF – Chargée de Recherche (INSERM – Directrice adjointe UMR-S 1168) – Spécialité : épidémiologie, santé respiratoire.

**Vice-président**

M. Christophe PARIS – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Rennes 1 - Inserm U1085 IRSET – Centre hospitalier universitaire de Rennes). Spécialités : épidémiologie des risques professionnels, pathologies professionnelles, santé au travail.

**Membres**

Mme Sophie ACHARD – Enseignant chercheur, maître de conférence (Université Paris Descartes) – Spécialité : toxicologie environnementale.

Mme Christina ASCHAN-LEYGONIE – Enseignant-chercheur (Université Lumière Lyon 2 - UMR 5600 Environnement Ville Société - EVS) - Spécialités : géographie, milieux urbains, inégalités de santé.

M. Denis BEMER – Responsable d'études (Institut national de recherche et de sécurité) – Spécialités : physique et métrologie des aérosols - filtration de l'air.

Mme Valérie BEX – Responsable de la cellule santé habitat (Service parisien de santé environnementale) – Spécialités : métrologie des polluants biologiques, qualité de l'air intérieur.

Mme Nathalie BONVALLOT – Enseignant chercheur (Ecole des hautes études en santé publique) – Spécialités : toxicologie, évaluation des risques sanitaires.

M. Denis CAILLAUD – Professeur des universités, praticien hospitalier (CHU de Clermont-Ferrand) – Spécialités : pneumologie, allergologie, épidémiologie-environnement (pollens, moisissures).

M. Jean-Dominique DEWITTE - Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Brest) – Spécialités : santé travail, pneumologie.

M. Marc DURIF – Responsable de Pôle (Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Spécialités : métrologie et méthode d'analyse des polluants de l'air, caractérisation des expositions.

Mme Emilie FREALLE – Praticien Hospitalier (Centre Hospitalier Régional Universitaire de Lille, Institut Pasteur de Lille) – Spécialités : écologie microbienne de l'air, microbiologie analytique, évaluation et prévention du risque microbiologique, surveillance de l'environnement intérieur.

M. Philippe GLORENNEC – Enseignant chercheur (Ecole des hautes études en santé publique – Institut de recherche sur la santé, l'environnement et le travail, UMR Inserm 1085) – Spécialités : évaluation des expositions et des risques sanitaires d'origine chimique.

Mme Ghislaine GOUPIL – Chef de département, adjoint au chef du pôle environnement (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) – Spécialités : métrologie des polluants (air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail), techniques d'analyses, réglementation air.

Mme Marianne GUILLEMOT – Responsable d'études (Institut national de recherche et de sécurité) – Docteur en Chimie – Spécialités : métrologie, surveillance atmosphérique et des environnements professionnels.

Mme Bénédicte JACQUEMIN – Chargée de recherche (INSERM) – Spécialités : épidémiologie environnementale, pollution atmosphérique.

M. Olivier JOUBERT – Maître de conférences (Université de Lorraine) – Spécialités : toxicologie, sécurité sanitaire.

Mme Danièle LUCE – Directrice de recherche (Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : Epidémiologie, santé travail.

Mme Corinne MANDIN – Chef de division (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) – Spécialités : évaluation des expositions et des risques sanitaires, environnements intérieurs.

M. Fabien MERCIER – Ingénieur de recherche, Responsable R&D (Ecole des hautes études en santé publique / Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé) – Spécialités : métrologie des polluants, méthodes d'analyse, air intérieur.

Mme Christelle MONTEIL – Enseignant-chercheur (Université de Rouen Normandie) – Spécialité : toxicologie.

Mme Anne OPPLIGER – Privat-Doctent & Maître d'Enseignement et de Recherche (Institut universitaire romand de Santé au Travail, Lausanne) – Spécialités : Santé travail, risques biologiques, bioaérosols, agents zoonotiques.

M. Pierre PERNOT – Responsable de service (Airparif) – Spécialités : surveillance et réglementation de la qualité de l'air.

Mme Chantal RAHERISON - Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Bordeaux) – Spécialités : pneumologie, allergologie, épidémiologie.

**GT « METROLOGIE » - (2017-2020)**

---

**Président**

M. Benoît OURY – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique organique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie organique.

**Membres**

Mme Aline BOUCHAIN – Responsable technique et QSE (ATMO Franche Comté) – Compétences : Qualité de l'air ambiant, métrologie, incertitude.

Mme Catherine HEDOIJUN-LANGLLET – Responsable du laboratoire de Toxicologie Industrielle (CRAMIF) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, hygiène industrielle, mesure des polluants.

M. Horacio HERRERA – Chef de département (Institut universitaire romand de santé au travail) – Compétences : hygiène industrielle, surveillance des ambiances de travail (métrologie, chimie analytique).

Mme Nadine LOCOGE – Professeur à l'Ecole des Mines de Douai – Compétences : qualité de l'air intérieur, chimie, métrologie des COV.

Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, mise au point de méthode de mesure, chimie inorganique.

Mme Jessica QUERON – Ingénieur d'études et de recherche (institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris)) – Compétences : qualité de l'air intérieur et de l'air des lieux de travail, métrologie des COV.

M. Olivier RAMALHO – Chef de projet multi-expositions au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et responsable métrologie à l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) – Compétences : qualité de l'air intérieur, métrologie, odeurs, chimie analytique.

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) – Compétences : qualité de l'air ambiant et de l'air intérieur, chimie physique, aérosol organique, métrologie.

M. Michel SLOIM – Retraité (anciennement Ingénieur chimiste au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, métrologie, chimie analytique.

Mme Sophie SOBANSKA – Chargée de recherche (Centre national de la recherche scientifique (CNRS)) – Compétences : Qualité de l'air, biochimie, particules, métaux.

M. THIAULT Guénaël – Chef de section (LCPP) – Compétences : qualité de l'air intérieur et de l'air des lieux de travail, métrologie, chimie.

M. Steven VERPAELE – chef de département (Mensura ASBL) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, hygiène industrielle, aérosols (Démission le 16/10/2017).

M. Raymond VINCENT – retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels.

**RAPPORTEURS**

---

**Sur l'évaluation des méthodes de mesure :**

M. Olivier RAMALHO – Chef de projet multi-expositions au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et responsable métrologie à l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) – Compétences : qualité de l'air intérieur, métrologie, odeurs, chimie analytique.

## **PARTICIPATION ANSES**

---

### **Coordination scientifique**

Mme Marion KEIRSBULCK – Chef de projets scientifiques – Anses.

### **Contribution scientifique**

Mme Aurélie MATHIEU-HUART – Chef de projets scientifiques – Anses.

Mme Marion KEIRSBULCK – Chef de projets scientifiques – Anses.

### **Secrétariat administratif**

Mme Sophia SADDOKI – Anses

## SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
Sigles et abréviations .....	11
Liste des tableaux.....	13
Liste des figures .....	14
<b>1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....</b>	<b>15</b>
1.1 Contexte .....	15
1.2 Objet de la saisine .....	16
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation .....	17
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts. ....	18
<b>2 Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>3 Informations générales.....</b>	<b>20</b>
3.1 Identification de la substance.....	20
3.2 Propriétés physico-chimiques.....	20
3.3 Réglementation .....	21
3.3.1 La classification européenne .....	21
3.3.2 Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement Reach .....	21
3.4 Sources d'émission .....	21
3.4.1 Milieu intérieur.....	22
3.4.1.1 Situation d'exposition .....	22
3.4.1.2 Concentrations dans l'air intérieur .....	22
3.4.2 Milieu extérieur.....	24
3.4.2.1 Situation d'exposition .....	24
3.4.2.2 Concentrations dans l'air extérieur .....	24
3.4.3 Ratio des concentrations intérieures/extérieures .....	25
3.5 Contributions des sources d'émission aux concentrations intérieures et des voies d'exposition dans l'exposition globale .....	25
<b>Partie A du CES VSR : Elaboration des VGAI .....</b>	<b>27</b>
<b>4 Effets sur la santé .....</b>	<b>28</b>
4.1 Toxicocinétique .....	28
4.2 Toxicité aiguë et subaiguë par inhalation.....	29
4.3 Irritation .....	29
4.4 Toxicité subchronique et chronique par inhalation.....	29
4.5 Toxicité sur la reproduction et le développement et effets endocriniens .....	30
4.6 Génotoxicité .....	30
4.7 Cancérogénicité.....	31



<b>4.8 Valeurs guides par inhalation</b> .....	<b>31</b>
4.8.1 Valeur guide de l’OMS .....	31
4.8.2 Autres valeurs guides .....	32
<b>4.9 Valeurs toxicologiques de référence par inhalation</b> .....	<b>33</b>
4.9.1 Synthèse des valeurs existantes par voie respiratoire .....	33
4.9.2 Proposition de VTR aiguë par l’Anses .....	36
4.9.3 Proposition de VTR subchronique et chronique à seuil par l’Anses.....	37
4.9.4 Proposition de VTR chronique sans seuil par l’Anses .....	40
4.9.5 Synthèse des VTR Anses 2018 par inhalation pour le trichloroéthylène .....	43
<b>5 Mise à jour des VGAI françaises</b> .....	<b>45</b>
<b>5.1 Valeurs guides proposées précédemment par l’Anses (2009)</b> .....	<b>45</b>
<b>5.2 Nouvelles VGAI françaises</b> .....	<b>46</b>
<b>Partie B du CES Air : Evaluation des méthodes de mesure</b> .....	<b>48</b>
<b>6 Méthodes de mesure dans l’air des lieux de travail et dans l’air intérieur</b> .....	<b>49</b>
<b>6.1 Recensement des méthodes de mesure</b> .....	<b>50</b>
6.1.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesures pour la comparaison aux VGAI .....	53
6.1.1.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/MS ou GC/FID.....	57
6.1.1.2 Méthode n°2: Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/MS ou GC/FID.....	60
6.1.1.3 Méthode n°3 : Prélèvement par canister, pré-concentration et analyse GC-MS .....	64
6.1.1.4 Méthode n°4 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID.....	67
6.1.1.5 Méthode n°5 : Prélèvement passif sur adsorbant, désorption solvant et analyse GC-FID .....	70
6.1.1.6 Méthode n°6 : Prélèvement direct ou par poche en Tedlar® et analyse par GC-PID portable.....	73
6.1.1.7 Méthode n°7 : Prélèvement actif sur adsorbant, désorption solvant, analyse de l’espace de tête par GC-FID ou GC-MS.....	73
6.1.2 Discussion sur la comparaison de la VGAI intermédiaire.....	74
<b>6.2 Conclusions sur les méthodes de mesure recommandées</b> .....	<b>75</b>
<b>7 Bibliographie</b> .....	<b>79</b>
<b>7.1 Publications</b> .....	<b>79</b>
<b>7.2 Rapports</b> .....	<b>81</b>
<b>7.3 Protocoles</b> .....	<b>84</b>
<b>7.4 Normes</b> .....	<b>86</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>87</b>
<b>Annexe 1 : Valeurs bibliographiques des concentrations de trichloroéthylène rapportées dans les environnements intérieurs</b> .....	<b>88</b>
<b>Annexe 2 : Proposition de VGAI françaises (2009) – analyse des valeurs existantes</b> .....	<b>90</b>
<b>Annexe 3 : Interaction potentielle entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène</b> .....	<b>93</b>

**Annexe 4: Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure  
du trichloroéthylène ..... 94**



# Sigles et abréviations

ADAF : Age-Dependent Adjustments factors

Afsset : Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail

AGS : Ausschuss für Gefahrstoffe (= Comité des substances Dangereuses)

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation environnement travail

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BMC : Benchmark Concentration

BMCL : Limite inférieure de l'intervalle de confiance de la benchmark concentration

BMR : Benchmark Response

CAS : Chemical Abstract Service

CES : Comité d'Experts Spécialisés

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer (= IARC : International Agency for Research on Cancer)

CLP : Classification, Labelling, Packaging (classification et étiquetage des produits)

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

CO : monoxyde de carbone

COV : composé organique volatil

cRFC : Reference Concentration Candidate

CT : Concentration Tumorigène

CYP : cytochrome P450

DCA : acide dichloroacétique

DCAC : chlorure de dichloroacétyle

DCVC : 1,2-dichlorovinylcystéine

DCVG : S-(1,2-dichlorovinyl)-glutathion

DGS : Direction générale de la santé

DNEL : Derived No-Effect Level (= Dose dérivée sans effet)

EC<sub>01</sub> : Effective Concentration (= concentration correspondant à un extra risk de 1%)

ECHA : European Chemicals Agency (= Agence européenne Européenne des substances Substances Chimiques)

EFSA : European Food Safety Authority (=Autorité européenne de sécurité des aliments)

ERU : Excès de Risque Unitaire

GD : gestation day (= jour de gestation)

HEC : Human Equivalent Concentration (= Concentration Equivalente Humaine)

INERIS : Institut National Environnement Industriel et Risques

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

LEC : Lowest Effective Concentration : Plus basse concentration correspondant à un extra risk de 1%

LOAEC : Lowest Observed Adverse Effect Concentration (= Concentration minimale entraînant un effet néfaste observé)

LNH : Lymphomes Non-Hodgkiniens

LMS : Linearized Multistage (= Modèle multi-étape linéarisé)

MRL : Maximum Risk Level (= Niveau de risque maximum)

NAcDCVC : N-acétyl-S-(1,2-dichlorovinyl)-L-cystéine

NAG : N-acétyl-β-D-glucosaminidase

N<sub>2</sub>O : protoxyde d'azote

NOAEC : No Observed Adverse Effect Concentration (= Concentration maximale n'entraînant pas d'effet néfaste observé)

NRC : National Research Council

NTP : National Toxicological Program

OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (équivalent à Cal-EPA : California Environmental Protection Agency)

OMS : Organisation Mondiale de la santé

PBPK : Physiologically-Based Pharmacokinetic (=Modèle pharmacocinétique à base physiologique)

p-cRFC : Reference Concentration Candidate Provisoire

PND: post-natal day (= jour post-natal)

POD : point de départ

ppb : partie par milliard

ppm : partie par millions

REL : Reference Exposure Limit (= Limite d'Exposition Référence)

RfC : Reference Concentration

RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (= Institut National Hollandais pour la Santé Publique et l'Environnement)

SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (=Comité Scientifique en matière de Limites d'Exposition Professionnelle à des agents chimiques)

SNC : Système nerveux central

SVHC : Substance very high concern

TCA : acide trichloroacétique

TCE : trichloroéthylène

TCOH : trichloroéthanol

UE : Union Européenne

UF : Facteur d'incertitude (= Uncertainty Factor)

UF<sub>A</sub> : Facteur d'incertitude inter-espèces

UF<sub>D</sub> : Facteur d'incertitude au manque de données

UF<sub>H</sub> : Facteur d'incertitude interindividuel

UF<sub>H-TK</sub> : Composante toxicocinétique du facteur d'incertitude interindividuel

UF<sub>H-TD</sub> : Composante toxicodynamique du facteur d'incertitude interindividuel

UF<sub>B/L</sub> : Facteur d'incertitude lié à l'utilisation d'un LOAEL ou d'une BMD

UF<sub>S</sub> : Facteur d'incertitude lié à la transposition subchronique à chronique

US EPA : United States Environmental Protection Agency (États-Unis)

VGAI : Valeur Guide de Qualité d'Air Intérieur

VLCT : Valeur Limite Court Terme

VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de référence proposées par l'Anses pour le trichloroéthylène	17
Tableau 2 : Identification de la substance	20
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques (INERIS, 2017 ; INRS, 2011)	20
Tableau 4 : Pourcentage et répartition des logements par rapport aux ratios intérieur/extérieur des concentrations en trichloroéthylène (OQAI, 2006)	25
Tableau 5 : Excès de risque unitaire du trichloroéthylène pour des expositions par inhalation construite par l'OMS (OMS, 2000 et 2010)	32
Tableau 6: Autres Valeurs Guides du trichloroéthylène pour des expositions par inhalation (valeurs dont l'élaboration n'a pu être documentée et/ou impliquant des critères autres que sanitaires)	33
Tableau 7 : VTR disponibles pour des expositions subchronique/chronique par inhalation	34
Tableau 8 : VTR sans seuil disponibles pour des expositions chroniques par inhalation	35
Tableau 9 : VTR par voie respiratoire pour le trichloroéthylène	43
Tableau 10 : Synthèse des VGAI françaises du trichloroéthylène mises à jour par l'Anses	47
Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du trichloroéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur	50
Tableau 12 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure du trichloroéthylène	52
Tableau 13 : Classement des méthodes de mesure du trichloroéthylène pour le suivi des VGAI long terme à $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (risque $10^{-6}$ ) et à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (risque $10^{-5}$ )	53
Tableau 14 : Comparaison des résultats observés en trichloroéthylène à différentes périodes d'exposition en prélèvement passif sur tube radiello® (carbograph 4). N= 4 pour chaque période (d'après Gallego et al., 2011)	63
Tableau 15 : Domaines couverts par les méthodes relatives à l'air des lieux de travail au regard de la VGAI intermédiaire de $3\ 200 \mu\text{g.m}^{-3}$	74
Tableau 16 : Méthodes recommandées pour le suivi de la VGAI du trichloroéthylène de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ correspondant au risque $10^{-5}$	77
Tableau 17 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC FID	94
Tableau 18: Données de validation de la méthode 1 – Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC FID	97
Tableau 19 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC-FID ou MS	101
Tableau 20: Données de validation de la méthode 2 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC-FID ou MS	103
Tableau 21 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - Prélèvement actif sur canister – cryoconcentration - Analyse par GC-FID ou GC-MS	109
Tableau 22: Données de validation de la méthode 3 - Prélèvement actif sur canister – cryoconcentration - Analyse par GC-FID ou GC-MS	111
Tableau 23 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant - Analyse par GC-FID	113
Tableau 24: Données de validation de la méthode 4 - Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant - Analyse par GC-FID	116
<b>Tableau 25 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 –prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID</b>	<b>124</b>
Tableau 26: Données de validation de la méthode 5 –prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID	125

## Liste des figures

Figure 1 : Concentrations en trichloroéthylène mesurées lors de la campagne nationale dans les logements français entre 2003 et 2005 (OQAI, 2006)	23
Figure 2 : Concentrations en trichloroéthylène, en $\mu\text{g.m}^{-3}$ mesurées en extérieur, lors de la campagne « Logements » de l'OQAI (OQAI, 2006)	25
Figure 3 : Métabolisme du trichloroéthylène (INRS, 2011)	29
Figure 4 : Principe général (Anses, 2016)	49
Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI long terme de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$	55
Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI long terme de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$	57

# 1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

## 1.1 Contexte

En France, comme pour l'air extérieur, la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments constitue une préoccupation de santé publique, en particulier puisque chaque individu passe en moyenne, en climat tempéré, 85 % de son temps dans des environnements clos dont une majorité de ce temps dans l'habitat. L'environnement intérieur offre une grande diversité de situations de pollutions par de nombreux agents physiques et contaminants chimiques ou microbiologiques, liées notamment à la nature des matériaux de construction, aux équipements, à l'environnement extérieur immédiat et aux activités des occupants. Or, les pollutions peuvent avoir des conséquences importantes sur l'état de santé des individus, même si elles ne sont pas toutes quantifiables avec précision et s'il est souvent difficile de s'accorder sur la part des déterminants génétiques, sociaux et environnementaux dans l'apparition et le développement des pathologies observées : irritations, maladies allergiques, pathologies dermatologiques d'origine immunitaire, affections broncho-pulmonaires, intoxications aiguës, cancers, syndrome des bâtiments malsains (SBM ou sick building syndrome (SBS)), etc.

Depuis quelques années, une attention croissante est portée en France sur ce sujet, avec, en particulier, la mise en place par les pouvoirs publics, en 2001, de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) dont la vocation est de dresser un état des lieux des expositions aux polluants de l'air dans les lieux de vie intérieurs et d'en identifier les déterminants, afin d'apporter les informations pour l'évaluation et la gestion des risques sanitaires associés. Les données collectées ont confirmé la nécessité de disposer, au niveau national et par polluant, de valeurs de référence permettant de situer les niveaux de concentrations mesurées dans les environnements clos et d'instaurer des mesures de réduction des émissions proportionnées notamment au risque potentiel encouru. Par ailleurs, le manque de niveaux de référence pour la qualité de l'air intérieur limite le développement de référentiels utiles pour la qualification, en termes sanitaires, des émissions de composés par les produits de construction, de décoration ou de consommation. Ces éléments manquent également pour la conception de protocoles en vue de la spécification de bâtiments à Haute Qualité Environnementale (HQE).

A l'échelle internationale, des valeurs de recommandations sont proposées dans certains pays et par quelques organismes reconnus. Le rapport du projet européen INDEX (CE, 2005), financé par la Direction Générale de la Commission Européenne pour la santé et la protection des consommateurs (DG SANCO), a dressé en 2005 une liste de polluants chimiques prioritaires des environnements intérieurs susceptibles d'être réglementés dans le futur et a proposé des valeurs guides de qualité d'air intérieur. Par ailleurs, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) s'est engagée en 2006 à proposer des valeurs guides de qualité de l'air intérieur (OMS, 2006) en distinguant trois groupes : substances chimiques, agents biologiques et polluants émis par la combustion intérieure. Les travaux relatifs spécifiquement à l'humidité et aux moisissures ont été publiés en 2009 (OMS, 2009). Puis, des valeurs guides de qualité d'air intérieur ont été publiées fin 2010 pour neuf substances chimiques (OMS, 2010).

En France, une volonté d'approfondissement des connaissances dans ce domaine a été spécifiée dans le cadre du premier Plan National Santé Environnement (PNSE, 2004-2008, PNSE 2 -2009-2013, PNSE3 - 2015-2019). Des actions à court, moyen et long terme afin d'améliorer la qualité de l'air dans les espaces clos ont été proposées en octobre 2013 par les ministères chargés des questions relatives à l'écologie et à la santé lors du lancement du Plan d'actions sur la qualité de l'air intérieur aux deuxièmes assises nationales de la qualité de l'air. Celles-ci constituent le volet sur l'air intérieur du troisième Plan national santé-environnement (PNSE 3).

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la qualité de l'air intérieur et apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, l'Agence nationale chargée de la sécurité

sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (Anses)<sup>1</sup> s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI), fondées sur des critères sanitaires.

Les VGAI proposées par l'Anses constituent le socle initial du procédé institutionnel visant à fixer des valeurs réglementaires de surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Afin d'appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles permettant de mettre en place des actions d'amélioration de la qualité d'air intérieur, le ministère chargé de la santé a demandé au Haut conseil de la santé publique (HCSP) de proposer, à partir des VGAI de l'Anses, des valeurs repères d'aide à la gestion de la qualité d'air intérieur, ainsi qu'un calendrier pour leur déploiement. Le HCSP formule des propositions afin d'éclairer les gestionnaires du risque sur les niveaux de concentration à partir desquels des actions sont à entreprendre. Le HCSP tient compte de considérations pratiques, réglementaires, juridiques, économiques et sociologiques.

Enfin, conformément à la loi du 1er août 2008 relative à la responsabilité environnementale, les VGAI réglementaires sont établies par le Ministère chargé de l'écologie inscrites dans le code de l'environnement et sont associées à des mesures de gestion.

La surveillance de la qualité de l'air intérieur se met en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants<sup>2</sup>. Les moyens d'aération devront être évalués et la mesure du formaldéhyde, du benzène et du dioxyde de carbone sera réalisée dans certains établissements recevant du public avec des dispositions particulières de prévention de la qualité de l'air<sup>3</sup>. Les mesures de polluants seront en particulier mises en regard des valeurs guides pour l'air intérieur réglementaires et de valeurs déclenchant des investigations complémentaires.

## 1.2 Objet de la saisine

Les VGAI sont définies comme des concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale, en l'état des connaissances actuelles. Elles visent à préserver la population de tout effet néfaste lié à l'exposition aérienne par inhalation à cette substance. Cette définition est directement applicable aux valeurs guides construites pour protéger d'effets à seuil de dose. Dans le cas d'effets sans seuil de dose identifiés, les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à des probabilités de survenue d'un effet morbide ou d'une pathologie.

L'expertise de l'Anses repose sur une méthode actualisée d'élaboration des VGAI pour les substances pour lesquelles l'exposition par inhalation est majoritaire (Anses, 2016).

A ce jour, l'Anses a élaboré des VGAI pour les substances suivantes : formaldéhyde (2007 et mise à jour en 2018), monoxyde de carbone (2007), benzène (2008), naphthalène (2009), trichloroéthylène (2009), tétrachloroéthylène (2010), particules (2010), acide cyanhydrique (2011), dioxyde d'azote (2013), acroléine (2013), acétaldéhyde (2014), éthylbenzène (2016) et toluène (2018).

L'Anses a réalisé plusieurs expertises sur les valeurs de référence pour le trichloroéthylène (Tableau 1) :

- En 2009, l'Anses a proposé des valeurs guide de qualité d'air intérieur (VGAI) (Afsset, 2009). Cette proposition reposait sur le choix de la valeur toxicologique de référence (VTR) aiguë proposée par l'agence américaine ATSDR<sup>4</sup> et de l'excès de risque unitaire proposé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

<sup>1</sup> L'Anses a été créée le 1<sup>er</sup> juillet 2010, agence reprenant les missions de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'alimentation (Afssa) et l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset)

<sup>2</sup> Comme prévu par le code de l'environnement – Article R 221-30 à 221-37 modifiés par le décret 2015-1000 du 17 août 2015

<sup>3</sup> Décret n°2012-14 du 5 janvier 2012 modifié par le décret n°2015-1926 du 30 décembre 2015

<sup>4</sup> Agency for Toxic Substances and Disease Registry



- En, 2013, une analyse approfondie des valeurs toxicologiques de référence (VTR) chroniques par voie respiratoire proposées par l'US EPA a été réalisé par l'Anses qui n'a pas recommandé les valeurs proposées par l'US EPA (Anses, 2013).
- En 2017, l'Anses a également proposé des valeurs limites d'exposition professionnelle (Anses, 2017). Une valeur limite d'exposition professionnelle-8 heures (VLEP-8h) de 38,3 mg.m<sup>-3</sup> (7 ppm) a été recommandée. Il a également été proposé de ne pas dépasser une concentration correspondante à 5 fois la VLEP-8h<sup>5</sup>, soit 191,4 mg.m<sup>-3</sup> (35 ppm) pour une exposition de 15 minutes.
- Enfin, en 2018, l'Anses a proposé des VTR par inhalation subchronique et chroniques à seuil et sans seuil (Anses, 2018).

**Tableau 1 : Valeurs de référence proposées par l'Anses pour le trichloroéthylène**

VGAI (référence)	VLEP (référence)	VTR par inhalation (référence)
VGAI court terme : / VGAI intermédiaire : 800 µg.m <sup>-3</sup> VGAI long terme - effets non cancérogène : / VGAI long terme - effets cancérogènes : 2 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-6</sup> 20 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-5</sup> (Afsset, 2009)	VLEP-8h : 38,3 mg.m <sup>-3</sup> VLCT : 191,4 mg.m <sup>-3</sup> (Anses, 2017)	VTR aiguë : / VTR subchronique et chronique : 3,2 mg.m <sup>-3</sup> Excès de risque unitaire : 10 <sup>-6</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> (Anses, 2018)

La démarche de construction d'une VGAI étant similaire à celle d'une VTR par voie respiratoire, l'Anses a souhaité mettre à jour les VGAI pour le trichloroéthylène dans le cadre de sa mission pérenne en se basant sur les travaux de l'Anses relatifs à la proposition de VTR par voie respiratoire pour le trichloroéthylène (Anses, 2018).

### 1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

Pour poursuivre les travaux d'expertise relatifs aux VGAI réalisés à l'Anses depuis 2005, une nouvelle organisation a été mise en place reposant sur les instances d'expertise suivantes :

- le comité d'experts spécialisés (CES) dédié aux « Valeurs sanitaires de référence », appelé CES VSR, qui a la charge de l'élaboration et de la validation des diverses valeurs de référence sur lesquelles l'Anses est sollicitée (VTR, VLEP/VLB/VBR, VGAI, DNEL).
- le groupe de travail (GT) « Métrologie », notamment en charge de recommander des méthodes de mesures à des fins de comparaison avec les VGAI et VLEP et de documenter les niveaux de concentration et d'exposition pour les polluants étudiés.
- le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aérien », appelé CES Air, chargé des questions relatives à l'évaluation des dangers et des risques pour la santé humaine (population générale et travailleurs) liés à la qualité des milieux aériens.

Les travaux d'expertise des rapporteurs ont été soumis régulièrement aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres des CES.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) ».

<sup>5</sup> D'après Afsset. (2009). Recommandations en vue de limiter l'importance et le nombre de pics d'exposition dans une journée de travail (partie 1). Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort. 107 p.

## 1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

## 2 Introduction

Selon la définition retenue par l'Anses, une valeur guide de qualité de l'air intérieur (VGAI), est une valeur numérique associée à un temps d'exposition correspondant à une concentration dans l'air d'une substance chimique en dessous de laquelle aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé (dans le cas de composés odorants) ne sont en principe attendus pour la population générale. Cette définition est généralement applicable dans le cadre de valeurs guides construites pour protéger d'effets à seuil de dose. Dans le cas d'effets sans seuil de dose identifié, tels que les effets cancérigènes pour lesquels un mode d'action génotoxique est évoqué, les valeurs guides sont exprimées sous la forme de niveaux de risque correspondant à une probabilité de survenue de la maladie.

Selon la nouvelle méthode d'élaboration de VGAI définie depuis 2011 par l'Anses, la démarche adoptée par les experts de l'Anses et appliquée dans le présent rapport au trichloroéthylène repose sur les étapes suivantes :

- Analyse critique d'une éventuelle valeur proposée spécifique pour l'air intérieur par l'OMS et adoption de celle-ci par les experts de l'Anses, si elle est jugée de bonne qualité et pertinente pour la situation étudiée ;
- Pour les substances ne faisant pas l'objet d'une valeur proposée spécifique pour l'air intérieur par l'OMS, ou si la valeur proposée par l'OMS n'est pas jugée pertinente par les experts de l'Anses, élaboration de VGAI selon le processus suivant : Analyse de la cohérence des données de toxicocinétique, de toxicodynamie et des effets liés à la substance ainsi qu'un recueil des différentes valeurs guides (VG) et valeurs toxicologiques de référence (VTR) avec le détail de leur construction et des études de référence ;
  - a. Choix d'un ou de plusieurs effets critiques, du ou des mécanismes d'action et des durées d'exposition pertinentes (aiguë, intermédiaire, chronique) ;
  - b. Construction d'une ou de plusieurs VGAI selon les principes développés dans les guides méthodologiques publiés par l'Agence pour l'élaboration des VTR.

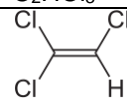
Au final, des VGAI sont proposées pour le ou les effets critiques retenus, le ou les mécanismes d'action établis et la ou les durées d'exposition pertinentes. Par ailleurs, les VGAI sont accompagnées de recommandations pour les méthodes de mesure et la stratégie d'échantillonnage. Enfin, une mise en perspective des valeurs établies est proposée, incluant l'identification des situations à risque ; une discussion sur la part de l'exposition via l'air intérieur par rapport à l'exposition globale et, lorsque cela est disponible, des éléments permettant la quantification du gain sanitaire lié au respect de la VGAI, sont fournis.

Compte tenu de la méthode de construction, les VGAI s'appliquent à une exposition par inhalation (exposition quotidienne, toute la vie) sans prise en compte de contexte particulier d'exposition. Leur dépassement doit conduire à réaliser une évaluation quantitative des risques sur la santé spécifique au contexte local afin de conclure quant aux risques sur la santé.

### 3 Informations générales

#### 3.1 Identification de la substance

Tableau 2 : Identification de la substance

Nom	Trichloroéthylène
Numéro CAS	79-01-6
Numéro EINECS	201-167-4
Synonymes	1,1,2-Trichloroéthène, 1,2,2-Trichloroéthylène, 1,1-Dichloro-2-chloroéthylène, 1-Chloro-2,2-dichloroéthylène, Acétylène trichloride
Formule brute	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
Formule développée	

#### 3.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques (INERIS, 2017 ; INRS, 2011)

Forme physique, odeur	Liquide incolore, odeur douce rappelant celle du chloroforme
Poids moléculaire	131,5 g.mol <sup>-1</sup>
Point d'ébullition	86,8 à 87,2 °C
Point de fusion	-87 à -84,7 °C
Pression de vapeur	7,8 kPa à 8,6 kPa à 20°C
Densité	1,4642 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Facteurs de conversion	1 ppm = 5,47 mg.m <sup>-3</sup> à 20 °C
Solubilité dans l'eau	1g.L <sup>-1</sup>
LogKow	2,29 à 2,98
Niveau de perception olfactive	115 mg.m <sup>-3</sup> (21 ppm) (OMS, 2000) 20 – 30 ppm soit 109-164 mg.m <sup>-3</sup> (CE, 2004) 100 ppm soit 546 mg.m <sup>-3</sup> (INERIS, 2017)

Le CES VSR souligne le fait que la présence possible d'impuretés et celle avérée d'adjuvants dans les préparations commerciales rendent les observations et interprétations de certaines études délicates et peuvent expliquer certains des effets rapportés après exposition au trichloroéthylène. Les préparations commerciales actuellement sur le marché dans les pays développés contiennent généralement plus de 99 % de trichloroéthylène mais, dans le passé, elles ont pu renfermer diverses impuretés d'autres hydrocarbures aliphatiques chlorés en concentrations suffisantes pour produire des effets toxiques chez les utilisateurs (en particulier des impuretés de tétrachlorure de carbone, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et tétrachloroéthylène). En outre, pour assurer la stabilité du trichloroéthylène, divers additifs sont également présents dans les préparations commerciales et peuvent être à l'origine de certains des effets associés à l'exposition, en particulier de réactions allergiques (amines aliphatiques, aniline, N-méthylmorpholine, époxybutane et d'autres époxydes, phénols, en particulier para-tert-butylphénol, nitropropane, etc.).

### 3.3 Réglementation

#### 3.3.1 La classification européenne

Le trichloroéthylène possède une classification harmonisée selon le règlement européen n°1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, dit « CLP » :

- Irritation cutanée de catégorie 2 – H315 (Provoque une irritation cutanée),
- Irritation oculaire de catégorie 2 – H319 (Provoque une sévère irritation des yeux),
- STOT SE3 – H336 (Peut provoquer somnolence ou vertiges.)
- Mutagène de catégorie 2 – H341 (Susceptible d'induire des anomalies génétiques),
- Cancérogène de catégorie 1B – H350 (Peut provoquer le cancer),
- Danger pour le milieu aquatique – toxicité chronique de catégorie 3 – H412 (Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme).

#### 3.3.2 Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement Reach

Le trichloroéthylène fait partie de la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) de l'agence européenne sur les substances chimiques (ECHA) depuis 2010. Il est soumis à autorisation au sens du règlement (CE) n°1907/2006, elle est donc inscrite à l'annexe XIV du règlement REACH.

Cette substance fait l'objet de dossiers d'enregistrement (ECHA, 2019) pour un tonnage total compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

### 3.4 Sources d'émission

Le trichloroéthylène dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique. Sa principale utilisation est le dégraissage des pièces métalliques qui représente en Europe de l'ouest 95 % de la production et 24% aux Etats-Unis (INERIS, 2017). Il est également utilisé en tant que matière première pour la production d'un hydrocarbure fluoré, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) qui représentait, en 2004, 73% du tonnage utilisé aux USA (ATSDR, 2019).

Etant un bon solvant pour l'extraction des graisses, huiles, matières grasses, cires et goudrons, il est également utilisé dans l'industrie textile pour le nettoyage du coton et de la laine et dans la fabrication des adhésifs, des lubrifiants, des peintures, des vernis et des pesticides. Le trichloroéthylène entre également dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de retardateurs de flamme et d'insecticides (ATSDR, 2019 ; INERIS, 2017).

Le trichloroéthylène est un produit soumis à une réglementation nationale et communautaire pour limiter les usages à l'état pur ou fortement concentré. Des arrêtés ont progressivement interdit la mise à disposition du public des préparations pures, la vente aux mineurs et, plus récemment, des préparations contenant plus de 0,1 % de trichloroéthylène, s'agissant d'une substance classée cancérogène au niveau européen (arrêté du 12 mars 1981, celui du 4 mai 1994 et arrêté modifié du 7 août 1997).

L'arrêté du 30 avril 2009 relatif aux conditions de mises sur le marché des produits de construction et de décoration contenant des substances cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques de catégorie 1 ou 2 (JO du 28 mai 2009) stipule que ces produits ne peuvent être mis sur le marché que s'ils émettent moins de 1 µg.m<sup>-3</sup> de trichloroéthylène (concentration d'exposition calculée à partir du facteur d'émission spécifique mesuré en chambre d'essai d'émission selon les normes NF EN ISO 16000, à 28 jours de conditionnement du produit).

Le trichloroéthylène n'est pratiquement plus utilisé pour le nettoyage à sec des tissus en machine, substitué par le tétrachloroéthylène dans les années 1950 (CIRC 2014, CE 2004, INERIS, 2011). Ces dernières années, la réglementation sur les activités de nettoyage à sec a porté principalement

sur la substitution du tétrachloroéthylène ainsi que la réalisation de mesures de ce polluant pour les établissements contigus à un pressing (décret n° 2015-1000 du 17 août 2015).

Parmi les données recensées dans les premiers travaux d'expertise de l'Anses, des données de concentrations atmosphériques significatives à proximité de pressings en 2002, pouvant être dues à une impureté dans le produit qui l'a remplacé ou de détachants utilisés ponctuellement avant passage en machine, ont été rapportées (INERIS 2005).

### 3.4.1 Milieu intérieur

#### 3.4.1.1 Situation d'exposition

Les sources intérieures d'exposition au trichloroéthylène par voie respiratoire sont représentées principalement par (OMS, 2011) :

- l'utilisation de produits de consommation dans lesquels le trichloroéthylène est utilisé comme solvant (détachant / nettoyant, vernis, décapants, adhésifs etc.) ;
- la volatilisation à partir de biens de consommation et produits de construction dans la composition desquels es présent le trichloroéthylène (dalles de moquette, dalles PVC, colles, résines, etc.) ;
- la volatilisation de trichloroéthylène à partir d'eau contaminée (douches et autres utilisations d'eau chaude) ou de sites et sols pollués par intrusion de gaz de sol.

#### 3.4.1.2 Concentrations dans l'air intérieur

Les données de concentration dans l'air sont autant que possible **des données françaises récentes**. Les données recensées dans le cadre des premiers travaux d'expertise sur l'élaboration de VGAI pour le trichloroéthylène de l'Anses publiés en 2009 sont reprises en Annexe 1.

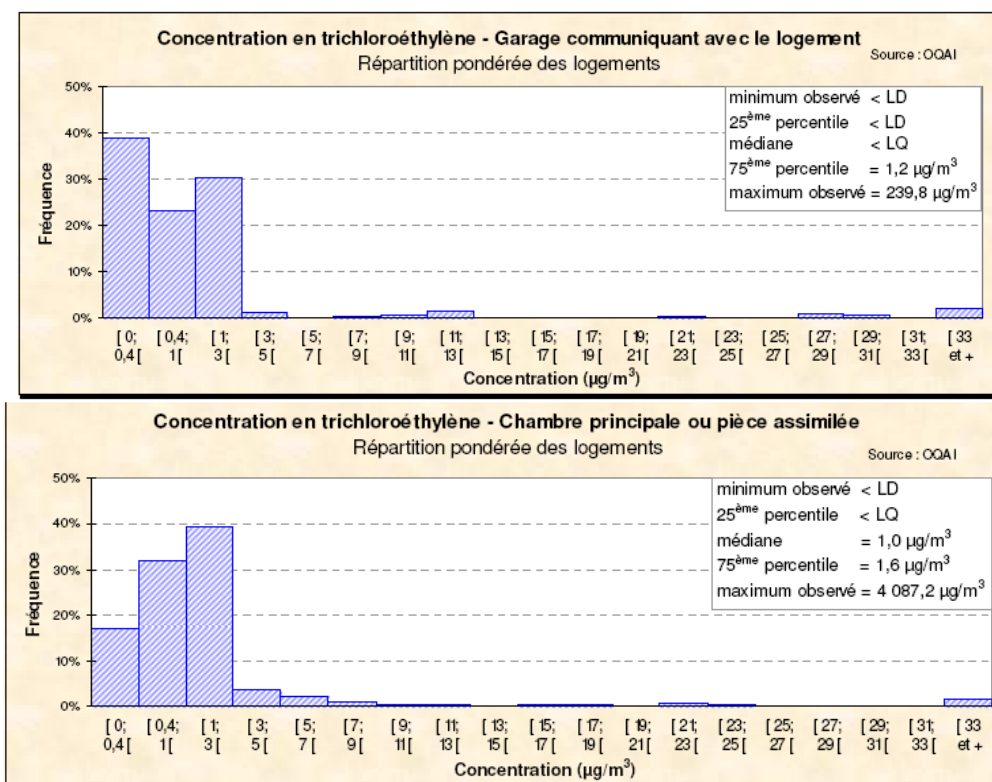
Les données de concentrations dans l'air intérieur publiées dans la littérature ont été identifiées à partir d'une requête lancée<sup>6</sup> dans la base de données Scopus en date du 30 avril 2019 et complétées par les données de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) et du Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA).

Le trichloroéthylène a été mesuré en 2003-2005 dans 541 logements par prélèvements passifs (Mesure des composés organiques volatils) sur une durée de 7 jours. Ces données ont été extrapolées à l'ensemble des résidences principales de France métropolitaine continentale. **La médiane des concentrations en trichloroéthylène dans la chambre principale (ou pièce assimilée) est égale à 1,0 µg.m<sup>-3</sup> avec un maximum à 4 097,2 µg.m<sup>-3</sup>** (OQAI, 2006).

La Figure 1 rapporte les distributions des concentrations dans les logements français (chambre principale ou pièce assimilée et garage communiquant avec le logement).

---

<sup>6</sup> TITLE-ABS-KEY ( "trichloroethylene" ) AND TITLE-ABS-KEY ( "indoor air" ) AND PUBYEAR > 2004 AND ( LIMIT-TO ( AFFILCOUNTRY , "France" ) ) AND ( LIMIT-TO ( LANGUAGE , "English" ) OR LIMIT-TO ( LANGUAGE , "French" ) ) = 14 publications



**Figure 1 : Concentrations en trichloroéthylène mesurées lors de la campagne nationale dans les logements français entre 2003 et 2005 (OQAI, 2006)<sup>7</sup>**

L'analyse statistique des données de la campagne nationale dans les logements français de l'OQAI réalisée par Duboudin (2009) a mis en évidence 4 groupes de polluants dont les concentrations sont corrélées entre elles. Le 4<sup>ème</sup> groupe est composé d'hydrocarbures halogénés dont le tri et tétrachloroéthylène (OQAI, 2011). Ces résultats vont dans le sens de sources communes d'émission pour ces polluants.

Des données de concentration ont été publiées pour 72 logements de bâtiments PREBAT (Plateforme de recherche et d'expérimentation sur l'énergie dans le bâtiment) construits ou rénovés entre 2008 et 2013 dans le cadre des actions de l'OQAI dédiées aux bâtiments performants en énergie. Les données validées en 2015 concernent des mesures réalisées dans la chambre et le séjour au moyen de tubes passifs exposés 7 jours à 2 périodes différentes, en chauffe et hors chauffe. La concentration moyenne dans le séjour est de 0,7 µg.m<sup>-3</sup> (maximum à 31 µg.m<sup>-3</sup>) (OQAI, 2016).

Des mesures des concentrations en COV dont le trichloroéthylène au moyen de tubes passifs exposés 5 jours (du lundi matin au vendredi soir) ont été réalisés dans 51 salles de classe de 17 écoles entre janvier et juin 2010 (Canha *et al.*, 2016) dans le cadre de la phase pilote de la campagne nationale de l'OQAI dans les écoles. Les concentrations moyennes en trichloroéthylène dans l'air intérieur étaient de 2,3 ± 6,4 µg.m<sup>-3</sup> (n=15 salles de classe ≥LQ).

L'étude européenne OFFICAIR a documenté des concentrations en trichloroéthylène dans l'air intérieur de 37 immeubles de bureau, neufs ou intégralement rénovés depuis moins de 10 ans, recrutés sur la base du volontariat dans 8 pays européens dont la France. La fréquence de détection du trichloroéthylène était faible (8%) amenant une concentration médiane en trichloroéthylène dans l'air intérieur inférieure à la limite de détection (0,06 µg.m<sup>-3</sup>) et un maximum de 1 µg.m<sup>-3</sup>. Les mesures ont été réalisées au moyen de tubes passifs exposés 5 jours (du lundi matin au vendredi soir) en

<sup>7</sup>La répartition pondérée correspond aux résultats sur l'échantillon redressé sur plusieurs variables (par exemple type de logement et année de construction - méthode CALMAR) afin qu'il soit représentatif de l'ensemble des résidences principales de France métropolitaine continentale.

période d'occupation avec un nombre médian de 8 occupants (n=148 pièces) à l'été 2012 et aux hivers 2013 et 2013 (Mandin *et al.*, 2017).

Les données extraites de la base de données de l'OQAI documentent les études réalisées en France par les AASQA pour l'évaluation de la qualité de l'air intérieur principalement dans des établissements accueillant des enfants. Les concentrations en trichloroéthylène dans l'air intérieur mesurées sur plusieurs jours (4,5 jours) sont largement inférieures aux limites de détection ou de quantification (0,05 à 0,7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Les niveaux de concentration quantifiées sont de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les niveaux sont légèrement plus élevés dans le cas d'une campagne de mesure réalisées dans des situations spécifiques (proximité d'activités industriels ou multi-source).

Le laboratoire central de la Préfecture de Police (LCP) est saisi régulièrement pour évaluer la qualité de l'air d'habitations dans des situations de pollution que ce soit des pollutions diffuses avec des expositions à long terme (pollution de sol, d'activités industrielles ou artisanales de proximité) ou des pollutions accidentelles avec une exposition de courte durée.

Les mesures peuvent être effectuées par prélèvements actifs sur quelques minutes à quelques heures et par prélèvement passif de 1 à 7 jours. Selon le type de source et de pièces investiguées, les concentrations en trichloroéthylène sont variables. La concentration maximale atteint 41  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  dans une cuve de vide sanitaire d'une ancienne blanchisserie et la concentration mesurée dans la chambre de ce pavillon était de 36  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La concentration maximale mesurée dans une pièce à vivre est d'environ 11  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  en lien avec une activité de restauration d'art ou de teinturerie. Les concentrations moyennes<sup>8</sup> en trichloroéthylène pour l'ensemble des mesures réalisées par le LCP sur 1 jour et sur 6-7 jours sont respectivement de 63,2 et 10,4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La concentration moyenne s'établit entre 1 et 2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  avec des valeurs extrêmes supérieures de plusieurs ordres de grandeur, régulièrement relevées et témoignant de situations « anormales ».

### 3.4.2 Milieu extérieur

#### 3.4.2.1 Situation d'exposition

En raison de sa grande volatilité, la majeure partie du trichloroéthylène produit (60 à 90 %) est rejetée dans l'atmosphère, lors de la production elle-même mais surtout lors des utilisations ultérieures comme solvant (dégraissage des métaux) ou intermédiaire de synthèse (European Union 2004, INERIS 2011). Les installations pour l'élimination des déchets contribueraient également à la pollution atmosphérique ambiante, ainsi que les sols et eaux pollués.

En France métropolitaine, les émissions de trichloroéthylène sont estimées à 2 140 tonnes pour l'année 2017 (IREP - Registre des Emissions Polluantes). Les émissions ont fortement diminué depuis 1990 (elles étaient alors estimées à 28 400 tonnes) (CITEPA 2014). Cette diminution est la conséquence de sa classification en substance cancérigène de catégorie 1B au niveau européen.

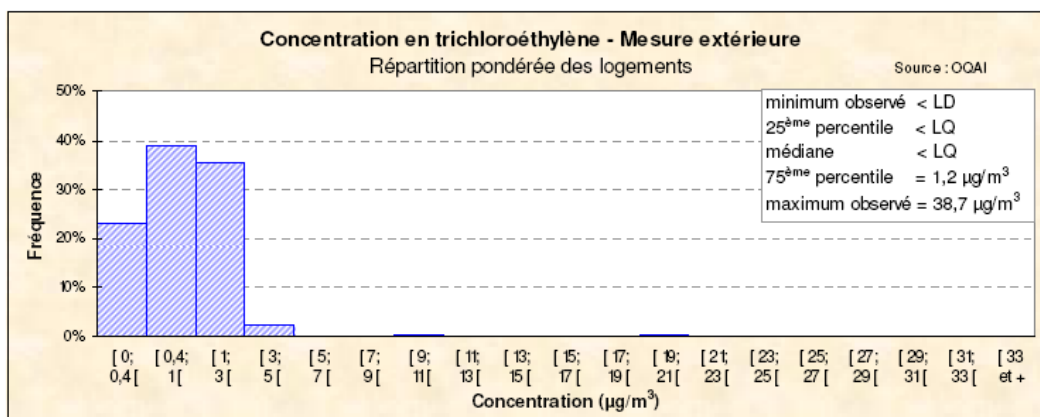
#### 3.4.2.2 Concentrations dans l'air extérieur

D'après l'OQAI (Figure 2), la médiane des concentrations mesurées par prélèvement passif sur 7 jours en extérieur lors de la campagne nationale « Logements » est inférieure à la limite de quantification (1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et le maximum est à 38,7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

---

<sup>8</sup> Moyenne géométrique





LD : Limite de détection (= 0,4 µg.m<sup>-3</sup>), -LQ : Limite de Quantification (= 1 µg.m<sup>-3</sup>)

**Figure 2 : Concentrations en trichloroéthylène, en µg.m<sup>-3</sup> mesurées en extérieur, lors de la campagne « Logements » de l'OQAI (OQAI, 2006)**

Une consultation menée auprès des AASQA et de laboratoires de recherche français dans le cadre des travaux d'expertise de l'Anses sur les polluants émergents dans l'air ambiant a permis d'identifier des données de mesures de trichloroéthylène (Anses, 2018). Les concentrations en trichloroéthylène dans l'air extérieur sont de l'ordre du µg.m<sup>-3</sup>. Les niveaux sont légèrement plus élevés dans le cas des campagnes de mesure réalisées dans des situations spécifiques (proximité d'activités industrielles ou multi-source).

### 3.4.3 Ratio des concentrations intérieures/extérieures

Le Tableau 4 présente le pourcentage et la répartition des logements par rapport aux ratios entre les concentrations intérieures et extérieures en trichloroéthylène, mesurées lors de la campagne nationale « Logements » de l'OQAI entre 2003 et 2005. Ces données confirment que **l'air intérieur contribue de manière importante à l'exposition par voie respiratoire** de la population générale, compte tenu des niveaux et des temps associés à l'exposition en air intérieur. Dans plus de 90 % des logements français, la concentration intérieure est supérieure ou égale à la concentration mesurée à l'extérieur.

**Tableau 4: Pourcentage et répartition des logements par rapport aux ratios intérieur/extérieur des concentrations en trichloroéthylène (OQAI, 2006)**

Nombre de logements pris en compte pour le calcul du ratio	Effectif national représenté	% de logements pour lesquels C <sub>int</sub> < LD* C <sub>ext</sub> < LD	% de Répartition pondérée des logements (%) en fonction de la valeur du ratio C <sub>int</sub> / C <sub>ext</sub>			
			] 0 ; 1 [	] 1 ; 5 [	] 5 ; 50 [	> 50
504	21 418 890	66	10	21	2,5	0,5

## 3.5 Contributions des sources d'émission aux concentrations intérieures et des voies d'exposition dans l'exposition globale

Au vu des mesures dans différents environnements rapportées dans ce chapitre, l'exposition de la population générale serait de l'ordre du µg.m<sup>-3</sup> avec des concentrations intérieures et extérieures comparables. Toutefois, en raison du ratio entre le temps passé à l'intérieur et à l'extérieur, l'exposition à l'intérieur constitue la part prépondérante des expositions individuelles.

Le trichloroéthylène est généralement mesuré en mélange associant d'autres hydrocarbures notamment dans le cas de suspicion de pollution de l'air intérieur.

Concernant les voies d'exposition aux COV, il est en général considéré uniquement l'exposition par inhalation voire par ingestion (Weschler and Nazaroff, 2014). Celles-ci sont mieux appréhendées notamment dans le cadre de la démarche d'évaluation des risques sur la santé. L'absorption de la substance dans l'organisme est considérée par défaut comme totale.

La voie cutanée pourrait théoriquement concourir à l'exposition individuelle à cette substance en raison de ses propriétés toxicocinétiques mais cette voie a été assez peu évaluée quantitativement. L'exposition aux polluants organiques de l'air intérieur présents en phase gazeuse par voie cutanée a été étudiée notamment pour des composés semi-volatils (phtalates, parabènes...) (Little et al. 2012 Weschler and Nazaroff, 2008 ; Weschler and Nazaroff, 2012). Le rôle des vêtements est aussi appréhendé dans ce cadre (Morrison, 2015 ; Morrison, 2016). Weschler & Nazaroff (2014) s'est intéressée à l'exposition cutanée aux polluants organiques en phase gazeuse de façon plus large, en considérant ceux classiquement mesurés dans l'air intérieur. Cet article montre pour le trichloroéthylène que l'exposition cutanée via l'air n'est pas importante par rapport à l'exposition par inhalation.

Des scénarios d'exposition multi-voies considérant l'utilisation d'eau contaminée par du trichloroéthylène ont été réalisés au niveau de l'Union européenne (ECB, 2004) et de l'OMS (Haddad et al., 2006). La conclusion de ces différentes études est comparable : en dehors de situations exceptionnelles de forte contamination de l'eau (valeurs de contamination des milieux habituellement non constatées en Europe et non conformes aux exigences réglementaires concernant l'eau de boisson), la voie respiratoire est celle qui contribue le plus à l'exposition individuelle moyenne.

## **Partie A du CES VSR : Elaboration des VGAI**

## 4 Effets sur la santé

L'Anses a réalisé en 2018 une expertise sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR) par inhalation pour le trichloroéthylène. Une VTR est un indice toxicologique qui permet de qualifier ou de quantifier un risque pour la santé humaine. Elle établit le lien entre une exposition à une substance toxique et l'occurrence d'un effet sanitaire indésirable.

Dans le présent rapport, une synthèse des effets sanitaires et des VTR proposées par l'Anses pour le trichloroéthylène est présentée dans les parties suivantes. Les éléments décrits sont directement extraits de l'avis et du rapport d'expertise publiés en 2018 (Anses, 2018).

### 4.1 Toxicocinétique

Chez l'animal comme chez l'Homme, le trichloroéthylène est absorbé rapidement, quelle que soit la voie d'exposition.

Par inhalation, l'absorption du trichloroéthylène à travers l'épithélium alvéolaire est rapide et importante (28-80%).

Chez l'Homme et l'animal et quelle que soit la voie d'absorption, le trichloroéthylène est largement distribué dans tout l'organisme *via* la circulation sanguine. Compte tenu de sa forte liposolubilité, il est majoritairement retrouvé dans le tissu adipeux, mais également dans le foie, les reins, le système nerveux et le système cardiovasculaire. Il passe la barrière placentaire, la barrière hémato-encéphalique et se retrouve dans le lait maternel.

Chez l'Homme, 40 à 75% du trichloroéthylène inhalé est métabolisé. Le trichloroéthylène est rapidement métabolisé par deux voies, principalement au niveau du foie (INRS, 2001) (Figure 3) :

- *via* un métabolisme oxydatif (implication du cytochrome P450) qui conduit à la formation de métabolites majoritaires : trichloroéthanol (TCOH) (libre et conjugué glucuronidé) et d'acide trichloroacétique (TCA). Ces métabolites sont excrétés principalement dans l'urine. Ces voies métaboliques peuvent induire de manière minoritaire la formation d'acide dichloroacétique (DCA), d'acide monochloroacétique, d'acide formique, de monoxyde de carbone (CO), d'acide oxalique et de N-(hydroxyacétyl)-aminoéthanol.
- par conjugaison au glutathion dans une moindre mesure : qui conduit à la formation de S-1,2-dichlorovinylcystéine (DCVC) qui peut alors être transformé selon différentes voies soit en N-cétyl-dichlorovinylcystéine (NAcDCVC), soit en chlorure de thioacyle ou en chlorothiocétène.

Les voies d'élimination du trichloroéthylène sont qualitativement identiques chez l'animal et l'Homme quelle que soit la voie d'exposition. Le trichloroéthylène inchangé (10-28% de la dose) et les métabolites volatils (CO<sub>2</sub>, CO, TCOH) sont éliminés dans l'air expiré. Les métabolites principaux, le TCOH et le TCA, sont éliminés dans les urines (48-85%) et les fèces.

Les métabolites mineurs (CDA, acides monochloroacétique, N-(hydroxyacétyl)aminoéthanol, NAcDCVC) sont éliminés dans l'urine.

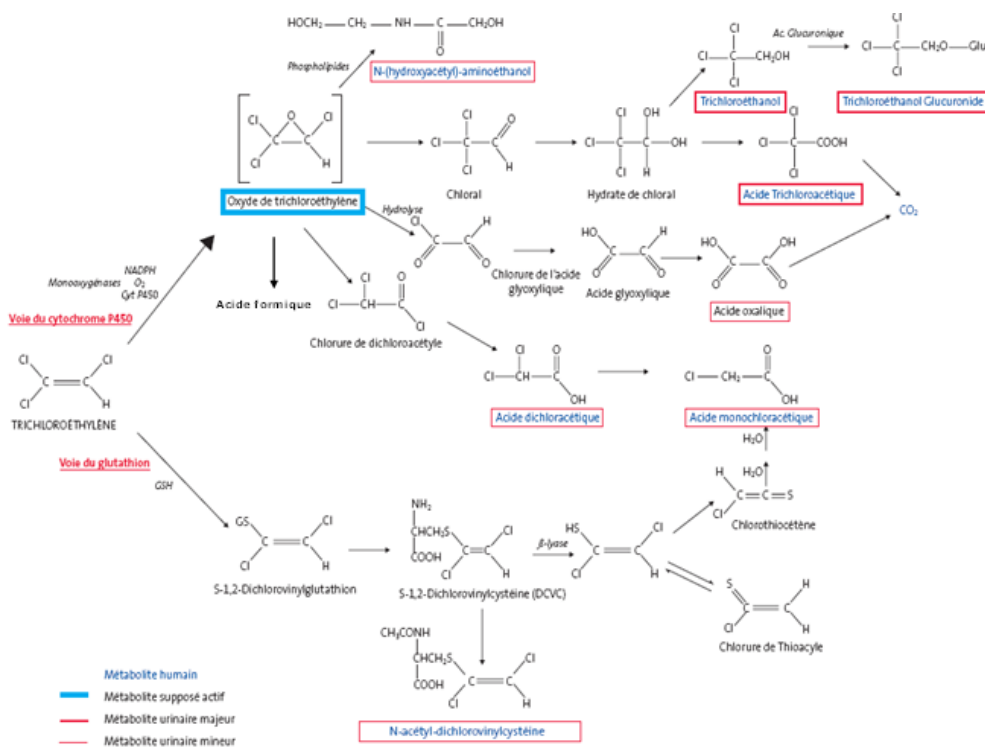


Figure 3 : Métabolisme du trichloroéthylène (INRS, 2011)

## 4.2 Toxicité aiguë et subaiguë par inhalation

Chez l'Homme exposé par inhalation à de fortes concentrations en trichloroéthylène, la principale cible est le **système nerveux central (SNC)**. En effet, lors d'expositions massives (plusieurs centaines de ppm), des états d'excitation suivis d'une dépression du SNC (syndrome ébrieux, puis coma) ont été mis en évidence. Des lésions neurologiques, notamment au niveau des nerfs optique et trijumeau, ont également été rapportées à la suite d'expositions accidentelles et sont imputables au dichloroacétyle, produit de dégradation du trichloroéthylène en milieu basique.

Au cours de plusieurs études réalisées, chez des volontaires sains dans des conditions contrôlées mais sur un effectif réduit, ont été observés des effets neurologiques mineurs (étourdissements, fatigue, somnolence) à partir de 200 ppm.

Les études expérimentales confirment que les effets sur le SNC sont les plus sensibles suite à une exposition au trichloroéthylène par inhalation.

## 4.3 Irritation

Le trichloroéthylène est un irritant cutané et oculaire et est classé en ce sens par le règlement (CE) 1272/2008 « CLP » (Skin Irrit. 2, H315 ; Eye Irrit. 2, H319).

## 4.4 Toxicité subchronique et chronique par inhalation

Chez l'Homme, les expositions subchroniques et chroniques par inhalation sont principalement à l'origine des effets suivants :

- effets rénaux (altérations du tubule proximal) ;

- atteintes neuropsychiques (syndrome psychosomatique avec anesthésie, céphalées, troubles de la mémoire, etc. et syndrome végétatif avec sueurs, troubles fonctionnels, vertiges, etc.) ;
- effets hépatiques (nécrose hépatique, stéatose hépatique, cirrhose, hépatite, syndrome de Stevens-Johnson, ictères jusqu'à des défaillances hépatiques sévères, augmentation des concentrations de cholestérol et d'acide biliaire) ;
- effets immunologiques (immunosuppression, auto-immunité).

Chez l'animal, le trichloroéthylène induit principalement :

- des effets neurologiques : diminution de l'attention, perturbation des cycles de sommeil, augmentation de l'activité motrice spontanée, diminution des durées de sommeil, altération des neurotransmetteurs, perte auditive. Les résultats des études animales corroborent les études réalisées chez l'Homme s'agissant des effets neurologiques ;
- des effets rénaux : le trichloroéthylène induit une toxicité sur les tubules rénaux ;
- des effets hépatiques (nécroses hépatocellulaires, hépatomégalie, infiltration graisseuse, augmentation du poids du foie, hypertrophie des cellules centrolobulaires, diminution des concentrations plasmatiques de cholestérol et de l'albumine).

## 4.5 Toxicité sur la reproduction et le développement et effets endocriniens

Chez l'homme, plusieurs études en milieu professionnel ont observé une altération de la morphologie des spermatozoïdes, une hyperzoospermie, une baisse de la libido et une altération de la fertilité. Quelques effets ont été observés chez des femmes exposées au trichloroéthylène ou à des mélanges de solvants dont le trichloroéthylène, tels qu'une augmentation des perturbations du cycle menstruel ou une diminution de la fertilité.

Chez le rongeur, plusieurs études récentes indiquent que l'exposition au trichloroéthylène :

- perturbe la spermatogenèse (altération du compte spermatique, de la morphologie et de la motilité des spermatozoïdes) ;
- entraîne des modifications des concentrations sériques de testostérone ;
- entraîne des lésions histopathologiques au niveau des testicules et de l'épididyme ;
- diminue la capacité de fertilisation des spermatozoïdes (tests de fécondation *in vitro* avec spermatozoïdes de mâles exposés) ;
- diminue la capacité des ovocytes à être fécondés chez la femelle (tests de fertilisation *in vitro* avec ovocytes de femelles exposées).

Concernant les effets sur le développement, certaines études chez l'Homme et des données animales évoquent la possibilité d'une augmentation de l'incidence des malformations cardiaques sans aboutir à des preuves suffisantes d'un lien entre l'exposition au trichloroéthylène et ces malformations.

## 4.6 Génotoxicité

Sur la base des résultats des tests de génotoxicité, le trichloroéthylène présente un faible pouvoir mutagène *in vitro* et *in vivo*. Le trichloroéthylène semble être faiblement génotoxique pour les cellules somatiques.

## 4.7 Cancérogénicité

De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence un lien entre l'exposition au trichloroéthylène et la survenue de divers cancers. Le trichloroéthylène serait principalement associé à la survenue de **cancers rénaux, hépato-biliaires** et de **lymphomes non-Hodgkinien (LNH)** (CE, 2004 ; NRC, 2006 ; IRSST, 2010 ; US EPA, 2011 ; ATSDR, 2019 ; CIRC, 2014 ; NTP, 2015). Des excès de risques de cancer des poumons, du col de l'utérus, des seins, de la prostate et de l'œsophage ont également été observés dans quelques études. Cependant, selon le CIRC, les données ne sont pas suffisantes pour établir une preuve de l'association entre l'exposition au trichloroéthylène et ces cancers (CIRC, 2014).

En 2012, le **CIRC** a classé le trichloroéthylène dans le **groupe 1** (cancérogène pour l'Homme) grâce à des preuves épidémiologiques et soutenues par des données mécanistiques (CIRC, 2014). Les études cas-témoins fournissent des preuves convaincantes d'une association entre l'exposition au trichloroéthylène et le risque d'adénocarcinome rénal (Charbotel *et al.*, 2006 ; Moore *et al.*, 2010). Les études de cohorte, ainsi qu'une méta-analyse, ont rapporté une modeste augmentation du risque relatif de cancer rénal (Boice *et al.*, 2006 cité dans US EPA, 2011 ; Zhao *et al.*, 2005 ; Raaschou-Nielsen *et al.*, 2003 ; Scott et Jinot, 2011). Chez l'Homme, le niveau de preuve était limité pour l'association entre les lymphomes non-Hodgkiniens et le cancer hépatique et l'exposition au trichloroéthylène. Le trichloroéthylène est un cancérogène multi-site chez le rat et la souris exposés par voie orale et respiratoire : une augmentation des tumeurs du foie, des reins, des poumons, des testicules et du système hématopoïétique a été observée dans plusieurs études.

En 2001, la **Commission Européenne** a classé le trichloroéthylène dans le **groupe 2, devenu 1B selon le règlement n°1272/2008, dit CLP**, pour les cancers du rein et les lymphomes non-Hodgkiniens en se basant sur des études mettant en évidence des cancers du rein chez le rat, soutenues par des études épidémiologiques montrant une association entre exposition au trichloroéthylène et cancer du rein (Henschler *et al.*, 1995 ; Vamvakas *et al.*, 1998 ; Blair *et al.*, 1998) et les lymphomes non-Hodgkiniens (Axelson *et al.*, 1994 ; Anttila *et al.*, 1995 ; Blair *et al.*, 1998 ; Boice *et al.*, 1999).

Chez l'animal, seules les études de Henschler *et al.* (1980), de Fukuda *et al.* (1983) et de Maltoni *et al.* (1988), disponibles dans la littérature, ont étudié la cancérogénicité pour la voie respiratoire. Elles mettent en évidence des tumeurs pulmonaires, hépatiques et des lymphomes chez la souris et des tumeurs rénales et des cellules de Leydig chez le rat Sprague-Dawley.

## 4.8 Valeurs guides par inhalation

### 4.8.1 Valeur guide de l'OMS

En 2000, l'OMS a proposé un excès de risque unitaire (ERU) de  $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$  pour une durée d'exposition vie entière et en vue de protéger la population générale des effets cancérogènes du trichloroéthylène (OMS, 2000). Cette valeur a été reprise dans le cadre de la proposition de valeur guide dédiée spécifiquement à la qualité de l'air intérieur en 2010 (OMS, 2010). L'ERU est fondé sur deux études expérimentales animales conduites par Maltoni *et al.* (1988):

- 130 rats Sprague Dawley des deux sexes ont été exposés par inhalation à 0 – 270 – 810 et 2 430 mg.m<sup>-3</sup> de trichloroéthylène d'une pureté de 99,8 %, contenant 0,2 % d'un mélange de benzène et d'épichlorhydrine, pendant 104 semaines, 7 heures par jour et 5 jours par semaine. Les observations ont été conduites jusqu'à la 107ème semaine. Des adénocarcinomes des tubules rénaux ont été mis en évidence, associés préalablement à des lésions nucléaires des cellules épithéliales des tubules (karyomégalies), uniquement chez les mâles, et à la concentration la plus forte : l'incidence était de 4/130 pour 1/130 chez les témoins. Des tumeurs des cellules de Leydig ont également été mises en évidence avec une relation dose-réponse

(incidence de 1/135 (0,7 %) chez les témoins, 16/130 (12 %) à 270 mg.m<sup>-3</sup>, 30/130 (23 %) à 810 mg.m<sup>-3</sup> et 31/130 (24 %) à 2 430 mg.m<sup>-3</sup>) (Maltoni *et al.*, 1988) ;

- 90 souris B6C3F1 et Swiss des deux sexes ont été exposées par inhalation à 0 – 540 – 1620 et 3 240 mg.m<sup>-3</sup> de trichloroéthylène d'une pureté de 99,9 % (sans époxyde), 7 heures par jour et 5 jours par semaine pendant 78 semaines. Les observations ont été conduites jusqu'à la mort des animaux (vie entière). Des adénomes pulmonaires ont été mis en évidence uniquement chez les femelles B6C3F1 et des adénomes et carcinomes chez les mâles Swiss, avec une relation dose-réponse (4/90 chez les témoins, *versus* 6/90, 10/90 et 15/90 pour les femelles ; 10/90 chez les témoins, *versus* 11/90, 23/90 et 27/90 pour les mâles). Des adénocarcinomes hépatocellulaires ont été mis en évidence chez les mâles et les femelles B6C3F1 et chez les mâles Swiss (B6C3F1 : 14/90 pour les témoins mâles, *versus* 19/90, 27/90 et 21/90 pour les exposés ; 3/90 pour les témoins femelles, *versus* 4/90, 4/90 et 9/90 pour les exposées ; Swiss : 4/90 *versus* 2/90, 8/90 et 13/90) (Maltoni *et al.*, 1988).

L'OMS a estimé plusieurs ERU à partir d'une modélisation « LMS » (utilisation du modèle « Linearized Multistage ») des données de cancérogenèse du rat et de la souris, en utilisant le type de tumeurs le plus sensible et pour lequel une augmentation de l'incidence a été observée chez les individus exposés par rapport aux témoins :

- pour l'augmentation de l'incidence des adénomes et carcinomes pulmonaires chez les souris Swiss, l'ERU obtenu était de  $9,3 \cdot 10^{-8}$  ;
- pour l'augmentation de l'incidence des tumeurs des cellules de Leydig chez les rats Sprague-Dawley, l'ERU obtenu était de  $4,3 \cdot 10^{-7}$ .

L'OMS a choisi de retenir l'ERU de  $4,3 \cdot 10^{-7}$  calculé chez le rat, fondé sur l'augmentation de l'incidence des tumeurs de cellules de Leydig. Cette espèce a été considérée plus proche de l'Homme que la souris lors d'une exposition au trichloroéthylène. Ce choix est conforté par les données mécanistiques précisant que la capacité du poumon de l'homme à transformer le trichloroéthylène en hydrate de chloral serait négligeable par rapport à celle de la souris.

En 2016, l'OMS a indiqué que cet ERU pourrait nécessiter une réévaluation puisqu'il est d'un ordre de grandeur plus faible que celui proposée dans des évaluations plus récentes, telle que celle de l'US EPA (2011).

**Tableau 5 : Excès de risque unitaire du trichloroéthylène pour des expositions par inhalation construite par l'OMS (OMS, 2000 et 2010)**

Méthode de construction	Effet critique	Modélisation	Références	Valeur VTR
Modélisation de plusieurs sets de données expérimentales	<u>Rat Sprague Dawley</u> : tumeurs des cellules de Leydig  Incidences : 1/135 (témoins), 16/130 (270 mg.m <sup>-3</sup> ), 30/130 (810 mg.m <sup>-3</sup> ), 31/130 (4 300 mg.m <sup>-3</sup> )	LMS  ERU = $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$	Maltoni <i>et al.</i> , 1988	ERU = $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$  Concentrations associées à plusieurs niveaux de risque : $10^{-4}$ : 230 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ $10^{-5}$ : 23 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ $10^{-6}$ : 2,3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
	<u>Souris Swiss mâles</u> : adénomes et carcinomes pulmonaires  Incidences : 10/90 (témoins), 11/90 (540 mg.m <sup>-3</sup> ), 23/90 (1 620 mg.m <sup>-3</sup> ) et 27/90 (3 240 mg.m <sup>-3</sup> )	LMS  ERU = $9,3 \cdot 10^{-8} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$	Maltoni <i>et al.</i> , 1988	

#### 4.8.2 Autres valeurs guides

En 2009, d'autres institutions proposaient également des valeurs guides mais avec des démarches particulières dont la méthode détaillée était rarement décrite. Ces valeurs guides recensées en 2009



sont rapportées dans le Tableau 6, même si celles-ci ne sont pas directement utilisées pour l'élaboration de la VGAI française.

**Tableau 6: Autres Valeurs Guides du trichloroéthylène pour des expositions par inhalation (valeurs dont l'élaboration n'a pu être documentée et/ou impliquant des critères autres que sanitaires)**

Organisme/Institution	Valeur guide dans l'air intérieur	Référence
Département de santé publique du Colorado Exposition chronique*	< 0,8 µg.m <sup>-3</sup> → pas d'action 0,8 – 1,6 µg.m <sup>-3</sup> → étude spécifique > 1,6 µg.m <sup>-3</sup> → diminuer les expositions	(Colorado, 2004)
Etat de New York Exposition chronique	<b>5 µg.m<sup>-3</sup></b> Basée sur une discussion des effets sanitaires et sur les valeurs préalables suivantes : Effets non cancérogènes : 10 µg.m <sup>-3</sup> Effets cancérogènes : 10 <sup>-6</sup> : 0,3 – 7,8 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-5</sup> : 3 – 78 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-4</sup> : 30 – 780 µg.m <sup>-3</sup> Application d'un facteur 2 à la valeur initiale	(New York, 2006)
Hong Kong (bureaux et lieux publics – 8h)	770 µg.m <sup>-3</sup>	(Hong Kong, 2003)
Texas Exposition 8 heures	1093 µg.m <sup>-3</sup>	(Texas, 2002)
RIVM	200 µg.m <sup>-3</sup>	(RIVM, 2007)

\* Ces valeurs sont basées sur un scénario d'exposition de 24 h/j, 350 j/an, pendant 30 ans (incluant 6 ans enfant et 24 ans adulte).

## 4.9 Valeurs toxicologiques de référence par inhalation

En pratique, la construction de la VTR à l'Anses comprend les étapes suivantes :

- recenser et analyser les données de toxicité disponibles, sur la base d'études épidémiologiques et/ou expérimentales,
- identifier le ou les organes cibles et l'effet critique ;
- identifier l'hypothèse de construction, à seuil ou sans seuil de dose, en fonction du mode d'action de la substance,
- choisir une étude clé de bonne qualité scientifique permettant généralement d'établir une relation dose – réponse ;
- définir une dose critique chez l'Homme ou l'animal à partir de cette étude, éventuellement dans le cas d'une dose critique obtenue chez l'animal, ajuster cette dose à l'Homme ;
- pour une VTR à seuil, appliquer des facteurs d'incertitude à cette dose critique de manière à dériver une VTR applicable à l'ensemble de la population concernée ;
- pour une VTR sans seuil, réaliser une extrapolation linéaire à l'origine afin de déterminer un excès de risque unitaire.

L'élaboration des VTR suit une approche très structurée et exigeante qui implique des évaluations collectives par des groupes de spécialistes.

### 4.9.1 Synthèse des valeurs existantes par voie respiratoire

Les tableaux ci-après décrivent les VTR par voie respiratoire du trichloroéthylène établies par différents organismes internationaux pour des expositions aiguë, subchronique et chronique.

Aucune VTR n'a été proposée par l'ATSDR par manque de données adéquates chez l'Homme ou l'animal pour une durée d'exposition inférieures ou égales à 14 jours

Tableau 7 : VTR disponibles pour des expositions subchronique/chronique par inhalation

	VTR subchronique	Valeur guide/VTR chronique à seuil				
Organisme	ATSDR	US EPA		OEHHA	ATSDR	RIVM
Année	2019	2011		2000	2019	2001
VTR	MRL	RfC		REL	MRL	VTR provisoire
Valeur VTR	<b>0,002 mg.m<sup>-3</sup> (0,0004 ppm)</b>	<b>0,002 mg.m<sup>-3</sup></b>		<b>0,6 mg.m<sup>-3</sup> (0,1 ppm)</b>	<b>0,002 mg.m<sup>-3</sup> (0,0004 ppm)</b>	<b>0,2 mg.m<sup>-3</sup></b>
Effet critique	Reprise de la RfC chronique de l'US EPA	Immunotoxicité (diminution poids du thymus)	Effets sur le développement (augmentation malformations fœtales)	Neurotoxicité (fatigue, irritation oculaire, maux de tête)	Reprise de la VTR de l'US EPA	Hépatotoxicité (modification du poids relatif du foie)
Espèce		souris femelles B6C3F <sub>1</sub>	rats SD	Travailleurs		souris
Type d'exposition		30 semaines	GD1 – 22 par ingestion dans l'eau	exposés de manière discontinue pendant 8 ans		30 jours à 0 – 37 – 75 – 150 et 300 ppm (0 – 200 – 400 – 800 et 1600 mg.m <sup>-3</sup> )
Voie d'exposition		Voie orale <i>via</i> l'eau de boisson	Voie orale <i>via</i> l'eau de boisson	Inhalation		inhalation
Concentration critique		LOAEL = 0,35 mg/kg/j <i>Transformation en dose interne (modèle PBPK) →</i> POD interne = 0,139 mg trichloroéthylène oxydé/kg <sup>3/4</sup> /j	<i>Calcul BMC + transformation en dose interne (modèle PBPK) →</i> BMD <sub>01L</sub> = 0,0142 mg trichloroéthylène oxydé/kg <sup>3/4</sup> /j	LOAEC = 32 ppm		LOAEC = 37 ppm (200 mg.m <sup>-3</sup> ) Pas de NOAEC
Ajustements		<i>Extrapolation voie à voie + ajustement allométrique (modèle PBPK) →</i> LOAEC <sub>HEC99</sub> 0,19 mg/m <sup>3</sup>	<i>Extrapolation voie à voie + ajustement allométrique (modèle PBPK) →</i> BMC <sub>01L</sub> <sub>HEC99</sub> 0,021 mg/m <sup>3</sup>	<u>Ajustement temporel</u> LOAEC <sub>ADJ</sub> = 11,4 ppm (32 x 10/20 x 5/7)		
UF		100 UF <sub>A</sub> = √10 UF <sub>H</sub> = √10 UF <sub>L</sub> = 10 UF <sub>S</sub> = 1	10 UF <sub>A</sub> = √10 UF <sub>H</sub> = √10 UF <sub>L</sub> = 1 UF <sub>S</sub> = 1	100 UF <sub>H</sub> = 10 UF <sub>L</sub> = 10		1000 UF <sub>A</sub> = 10 UF <sub>H</sub> = 10 UF <sub>L</sub> = 10
Référence			Keil <i>et al.</i> (2009)	Johnson <i>et al.</i> (2003)		Vandervort et Polnkoff (1973)

Tableau 8 : VTR sans seuil disponibles pour des expositions chroniques par inhalation

Organisme	VTR chronique sans seuil							
	Santé Canada		OEHHA	OMS		US EPA	ECHA	
Année	1993		2009	2000		2011	2014	
VTR	TC <sub>0,05</sub>		Inhalation Unit Risk	ERU		ERU	DNEL	
Valeur VTR	82 mg.m <sup>-3</sup> pour un risque de 10 <sup>-6</sup> (Correspondant à 10 <sup>-7</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> )		2.10 <sup>-6</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	4,3.10 <sup>-7</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>		4,1 .10 <sup>-6</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	$\geq 6,2 \text{ mg/m}^3$ : $6,9.10^{-5} \text{ (mg/m}^3) \times$ concentration $< 6,2 \text{ mg/m}^3$ : $6,9.10^{-4} \text{ (mg/m}^3)$ concentration	
Effet critique	Tumeurs des testicules		Adénomes et carcinomes hépatocellulaires (mâle) Adénocarcinomes pulmonaires et lymphomes malins (femelle)	Tumeurs des cellules de Leydig	Adénomes et carcinomes pulmonaires	Carcinome rénal, lymphome non Hodgkinien et tumeurs hépatiques	Cancer du rein + cytotoxicité	
Espèce	Rats Sprague-Dawley		Souris	Rats Sprague-Dawley	Souris Swiss mâles	Travailleurs	Hommes	
Type d'exposition	Inhalation		Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	
Voie d'exposition	18 mois			0 – 270 – 810 et 2 430 mg.m <sup>-3</sup> de trichloroéthylène (pureté 99,8 %, contenant 0,2 % d'un mélange de benzène et d'épichlorhydrine) pendant 104 semaines, 7 h/j et 5 j/semaine	0 – 540 – 1620 et 3 240 mg.m <sup>-3</sup> de trichloroéthylène (pureté 99,9 %, sans époxyde), pendant 78 semaines, 7 h/j et 5 j/semaine			
Construction Ajustements Extrapolation aux faibles concentrations	LMS (données non corrigées) CT <sub>0,05</sub> = 82 mg.m <sup>-3</sup>	LMS (nombre d'animaux en vie au moment de l'apparition de la 1 <sup>ère</sup> tumeur des testicules) CT <sub>0,05</sub> = 91 mg.m <sup>-3</sup>	Ajustement temporel et allométrique (PBPK) LMS	LMS ERU = 4,3.10 <sup>-7</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	LMS ERU = 9,3.10 <sup>-8</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	Extrapolation linéaire à l'origine Ajustement de l'excès de risque calculé pour cancer du rein sur le risque potentiel de tumeurs sur des sites multiples (foie, lymphome non Hodgkinien) (facteur 4 : calculs basés sur US EPA, 2011; Raaschou-Nielsen <i>et al.</i> , 2003)	Extrapolation non linéaire Seuil d'effets néphrotoxiques (NOAEC = 6 ppm, LOAEC = 32 ppm) Excès de risque (%) = 0,0067 x conc (ppm) (X < 6 ppm)	Extrapolation POD excès de 5% pour e cumulée 30 Exposition a moyenne de (40 an Extrapolation Excès de risq 0,067 x conc
Référence	Maltoni <i>et al.</i> (1988)		Bell <i>et al.</i> (1978) ; Henschler <i>et al.</i> (1980) ; Fukada <i>et al.</i> (1983) ; Maltoni <i>et al.</i> (1988)	Maltoni <i>et al.</i> (1988)		Charbotel <i>et al.</i> (2006)	Henschler <i>et al.</i> (1995) ; Vamvakas <i>et al.</i> (1998) ; Brüning <i>et al.</i> (2003)	

\*ERU calculé à partir de la TC<sub>0,05</sub>

## 4.9.2 Proposition de VTR aiguë par l'Anses

- **Choix de l'effet critique**

Chez l'Homme, une exposition court-terme par inhalation au trichloroéthylène entraîne des effets sur le **système nerveux central (SNC)**. En effet, lors de fortes expositions (plusieurs centaines de ppm), un état d'excitation suivi d'une dépression du SNC (syndrome ébrieux, puis coma) ont été mis en évidence. Plusieurs études menées chez des volontaires dans des conditions contrôlées ont observé des effets neurologiques mineurs (étourdissements, fatigue, somnolence) à partir de 200 ppm (Stewart *et al.*, 1970 et 1974 ; Vernon et Ferguson, 1969 et 1970). Aucun signe significatif de dépression du SNC n'a été observé à cette concentration et à des concentrations inférieures, hormis dans l'étude de Salvini *et al.* (1971) qui a observé une altération des performances à 110 ppm. Les effets observés aux plus faibles concentrations, dès 27 ppm, sont des effets subjectifs (sommolence) signalés par des volontaires, sans modification significative dans des tests neurocomportementaux (Nomiyama et Nomiyama, 1977).

Chez l'animal, de nombreuses études font également état de la **neurotoxicité** du trichloroéthylène. Ces effets semblent particulièrement précoces, avec des NOAEC<sup>9</sup> allant de 120 à 2 400 ppm. La difficulté est souvent de conclure quant à leur significativité ou leur nocivité, les études étant souvent anciennes et réalisées avec des protocoles différents de ceux qui seraient utilisés aujourd'hui.

Quelques rapports ont observé des effets hépatiques et rénaux, mais de façon plus ponctuelle, et à des concentrations élevées (2 800 ppm) (CE, 2004 ; US EPA, 2008 et 2011 ; ATSDR, 2019).

**En conclusion, l'effet critique retenu est l'effet sur le système nerveux central (SNC).**

- **Analyse des VTR aiguës existantes**

Aucune VTR aiguë par inhalation n'étant disponible, le CES s'oriente donc vers la construction d'une telle VTR.

- **Construction d'une VTR aiguë**

Les effets sur le SNC ont été observés aussi bien dans les études chez l'animal que chez l'Homme.

Chez l'animal, les études disponibles ne sont pas exploitables pour construire une VTR (gamme de concentrations testées inadéquates, difficulté d'interprétation des résultats, mauvaise description des protocoles expérimentaux, etc.).

Les études humaines mettant en évidence des effets neurotoxiques consécutifs à une exposition à court terme sont des rapports d'accidents et des études contrôlées. Les études indiquent plutôt l'absence d'effets aigus chez l'Homme à des niveaux de concentrations inférieures à 100 ppm et pour des expositions de même durée : exposition de 1 à 6 heures. Il n'est pas possible d'utiliser les rapports d'accidents qui concernent souvent un seul individu exposé à des niveaux de concentrations très élevées. Il existe quelques études contrôlées chez l'Homme explorant principalement les effets sur le système nerveux à cause des propriétés anesthésiques reconnues du trichloroéthylène. L'étude de Winneke *et al.* (1982) est une des seules études à mettre en évidence des effets objectifs (modification des potentiels évoqués auditifs) à une concentration relativement faible (50 ppm). Elle est confortée par l'étude de Salvini *et al.* (1971) dans laquelle une diminution de la performance dans tous les tests neurocomportementaux a pu être observée chez des étudiants et des travailleurs à 110 ppm. Néanmoins, ces études sont anciennes et souffrent de limites méthodologiques telles que le faible nombre de sujets, l'absence de groupe témoin, le faible nombre de concentrations testées, etc. qui rendent difficiles leur exploitation pour la construction d'une VTR aiguë.

---

<sup>9</sup> No observed adverse effect level = dose sans effet toxique observé

**Le CES VSR n'a pas identifié, dans la littérature, de données quantitatives de qualité suffisante sur des expositions court terme par inhalation pour construire une VTR aiguë malgré l'existence d'effets neurologiques. Ainsi, le CES VSR ne propose pas de VTR aiguë.**

#### 4.9.3 Proposition de VTR subchronique et chronique à seuil par l'Anses

- **Choix de l'effet critique**

Le trichloroéthylène est capable d'exercer des effets sur le **système immunitaire**, aussi bien chez l'Homme que chez l'animal, qui vont toucher non seulement les cellules/tissus de l'immunité mais également d'autres tissus/organes et être donc à l'origine d'effets systémiques.

Les effets immunosuppresseurs du trichloroéthylène, observés chez l'Homme et l'animal, ont été mis en évidence par des impacts divers et variés du trichloroéthylène sur le système immunitaire. Les conséquences sur la susceptibilité aux infections virales et bactériennes ou sur la survenue de tumeurs d'origine virale n'apparaissent cependant pas claires. Ces effets ne sont donc pas pertinents pour être retenus comme effet critique.

Les effets auto-immuns sont aussi observés chez l'Homme et l'animal. Une association entre exposition au trichloroéthylène et survenue de sclérodémie a été retrouvée chez des personnes avec production d'auto-anticorps antinucléaires. Ces personnes présentaient une atteinte cutanée sévère et généralisée accompagnée d'atteintes systémiques. Les effets observés ici sont bien des effets néfastes. Cependant, les études chez l'Homme sont souvent réalisées dans le cadre de multi-expositions d'origine professionnelle ce qui complique l'interprétation quant au rôle direct du trichloroéthylène. Les études réalisées chez l'animal ont été faites sur des modèles de rongeurs susceptibles de développer des maladies auto-immunes et les effets biologiques mesurés dans ces études restent souvent ponctuels, rendant ces études inutilisables comme étude clé. Ainsi, ces effets ne peuvent être retenus comme effets critiques.

Les **effets neurologiques** observés sont un trouble de la conduction nerveuse sur le nerf trijumeau et des atteintes de la fonction vestibulaire. Les atteintes de la fonction vestibulaire ne peuvent pas être retenues, malgré la qualité des études les décrivant, car il s'agit principalement d'études de toxicité aiguë avec des doses élevées (plusieurs milliers de ppm).

Les troubles de la conduction nerveuse ont été observés à la fois chez l'Homme et l'animal. Les études chez l'Homme sont également de bonne qualité, mais les facteurs de confusion (exposition à d'autres solvants), ou l'absence de données d'exposition sont des facteurs limitants.

Une seule étude chez l'animal (Arito *et al.*, 1994) de bonne qualité a été réalisée à de faibles doses pour une durée d'exposition de 6 semaines mais ne présente pas de relation dose-effet. Elle ne permet pas la construction d'une VTR chronique.

Les **effets rénaux**, principalement au niveau tubulaire, apparaissent également à des doses faibles. Chez l'Homme, les études mettent en évidence des modifications de marqueurs urinaires, notamment d'atteintes tubulaires. Les études par inhalation chez l'animal montrent des effets tels qu'une augmentation du poids des reins chez les rats et les souris dès 75 ppm (étude sur 30 jours, Kjellstrand *et al.*, 1983) et une caryocytomégalie des cellules tubulaires rénales dès 300 ppm chez des rats mâles exposés 104 semaines (Maltoni *et al.*, 1988). Les mêmes lésions tubulaires rénales que celles décrites par Maltoni *et al.* (1988) chez le rat mâle (cytomégalie et caryomégalie) ont également été observées, mais à des doses plus fortes, chez les rats femelles et chez des souris des deux sexes suite à une exposition par voie orale (NCI, 1976 ; NTP, 1988 et 1990).

Le principal mécanisme de la néphrotoxicité du trichloroéthylène est lié aux métabolites issus de la voie de conjugaison du glutathion tels que la DCVC et ses métabolites. Sur la base des prédictions issues des modèles PBPK chez la souris, le rat et l'Homme, il apparaît que la conjugaison du trichloroéthylène par le glutathion serait plus importante chez l'Homme que chez l'animal ce qui

suggère une plus forte néphrotoxicité chez l'Homme par rapport aux rongeurs (US EPA, 2011 ; ATSDR, 2019).

**Le CES retient l'effet rénal comme effet critique pour la construction des VTR chronique et subchronique en raison d'un mécanisme de néphrotoxicité bien identifié, d'une apparition de cet effet à de faibles doses chez l'animal, de la plausibilité de sa transposition à l'Homme et de l'existence d'une étude de bonne qualité (Maltoni *et al.*) corroborée par plusieurs autres études chez deux espèces animales (rat et souris).**

- **Analyse des VTR chroniques existantes**

Quatre organismes ont proposé des VTR chroniques à seuil pour une exposition par inhalation. RIVM (2001), OEHHA (2003), US EPA (2011) et ATSDR (2019). Les VTR du RIVM et de l'OEHHA n'ont pas été retenues car :

- elles ne sont pas basées sur les effets rénaux ;
- elles sont fondées sur des effets pouvant signer une adaptation à l'exposition au trichloroéthylène et non un effet néfaste selon le RIVM (modification du ratio entre le poids du foie et le poids corporel), et des effets subjectifs qui pourraient correspondre aussi bien à des effets subaigus qu'à des effets chroniques pour l'OEHHA (symptômes neurologiques légers non spécifiques et non objectifs).

En 2011, l'US EPA a proposé une « reference concentration » (RfC). Cette VTR a été retenue par l'ATSDR (ATSDR, 2019). La méthode de construction employée par l'US EPA pour dériver sa RfC consiste à calculer *a priori* des RfC candidates puis à rechercher ensuite l'étude correspondant à la RfC la plus faible. L'approche retenue ne suit pas les guides méthodologiques de construction de VTR de l'US EPA et n'est pas en accord avec la démarche proposée par l'Anses pour l'élaboration des VTR (Anses, 2013). Du fait de cette méthode de construction atypique, le choix des études clés n'a pas été fondé sur leur qualité ou la pertinence des effets critiques, mais sur la plus faible valeur de RfC obtenue. L'US EPA a établi finalement sa RfC en faisant la moyenne de 2 RfC candidates établies à partir de 2 études différentes, de qualité limitée et mettant en évidence des effets différents. Le CES VSR considère que faire la moyenne d'études de qualité limitée ne permet pas d'obtenir une valeur finale de meilleure qualité.

Sachant que la méthode de construction de l'US EPA n'est pas validée par le CES VSR et que la qualité des études retenues est limitée, la RfC de l'US EPA n'est pas retenue, **le CES s'oriente donc vers la construction d'une VTR chronique par inhalation.**

- **Construction d'une VTR chronique**

- Choix de l'étude clé

Les études réalisées chez l'Homme concernant la toxicité rénale souffrent de nombreuses limites, incluant notamment une mauvaise évaluation de l'exposition (peu de mesures et protocoles peu détaillés, ignorance des facteurs de co-exposition), un intervalle d'exposition très large, un faible nombre de sujets, une absence éventuelle de groupe témoins, des difficultés d'interprétation des résultats, ... Ainsi, elles ont été jugées de qualité insuffisante par le CES en vue de dériver une VTR.

Seules deux études chez l'animal (rat et souris) exposé par voie respiratoire ont mis en évidence des effets rénaux suite à une exposition subchronique ou chronique par inhalation : Kjellstrand *et al.* (1983) et Maltoni *et al.* (1988). Après l'analyse des études animales, le CES a retenu l'étude de Maltoni *et al.* (1988). Les auteurs ont observé une caryocytomégalie des cellules tubulaires rénales à 300 et 600 ppm chez des rats mâles (résultats significatifs pour les deux doses,  $p < 0,01$ ). Cet effet n'a pas été observé chez les témoins historiques et les rats exposés pendant 8 semaines. Les auteurs indiquent que cette atteinte rénale peut être considérée comme un effet précurseur du cancer du rein et a été observée chez les rats présentant un adénocarcinome rénal.

**Bien qu'étant observé uniquement chez les rats mâles, le CES a donc retenu la caryocytomégalie des cellules tubulaires rénales mis en évidence dans l'étude de Maltoni *et al.* (1988) à 300 ppm.**

○ Choix de la concentration critique

Les données de l'étude de Maltoni *et al.* mettent en évidence une relation dose-réponse entre la caryocytomégalie et l'exposition au trichloroéthylène. Celle-ci a été modélisée à l'aide du logiciel proposé par l'EFSA (EFSA, 2017) qui utilise Proast (Proast software version 65.7) élaboré par le RIVM pour l'élaboration d'une « Benchmark Concentration » (BMC).

L'objectif de la démarche est d'estimer la concentration correspondant à un niveau de réponse défini ou à un pourcentage défini de réponse supplémentaire par rapport au témoin. Ce niveau ou ce pourcentage est appelé « Benchmark Response » (BMR) et correspond à un excès de risque de 10% (BMR recommandé par l'Anses et l'EFSA pour les données quantales). Le niveau de confiance associé à la BMCL est de 90%.

L'EFSA propose d'avoir recours à l'approche par « model averaging » (basée sur la publication de Wheeler et Bailer, 2008) qui permet de prendre en considération l'ensemble des modèles qui décrivent les données expérimentales et de les pondérer en fonction de leur AIC (critère d'Akaike) (les modèles qui décrivent le mieux les données bénéficient d'une pondération plus forte : plus l'AIC est faible plus l'ajustement est jugé de bonne qualité).

La concentration critique calculée est  **$BMC_{10\%L_{90\%}} = 238$  ppm**

○ Ajustement temporel

Les rats sont exposés durant 5 jours par semaine et 7 heures par jour pendant 104 jours (soit vie entière pour le rongeur). Pour tenir compte de la discontinuité de l'exposition, un ajustement temporel a été effectué :

$$BMC_{10\%L_{90\%}}_{ADJ} = 238 \times 5/7 \times 7/24 = 49,6 \text{ ppm}$$

○ Ajustement dosimétrique

Plusieurs modèles PBPK ont été développés et permettent de modéliser le devenir du trichloroéthylène dans les organismes chez le rat et l'Homme pour différentes voies d'exposition. Le modèle PBPK de Covington *et al.* (2006) a été utilisé.

L'utilisation du modèle PBPK permet de convertir la dose externe d'exposition chez l'animal en une dose interne chez l'animal. En l'occurrence, il s'agit d'une concentration sanguine de S-1,2-dichlorovinylcystéine (DCVC) (exprimée en mg/L), la DCVC étant probablement le métabolite responsable des effets néphrotoxiques. Il est fait l'hypothèse que la concentration interne chez le rat est équivalente à la concentration interne chez l'Homme. Inversement, le modèle PBPK humain va convertir la dose interne d'exposition en une dose externe chez l'Homme qui constituera la  $BMC_{10\%L_{90\%}}_{ADJ}$  équivalente humaine ( $BMC_{10\%L_{90\%}}_{ADJ HEC}$ ).

Ainsi, pour une concentration critique calculée ( $BMC_{10\%L_{90\%}}_{ADJ} = 49,6$  ppm) chez le rat, la concentration sanguine associée de DCVC est de  $9,4 \cdot 10^{-4}$  mg/L chez le rat. A cette dose interne, correspond une concentration externe d'exposition au trichloroéthylène de 43,7 ppm chez l'Homme (concentration équivalente humaine = HEC). Ainsi, une exposition journalière chez le rat à une concentration de trichloroéthylène de 49,6 ppm correspondrait à une concentration d'exposition chez l'Homme de 43,7 ppm.

**Le CES retient donc comme  $BMC_{10\%L_{90\%}}_{ADJ HEC}$  de 43,7 ppm fondée sur la DCVC.**

○ Choix des facteurs d'incertitude

Le calcul de la VTR à partir de la  $BMC_{5\%L_{95\%}}_{ADJ HEC}$  a été effectué à l'aide des facteurs d'incertitude suivants aboutissant à un **facteur d'incertitude global de 75** :

- Variabilité inter-espèces (UF<sub>A</sub>) : 2,5. L'ajustement dosimétrique réalisé a permis de calculer une concentration équivalente humaine, à l'aide du modèle PBPK de Covington *et al.* (2006). Pour tenir compte de la variabilité toxicodynamique et d'incertitudes résiduelles, un facteur d'incertitude supplémentaire a été fixé à 2,5 selon les recommandations de l'OMS (OMS, 2005) et sur la base des pratiques de l'Anses (Anses, 2017).
- Variabilité interindividuelle (UF<sub>H</sub>) : 10. Aucune donnée scientifique permettant de réduire la valeur par défaut n'étant disponible, la valeur de 10 est utilisée.
- Insuffisance des données (UF<sub>D</sub>) : 3. Même si le principal mécanisme de la néphrotoxicité du trichloroéthylène est lié aux métabolites issus de la voie de conjugaison au glutathion tels que la DCVC et ses métabolites, des doutes persistent quant à l'existence d'un mécanisme d'action impliquant l'acide formique dû à la formation de TCOH ou de TCA à partir de trichloroéthylène. Ainsi, par précaution, le CES propose d'appliquer un UF<sub>D</sub> de 3.

- Proposition de VTR chronique

Ainsi, la VTR chronique par inhalation est calculée de la façon suivante :

$$\text{VTR} = \text{BMC}_{10\%}\text{L}_{90\% \text{ HEC}} / \text{UF} = \mathbf{0,58 \text{ ppm, soit } 3,2 \text{ mg.m}^{-3}}$$

Un niveau de confiance global **moyen/fort** a été attribué à cette VTR en se basant sur les 4 critères suivants : la nature et la qualité des données (fort), le choix de l'effet critique et le mode d'action (moyen), le choix de l'étude clé (fort) et le choix de la dose critique (moyen).

- Construction d'une VTR subchronique

Seul l'ATSDR a proposé une VTR subchronique, à savoir la VTR chronique de l'US EPA (non retenue par le CES, cf. § « Analyse des VTR chroniques existantes »).

Les résultats de la modélisation cinétique pour le trichloroéthylène indiquent que la concentration sanguine de DCVC atteint un état d'équilibre après environ 2 semaines d'exposition continue à la  $\text{BMCL}_{\text{ADJ HEC}}$  et qu'une durée d'exposition plus longue ne génère *a priori* pas de concentration sanguine de DCVC plus élevée. Ce résultat appuie l'approche récente de l'ATSDR d'adopter la VTR chronique en tant que VTR subchronique. En effet, une exposition continue à la  $\text{BMCL}_{\text{ADJ HEC}}$  entre 21 jours et 90 jours génère une concentration sanguine stable de DCVC chez l'Homme. L'intensification des effets rénaux est par conséquent improbable.

**Les experts du CES retiennent donc comme VTR subchronique, la VTR chronique** sur la base de l'étude de Maltoni *et al.* (1988) avec comme effet critique des effets rénaux (caryocytomégalie des cellules tubulaires rénales).

Le niveau de confiance global attribué à cette VTR est le même que celui de la VTR chronique, à savoir **moyen/fort**.

#### 4.9.4 Proposition de VTR chronique sans seuil par l'Anses

- Choix de l'effet critique

Chez l'Homme, le trichloroéthylène est associé à la survenue de divers cancers, principalement les cancers rénaux, les lymphomes non-Hodgkinien (LNH) et les cancers hépato-biliaires.

Une association significative entre l'incidence de cancer du rein et l'exposition au trichloroéthylène a été observée dans de nombreuses études épidémiologiques, aussi bien dans des études de cohorte en milieu professionnel (Zhao *et al.*, 2005 ; Raaschou-Nielsen *et al.*, 2003 ; Henschler *et al.*, 1995), dans des études cas-témoin (Moore *et al.*, 2011 ; Charbotel *et al.*, 2006 ; Brüning *et al.*, 2003 ; Pesch *et al.*, 2000 ; Dosemeci *et al.*, 1999 ; Vamvakas *et al.*, 1998) que dans des méta-analyses (Karami *et al.*, 2012 ; Scott et Jinot, 2011 ; Kelsch *et al.*, 2010).



Le CIRC (2014) et le NTP (2015) ont conclu que le niveau de preuve était limité pour l'association entre les LNH et l'exposition au trichloroéthylène. Les études épidémiologiques fournissent également des preuves limitées d'une association causale pour les cancers hépato-biliaires.

Chez l'animal, les études montrent que le trichloroéthylène est un cancérigène multi-site (augmentation des tumeurs du foie, des reins, des poumons, des testicules).

**Ainsi, le CES retient le cancer du rein comme effet critique.**

- **Choix de l'hypothèse de construction**

Certains auteurs estiment qu'il existe un seuil en-dessous duquel aucune atteinte rénale n'est attendue. Cependant, les experts rappellent d'une part la complexité et les incertitudes existantes sur le mécanisme d'action génotoxique du trichloroéthylène, et d'autre part la formation de métabolites génotoxiques avérés (principalement au niveau rénal). Certaines études soulignent d'ailleurs la difficulté à l'heure actuelle de déterminer quels sont les métabolites responsables des effets génotoxiques du trichloroéthylène et quelle est leur pertinence chez l'Homme (Caldwell et Keshava, 2006). L'ensemble de ces données doit donc conduire à une grande prudence et il n'est pas possible de tirer des conclusions quant à la présence d'une dose d'exposition en-dessous de laquelle il n'y aurait pas d'effet génotoxique.

En 2014, l'ECHA a réalisé une synthèse des approches utilisées par les institutions et organismes internationaux (OMS, UE, AGS, SCOEL, US EPA, Anses<sup>10</sup>) pour proposer une VTR cancérigène ou DNEL<sup>11</sup>. En tenant compte de la formation de plusieurs métabolites génotoxiques et de l'absence d'explication adéquate d'un mode d'action non génotoxique du trichloroéthylène, tous les groupes d'experts, à l'exception du SCOEL (2009), considèrent qu'une approche sans seuil est la plus appropriée pour l'estimation du risque de cancer.

Par conséquent, le CES retient **une approche sans seuil** pour la construction de VTR cancérigène par voie respiratoire pour le trichloroéthylène.

L'AGS (2008) a proposé de considérer une relation dose-réponse sans seuil mais sub-linéaire pour le risque de cancers rénaux induits par le trichloroéthylène sur la base de données mécanistiques. En effet, de fortes expositions professionnelles incluant des pics d'exposition conduisent à des effets cytotoxiques responsables des lésions tubulaires rénales qui contribueraient de manière décisive à l'apparition de cancers, en initiant une prolifération cellulaire. Le risque de cancer du rein est considéré comme plus faible en dessous des niveaux d'exposition entraînant une réponse cytotoxique. Ainsi, une relation linéaire surestimerait le risque pour de faibles niveaux d'exposition.

Bien que l'approche de l'AGS ait l'avantage de coller à la réalité épidémiologique et prenne en compte les hypothèses mécanistiques, les études utilisées pour justifier le point d'inflexion de la courbe présentent des limites et leur utilisation est discutable. De ce fait, **le CES retient une approche linéaire sans seuil pour construire sa VTR cancérigène qui a l'avantage d'être plus protectrice.**

- **Analyse des VTR chroniques sans seuil existantes**

Cinq organismes ont proposé des VTR cancérigènes : Santé Canada (1993), OEHHA (2009), OMS (2000), US EPA (2011) et ECHA (2014).

Les VTR proposées par Santé Canada, l'OEHHA et l'OMS sont fondées sur des tumeurs observées chez l'animal (tumeurs hépatocellulaires ou pulmonaires chez des souris mâles et tumeurs

---

<sup>10</sup> OMS : Organisation Mondiale pour la Santé ; UE : union Européenne ; SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits ; AGS : Ausschuss für Gefahrstoffe = Comité des substances Dangereuses allemand ; US EPA : United States Environmental Protection Agency

<sup>11</sup> Derived no effect level

pulmonaires et lymphomes malins chez des souris femelles, tumeurs des cellules de Leydig chez des rats). Ces VTR n'ont pas été retenues par le CES VSR car :

- Elles ne sont pas basées sur les cancers rénaux ;
- Le mécanisme d'action des tumeurs hépatiques et pulmonaires observées chez les souris n'est pas transposable à l'Homme ;
- Concernant les lymphomes observés dans l'étude d'Henschler *et al.* (1980), des limites méthodologiques (2 doses testées, nombre d'animaux insuffisants) rendent difficiles l'interprétation des résultats ;
- Les tumeurs des cellules de Leydig apparues dans l'étude de Maltoni *et al.* (1988) ne sont pas des effets pertinents à retenir pour la construction d'une VTR, car elles sont spécifiques de l'espèce et du genre. En effet, il n'a pas été mis en évidence de cancer des testicules chez l'homme (US EPA, 2011). En revanche, des études épidémiologiques ont mis en évidence des cancers de la prostate chez l'homme et des seins et de l'utérus chez la femme. Chez l'animal, les études expérimentales ont mis en évidence des cancers de la prostate et des testicules chez les mâles et des cancers de l'utérus, des ovaires, des glandes mammaires, de l'appareil génital chez les femelles. Seule l'étude de Maltoni *et al.* (1988) a mis en évidence une augmentation des tumeurs des cellules de Leydig chez le rat suite à une exposition par voie respiratoire pendant 104 semaines.

En 2014, l'ECHA a proposé une DNEL pour la population générale fondée sur l'approche de l'AGS. L'objectif de l'AGS était de proposer une valeur limite d'exposition professionnelle pour le trichloroéthylène à titre d'exemple au sein d'un guide méthodologique. L'approche de l'AGS a l'avantage de coller à la réalité épidémiologique et prendre en compte les hypothèses mécanistiques. Cependant, la DNEL de l'ECHA n'a pas été retenue par le CES VSR car le modèle proposé par l'AGS présente de nombreuses limites :

- L'étude qui a servi à l'AGS pour estimer le niveau d'exposition (Roller, 2005) n'a pas été publiée, ce qui entraîne un manque de transparence pour comprendre la démarche de calcul de la dose cumulée sur 40 ans de 3000 ppm-années, servant de calcul du point de départ à 75 ppm.
- Les études utilisées, Selden *et al.* (1993) et Green *et al.* (2004), pour justifier le point d'inflexion de la courbe à 6 ppm présentent plusieurs limites (doute sur la signification des résultats par les auteurs, pas d'analyse des co-expositions, niveaux d'exposition peu décrits, soutien financier par une association industrielle).
- Leur utilisation par l'AGS est discutable.
  - o Dans leur étude, Green *et al.* (2004) considèrent que l'augmentation de la N-acétyl- $\beta$ -D-glucosaminidase (NAG) et de l'albuminurie, bien que significative, ne constitue pas un effet adverse, et concluent donc en une absence d'effet en deçà de 250 ppm. L'AGS considère au contraire que l'augmentation de ces marqueurs, bien que non corrélée aux taux urinaires de TCA donc à l'exposition au trichloroéthylène, constitue un effet critique.
  - o La NAG n'est pas le marqueur rénal le plus spécifique et le plus précoce à retenir comme le soulignent Green *et al.* Quant à l'albuminurie, elle ne signe pas directement une atteinte tubulaire proximale.
  - o Considérant cet effet critique, l'AGS prend comme LOAEC la moyenne d'exposition des travailleurs exposés de l'étude de Green *et al.*, soit 32 ppm, ce qui traduit mal l'absence de relation dose-effet entre 0,5 et 252 ppm.
  - o Dans l'étude de Selden *et al.*, l'AGS a considéré uniquement les 23 individus présentant les plus faibles niveaux d'exposition parmi les 29 exposés, sans fournir d'explication sur l'exclusion des 6 valeurs les plus hautes. On note qu'en se fondant sur la même étude, le SCOEL a retenu les 25 valeurs les plus hautes.

L'excès de risque unitaire (ERU) par voie respiratoire de l'US EPA, fondé sur des cancers rénaux observés dans l'étude de Charbotel *et al.* (2006) et ajusté sur le risque potentiel de tumeurs multisites (LNH, tumeurs hépatiques), a été analysé par les experts du GT VTR et du CES « Évaluation des risques liés aux substances chimiques » (mandat 2010-2013) en 2013 et n'avait, alors, pas été retenu (Anses, 2013). Dans le cadre de ses nouveaux travaux, le CES VSR a réanalysé cet ERU par inhalation et les données sources. Il a été conclu que les principales limites identifiées en 2013 pouvaient être levées. Notamment, le fait que l'ERU soit élaboré à partir d'une estimation de l'exposition représentant une exposition agrégée (voie respiratoire et une certaine pénétration cutanée due au dépôt de vapeurs de solvant sur la peau) ne permet pas de rejeter cet ERU (cf. Tableau 46 du rapport). Par contre, le CES ne retient pas l'ERU combiné pour le cancer du rein, les lymphomes non-hodgkiniens et les cancers du foie et des voies biliaires proposé par l'US EPA dans la mesure où les seules tumeurs pour lesquelles il y a des preuves épidémiologiques suffisantes d'un excès de risque associé à l'exposition au trichloroéthylène et pour lesquelles la relation dose-réponse est bien caractérisée sont les tumeurs rénales. **Ainsi, le CES recommande l'utilisation de la VTR de l'US EPA fondée sur les cancers rénaux.**

L'US EPA recommande également l'utilisation d'un facteur d'incertitude spécifique aux enfants (ADAF) lors du calcul de risque. Le CES considère qu'il n'y a pas de preuve d'une sensibilité particulière des enfants aux effets cancérogènes du trichloroéthylène. En conséquence, **aucun facteur d'incertitude spécifique aux enfants ne nécessite d'être utilisé.**

Le CES VSR souhaite attirer l'attention sur le fait que l'ERU de l'US EPA est retenu, sans ajustement supplémentaire sur la survenue d'autres cancers, et sans recommandations de l'utilisation de facteur d'incertitude spécifique aux enfants (ADAF) lors du calcul de risque.

- **Proposition d'une VTR cancérogène et niveau de confiance**

$$\text{ERU cancer rénal} = 5,49 \cdot 10^{-3} (\text{ppm})^{-1}, 10^{-6} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$$

Un niveau de confiance global **moyen/fort** a été attribué à cette VTR en se basant sur les 4 critères suivants : la nature et la qualité des données (fort), le choix de l'effet critique et le mode d'action (fort), le choix de l'étude clé (moyen) et le choix de la dose critique (fort).

#### 4.9.5 Synthèse des VTR Anses 2018 par inhalation pour le trichloroéthylène

Le Tableau 9 résume les VTR subchronique, chronique à seuil et cancérogène sans seuil, par voie respiratoire, proposées par l'Anses pour le trichloroéthylène.

La nature de la VTR (aiguë, subchronique, chronique) est déterminée en partie par la durée d'exposition des études toxicologiques mais également des besoins en évaluation de risques sanitaires. Pour rappel, dans le cadre des VTR et en lien avec les scénarios généralement pris en compte en évaluation des risques sanitaires chez l'Homme, l'Anses distingue trois types de durée d'exposition :

- Pour les expositions aiguës, de 1 à 14 jours ;
- Pour les expositions subchroniques, de 15 à 364 jours ;

Pour les expositions chroniques, à partir de 365 jours

**Tableau 9 : VTR par voie respiratoire pour le trichloroéthylène**

Type de VTR	Organisme	Effet critique (étude clé)	Concentration critique	UF	VTR
VTR aiguë		Le CES n'a pas identifié, dans la littérature, de données quantitatives de qualité suffisante sur des expositions court terme par inhalation pour construire une VTR aiguë malgré l'existence d'effet neurologique. Ainsi, le CES ne propose pas de VTR aiguë.			

Type de VTR	Organisme	Effet critique (étude clé)	Concentration critique	UF	VTR
VTR subchronique	Anses	Reprise de la VTR chronique			3,2 mg.m <sup>-3</sup> (0,58 ppm)
					Niveau de confiance moyen/fort
VTR chronique	Anses	Effet rénal observé chez des rats mâles  (Maltoni <i>et al.</i> , 1988)	NOAEC = 100 ppm LOAEC = 300 ppm BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> = 238 ppm <u>Ajustement temporel</u> BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> ADJ = 238 x 5/7 x 7/24 = 49,6 ppm <u>Ajustement allométrique</u> BMC <sub>10%</sub> L <sub>90%</sub> ADJ = 43,7 ppm (DCVC)	75 UF <sub>A</sub> = 2,5 UF <sub>H</sub> = 10 UF <sub>D</sub> = 3	3,2 mg.m <sup>-3</sup> (0,58 ppm)
					Niveau de confiance moyen/fort
VTR cancérigène	US EPA	Carcinome rénal  (Charbotel <i>et al.</i> , 2006)	Régression linéaire avec utilisation de tables de survie américaine, estimation de taux d'incidence « de fond » de cancer rénal, et conversion des données d'exposition professionnelle en exposition environnementale → POD = LEC <sub>01</sub> = 1,82 ppm Extrapolation linéaire à l'origine → ERU <sub>cancer rein</sub> = 5,49.10 <sup>-3</sup> (ppm) <sup>-1</sup>		10 <sup>-6</sup> (µg.m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> 5,49.10 <sup>-3</sup> (ppm) <sup>-1</sup>
					Concentrations associées à plusieurs niveaux de risques : 10 <sup>-4</sup> : 100 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-5</sup> : 10 µg.m <sup>-3</sup> 10 <sup>-6</sup> : 1 µg.m <sup>-3</sup>
					Niveau de confiance moyen/fort

Le rapport a été validé à la majorité des experts présents (14 sur 15 experts présents). Un expert a choisi de s'abstenir : « L'expertise qui a été menée par le CES est complète et de bonne qualité, toutefois, il aurait été intéressant de pouvoir proposer une valeur utilisable pour des expositions aiguës. La démarche a bien été discutée lors des différentes étapes de genèse du dossier mais n'a pas permis d'aboutir à un consensus en raison de la faiblesse des données disponibles. »

## 5 Mise à jour des VGAI françaises

### 5.1 Valeurs guides proposées précédemment par l'Anses (2009)

- Court terme

Lors de la proposition de VGAI pour le trichloroéthylène en 2009, seul l'ATSDR avait proposé en 1997 une VTR pour des expositions aiguës de TCE, à partir d'une étude chez six volontaires humains exposés à 200 ppm pendant 5 jours, 7 heures par jour (Annexe 2).

L'Anses n'avait pas **proposé de VGAI court terme pour le trichloroéthylène** en l'absence de valeur de référence de qualité.

La VTR de l'ATSDR de 11 mg.m<sup>-3</sup> était basée sur les données de l'étude de Stewart *et al.* (1970) pour laquelle un LOAEL de 200 ppm a été identifié concernant des effets neurologiques légers. Les personnes volontaires se sont plaints de fatigue et de somnolence.

Bien que la méthode d'élaboration de la VTR retenue par l'ATSDR soit classique, bien décrite et transparente, le nombre d'individus exposés (6) et le nombre de groupes d'exposition (1 seul) ont été considérés comme insuffisants.

- Intermédiaire

Lors de la proposition de VGAI pour le trichloroéthylène en 2009, de même que pour l'exposition court terme, seul l'ATSDR avait proposé en 1997 une VTR pour des expositions intermédiaires au TCE, à partir d'une étude de neurotoxicité chez le rat mâle exposé 6 semaines et mettant en évidence des effets sur le sommeil et une diminution de la vigilance (Annexe 2).

L'Anses avait retenu la **VTR suchronique de l'ATSDR pour proposer une VGAI intermédiaire à 800 µg.m<sup>-3</sup>**.

La proposition de l'ATSDR était basée sur les données de l'étude de Arito *et al.* (1994) à partir d'un LOAEL de 50 ppm (soit µg.m<sup>-3</sup>), et l'application d'un ajustement temporel, et d'un facteur d'évaluation global de 300 (FE de 10 pour la variabilité intra espèce, FE de 3 pour l'utilisation d'un LOAEL, FE de 10 pour la variabilité inter espèce).

La méthode d'élaboration de la VTR de l'ATSDR était correctement décrite et transparente.

- Long terme

Pour les effets non cancérigènes, lors de la proposition de VGAI pour le trichloroéthylène en 2009, seul l'OEHHA avait proposé une VTR à seuil en 2003 pour des expositions chroniques au TCE à partir d'une étude humaine de neurotoxicité chez des travailleurs exposés au TCE (Annexe 4).

L'Anses n'avait pas **proposé de VGAI long terme pour des effets non cancérigènes pour le trichloroéthylène** en l'absence de valeur de référence de qualité.

La VTR de l'OEHHA de 600 µg.m<sup>-3</sup> était basée sur les données de l'étude de Vandervort and Polnkoff (1973) pour laquelle un LOAEL de 32 ppm<sup>3</sup> a été identifié. L'OEHHA avait utilisé la valeur basse des concentrations mesurées dans l'atmosphère de salle des machines pendant 8 ans en moyenne variant de 32 – 78 ppm (soit de 170 à 420 mg.m<sup>-3</sup>). Les travailleurs avaient déclaré les symptômes suivants : irritations oculaires (73 %), somnolence (70 %), palpitations cardiaques (58 %), toux (58 %), faiblesse (53 %) et vertiges (52 %).

L'analyse détaillée de l'étude source et des facteurs d'incertitude appliqués avait conduit à ne pas retenir cette valeur pour plusieurs raisons :

- le nombre d'individus était insuffisant,
- les effets sur la santé n'étaient pas objectivés,
- aucun facteur de sécurité lié au manque de données n'avait été appliqué.

Pour les effets cancérigènes, Lors de la proposition de VGAI pour le trichloroéthylène en 2009, la valeur guide de l'OMS (2000), la VTR pour des effets cancérigènes proposées par Santé Canada (1992) avaient été analysées. Les excès de risque unitaires sous forme de draft de l'US EPA (2001) ont également été présentés (Annexe 2).

L'Anses avait retenu l'**ERU de l'OMS pour proposer des VGAI long terme à 2 et 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , correspondant aux concentrations d'exposition vie entière associées respectivement à un niveau de risque de  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$ .**

Le mode de construction de cette valeur avait été considéré comme transparent, bien décrit et détaillé.

L'étude animale source finalement retenue par l'OMS était une étude chez le rat, espèce considérée comme étant la plus proche de l'homme pour la sensibilité des effets du TCE. L'ERU retenu par l'OMS était basé sur l'augmentation de l'incidence des tumeurs de cellules de Leydig chez le rat, et correspond à une valeur de  $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ <sup>12</sup>. L'effet critique retenu ne semblait pas critiquable, bien que de telles tumeurs ne soient pas exceptionnelles chez le rat non exposé, car cet effet a été constaté chez plusieurs souches, rapidement après exposition et avec des incidences spontanées beaucoup plus faibles chez les groupes non exposés [US EPA 2001]. En outre, il n'est pas démontré que ce type de cancer fait appel à un mécanisme non transposable dans l'espèce humaine, alors que la formation de tumeurs pulmonaires chez la souris apparaît être assez spécifique de cette espèce. La concentration équivalente humaine a été calculée par correction des durées d'exposition (24 heures par jour, 7 jours sur 7) et sans recours à un modèle toxicocinétique (pas de facteur d'ajustement allométrique). Le modèle linéaire multi-étapes (LMS) a été retenu pour l'extrapolation aux faibles doses. Sur ces points, cette étude et l'interprétation de ses résultats étaient conformes aux critères habituels de qualité retenus par l'OMS.

## 5.2 Nouvelles VGAI françaises

Sur la base de l'expertise de l'Anses sur les VTR pour le trichloroéthylène présentée dans le chapitre 4.9, il est proposé une mise à jour des VGAI du trichloroéthylène (Tableau 10).

Pour les effets aigus du trichloroéthylène, aucune VTR n'a pu être construite par l'Anses en raison de l'absence de données de qualité suffisante mettant en évidence des effets neurotoxiques en lien avec des expositions court terme.

Pour des expositions à long terme, les effets rénaux, principalement au niveau tubulaire, ont été retenus pour la construction des VTR subchronique et chronique de l'Anses établies à  $3,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le mécanisme de néphrotoxicité est bien identifié. Cet effet apparaît à de faibles doses chez l'animal, et sa transposition à l'Homme est plausible. Considérant la modélisation cinétique en fonction de durée d'exposition, le respect de la valeur subchronique protégera de la survenue d'effets non cancérigènes à long terme.

Les effets cancérigènes du trichloroéthylène au niveau rénal ont fait l'objet de nombreuses études chez l'Homme. L'approche retenue pour la construction de la VTR de l'Anses en 2018 repose sur l'absence de seuil en-dessous duquel aucune atteinte rénale n'est attendue en raison de la complexité et des incertitudes sur le mécanisme d'action génotoxique du trichloroéthylène. Compte tenu de la définition des VGAI, il a été retenue la valeur la plus protectrice correspondant à la VTR sans seuil. Les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à une probabilité de survenue de la maladie de 1 pour 100 000 et de 1 pour 1 000 000.

<sup>12</sup> En d'autre terme, la probabilité supplémentaire (par rapport à un individu non exposé) qu'un individu exposé à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de TCE pendant sa vie entière contracte un cancer est de  $4,3 \cdot 10^{-7}$ .

Tableau 10 : Synthèse des VGAI françaises du trichloroéthylène mises à jour par l'Anses

Etude clé	Effet critique	VGAI	Durée d'application
<b>VGAI intermédiaire</b>			
Maltoni <i>et al.</i> (1988)	Effet rénal	3,2 mg.m <sup>-3</sup>	Pour une exposition de 14 jours à 1 année
<b>VGAI long terme</b>			
Charbotel <i>et al.</i> (2006)	Carcinome rénal	1 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-6</sup> 10 µg.m <sup>-3</sup> pour un niveau de risque de 10 <sup>-5</sup>	pour une exposition vie entière

Des expositions aiguës ou intermédiaires peuvent survenir dans des situations particulières, par exemple dans le cas de pollution historique d'anciens sites industriels ou activités de service. L'exposition au trichloroéthylène est souvent simultanée avec celles d'autres substances chimiques, en particulier des solvants chlorés.

Les interactions entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène ont été documentées dans l'expertise de 2009 et reprise en Annexe 3 dans la mesure où ces deux composés peuvent potentiellement être présents de façon concomitante dans l'air intérieur. Il avait été conclu de façon générale qu'une coexposition au tétrachloroéthylène et au trichloroéthylène chez l'Homme peut induire une inhibition du métabolisme du trichloroéthylène et ainsi altérer les réponses cancérogènes et non cancérogènes dues aux métabolites du trichloroéthylène dans le foie et le rein. Cependant, la déduction de cette interaction métabolique ne peut être extrapolée aux effets sur le système nerveux (dépression de système nerveux central) car le mécanisme de ceux-ci est mal connu. Ainsi, il est plus prudent de ne pas tenir compte de ces co-expositions et de conserver la VGAI plus protectrice quel que soit le contexte. Il est plausible que le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène et le trichloroethanol (métabolite du trichloroéthylène) puissent induire des effets additifs sur le système nerveux (ATSDR, 2004).

Ces éléments rejoignent la problématique de construire une VGAI pour un mélange de polluants qui est actuellement traitée à l'Anses dans le cadre de sa mission pérenne d'expertise.

## **Partie B du CES Air : Evaluation des méthodes de mesure**



## 6 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

Les méthodes de mesure de la concentration d'une substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur sont évaluées de manière à recommander une ou plusieurs méthodes de référence permettant d'effectuer des mesures de concentration de la substance à des fins de comparaison avec les valeurs de référence proposées par l'Anses.

L'objectif n'est pas de classer l'ensemble des méthodes selon un système de notation chiffrée mais plutôt de présenter de manière structurée et systématique les critères permettant d'arriver à un choix final fondé sur un jugement scientifique.

La méthodologie détaillée a fait l'objet d'un rapport du groupe de travail « Métrologie ». Le principe général est le suivant.

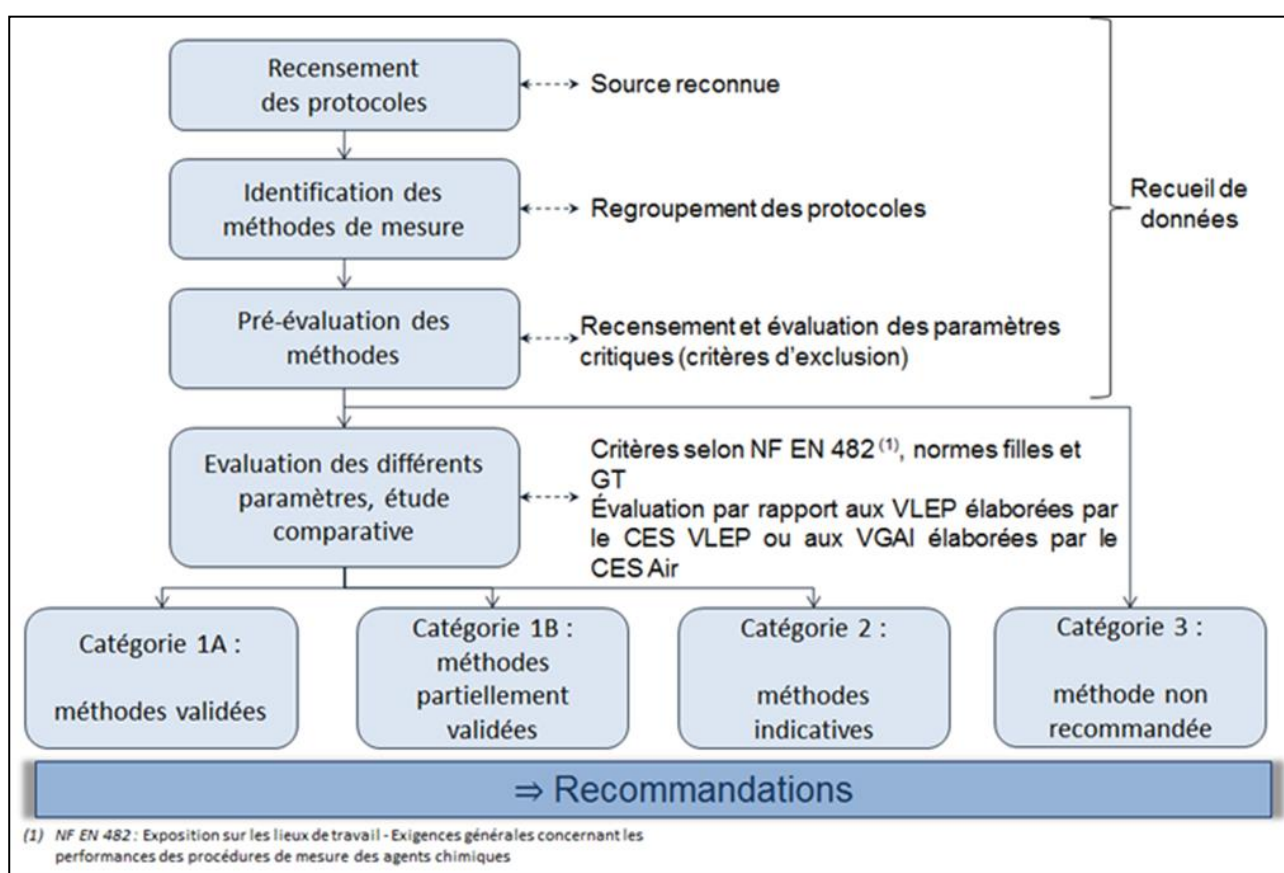


Figure 4 : Principe général (Anses, 2016)<sup>13</sup>

<sup>13</sup> Le terme « norme filles » fait référence aux normes disponibles fixant des exigences complémentaires à celles de la norme NF EN 482 devant être satisfaites pour certains types particuliers de procédures et de dispositifs de mesurage

Le sigle GT de cette figure désigne spécifiquement le GT Métrologie en charge du travail d'évaluation des méthodes de mesure

## 6.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 11 présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en trichloroéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

**Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du trichloroéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur**

Méthode		Protocoles	
N°	descriptif	Air intérieur	Air des lieux de travail
1	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	NF EN ISO 16017-1(*)	
		NF EN ISO 16000-6 EPA TO 17	HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 DFG solvent mixtures method 5 <i>DGUV Information 213-565 Method 03 : 2014</i>
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	NF EN ISO 16017-2(*)	
		LCSQA 2006, 2007 OQAI, 2007	HSE_MDHS 80 HSE MDHS 104 DFG solvent mixtures method 5
3	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS	EPA TO 14A(**) EPA TO 15(**) LCSQA, 2004	/
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	/	NF ISO 16200-1(*) NF X43-267 HSE MDHS 96 HSE MDHS 104 INRS Metropol M410 INRS Metropol M412 NIOSH 1003 NIOSH 1022 OSHA 1001 INSHT MTA/MA – 013/A16 : 2016 INSHT MTA/MA-013/R87 : 1987 INSHT MTA/MA-045/A00 : 2000 DGUV Information 213-565 Method 02 : 2014 BGI 505-65E : 2000 DFG Solvent Mixtures method 1 : 1997 BGIA 6600 : 2006
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	/	ISO 16200-2(*) HSE MDHS 88 OSHA 1001 NF X 43-280 MétroPol M-407 MétroPol M-413
6	Prélèvement par sac tedlar GC portable	/	NIOSH 3701
7	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space – GC/FID	/	DFG solvent mixtures method 4
8	Mesure automatisée en continu par piège froid, désorption thermique online et analyse GC/FID bidimensionnel	LCSQA 2004 (**)	/

(\*) : Analyse GC/FID ou GC/MS ; (\*\*) : Méthodes dédiées spécifiquement à l'air ambiant

Parmi les 8 méthodes de mesure du trichloroéthylène recensées, 3 méthodes sont communes au domaine de l'air intérieur et l'air des lieux de travail et 4 méthodes sont spécifiques au domaine de l'air des lieux de travail. La dernière méthode documentée par le rapport du LCSQA (2004), méthode n°8, permet une mesure automatisée en continu à l'aide d'un instrument de laboratoire. La méthode est basée sur le piégeage séquentiel d'un échantillon d'air dans un piège froid Carbopack / Carbosieve SIII, qui subit ensuite une désorption thermique online avec une analyse en chromatographie bidimensionnelle GC<sup>2</sup>/FID<sup>2</sup>. Il a été considéré que ce type de méthode utilisant un appareillage de laboratoire lourd à mettre en œuvre sortait du domaine de la mesure dans l'air intérieur et n'a pas fait l'objet d'une évaluation dans le cadre du présent rapport.

Les documents suivants ont été consultés, mais ils ne contiennent aucune information spécifique ou utile à l'évaluation des méthodes de mesure : les normes NF EN 13528 1-3, NF X43-280, NF EN 14412 sur les exigences des prélèvements passifs en air ambiant, atmosphères des lieux de travail et air intérieur, la norme NF EN 14662-5 plus spécifique au benzène, mais où le trichloroéthylène est notée comme une interférence possible et le rapport INERIS (2005) qui fournit entre autres un résumé des protocoles de mesures existants pour le trichloroéthylène.

Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon et d'analyse est donné dans le Tableau 12 et l'Annexe 4.

Tableau 12 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure du trichloroéthylène

Méthodes				
N°	Référence	Prélèvement	Support	Désorption
1	DGUV Inf 213-565 Method 3	Actif	Chromosorb 106	Désorption thermique
	DFG solvent Mixt Meth 5 MDHS-72 MDHS-104 (1) NF EN ISO 16017-1		Chromosorb 106 Tenax TA	
	NF EN ISO 16000-6		Tenax TA	
	<i>EPA TO-17/TO-17r</i> <i>Ribes et al. (2007)</i> <i>Gallego et al. (2011a)</i>		Carbopack C/B/Carbosieve SIII Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569	
2	DFG solvent Mixt Meth 5 MDHS 80 MDHS 104 (2) NF EN ISO 16017-2	Passif	Chromosorb 106 ou chromosorb 102	Désorption thermique
	<i>LCSQA 2006/2007</i> <i>OQAI (2007)</i> <i>Gallego et al. (2011a, b)</i>		Carbograph 4 (Radiello 145)	
	Données Fabricants		Radiello 145 / SKC Ultra (chromosorb 106 ou carbograph 5)	
3	<i>EPA-TO-14</i> <i>EPA TO-15</i>	Passif Ou Actif par pressurisation	Canister	Pré-concentration
	<i>LCSQA 2004</i>			
4	NF ISO 16200-1	Actif	Charbon actif 100/50 (TCAN)	CS <sub>2</sub>
	MDHS-96			
	NIOSH 1003			
	NIOSH 1022			
	DFG Solvent Mixt Meth 1			
	DGUV Inf213-565 Meth 2			
	Metropol M-410			
	OSHA 1001			
	INSHT MTA/MA-013/A16			
	INSHT MTA/MA-045/A00			
NF X43-267 MDHS-104 (3)	Charbon actif			
BGI 505-65E	Charbon actif 300/800 (Dräger type B)			
Metropol M-412	Charbon actif 900/300			
BGIA 6600				
5	MDHS 88 NF ISO 16200-2	Passif	Charbon actif Orsa-5, SKC 575-001, Radiello 130	CS <sub>2</sub>
	Metropol-M413 GESTIS 106-3		Badge GABIE Charbon actif	
	OSHA 1001		Anasorb 747 SKC 575-002	
	Radiello / SKC / AT		Radiello 130 / SKC / AT	
6	NIOSH 3701	Actif	poche Tedlar	Préconcentrateur interne
	<i>EPA TO-14A (annex B)</i>		Seringue à gaz	
7	DFG Solvent Mixt Meth 4	Actif	Charbon actif 700/300 (TCA)	DMF, DMAC, alcool benzylique ou phtalate de diméthyle

### 6.1.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesures pour la comparaison aux VGAI

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour le suivi des VGAI élaborées pour le trichloroéthylène. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

**Tableau 13 : Classement des méthodes de mesure du trichloroéthylène pour le suivi des VGAI long terme à 1 µg.m<sup>-3</sup> (risque 10<sup>-6</sup>) et à 10 µg.m<sup>-3</sup> (risque 10<sup>-5</sup>)**

Méthode		Protocoles	Catégorie					
			Pour le suivi des VGAI Long terme					
			1 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-6</sup> )		10 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-5</sup> )			
			sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois	sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois		
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	Tenax TA Chromosorb 106	DGV Inf213-565 Meth 3 DFG solvent Mixt Meth 5		3		3	
		Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569	EPA TO-17/TO-17r Ribes et al. (2007) Gallego et al. (2011a)		2 à 10 mL.min <sup>-1</sup>	2 à 70 mL.min <sup>-1</sup>	3	2 à 7 mL.min <sup>-1</sup>
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	Chromosorb 106	DFG solvent Mixt Meth 5 MDHS 80 MDHS 104 (2) NF EN ISO 16017-2		3		3	
		Carbograph 4 (radiello®)	LCSQA 2006/2007 OQAI (2007) Gallego et al. (2011a, b)		2	3	2	3
3	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC/MS		EPA-TO-14AR EPA TO-15 LCSQA 2004		3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm	3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS		NIOSH 1003 NIOSH 1022 DGV Inf213-565 Meth 2 Metropol M-410 Metropol M-412 OSHA 1001 INSHT MTA/MA-013/A16 INSHT MTA/MA-045/A00 BGI 505-65E		3		3	
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS		OSHA 1001		3		3	

Méthode	Protocoles	Catégorie Pour le suivi des VGAI Long terme			
		1 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-6</sup> )		10 µg.m <sup>-3</sup> (risque 10 <sup>-5</sup> )	
		sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois	sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois
6	Prélèvement direct ou sur poche Tedlar Analyse par GC/PID portable	NIOSH 3701 EPA TO-14A (annex B)		3	3
7	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space - GC/FID	DFG Solvent Mixt Meth 4		3*	3*

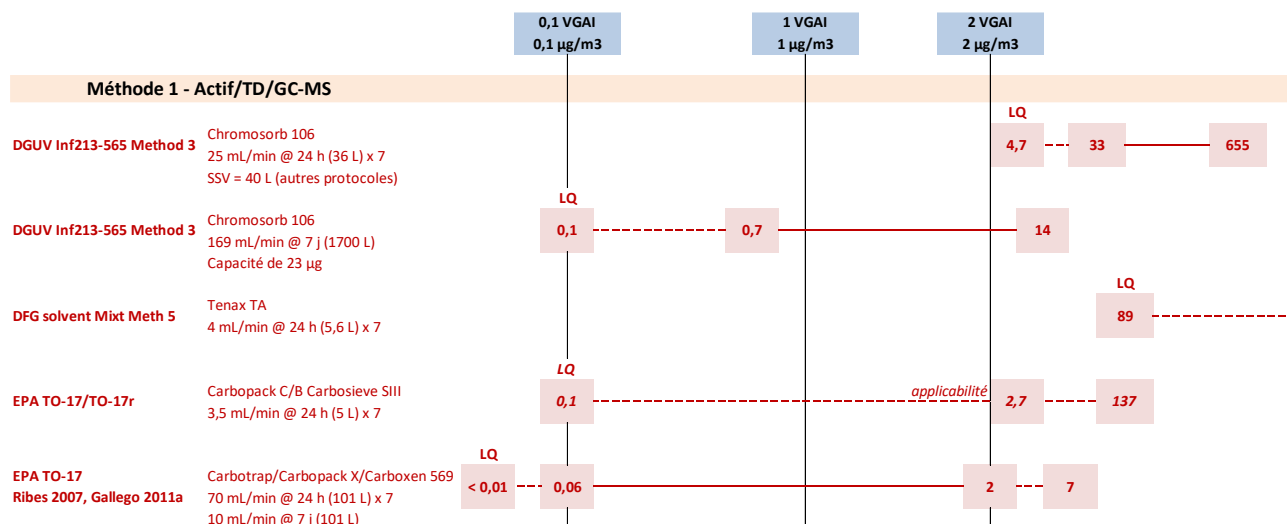
(\*) : Méthode non évaluable en l'absence de données de validation

**Exigences** : Compte tenu des 2 VGAI long terme établies en fonction du niveau de risque de 10<sup>-5</sup> ou 10<sup>-6</sup> pour protéger des effets cancérogènes, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 – 2 µg.m<sup>-3</sup>
- 1 à 20 µg.m<sup>-3</sup>

Le graphique ci-dessous présente le domaine accessible au regard des VGAI long terme recommandées.

Les méthodes n° 6 et 7 ne sont pas représentées car dans le premier cas, la durée de conservation maximale de l'échantillon sur 4 heures est incompatible avec un prélèvement intégré a minima sur 24 heures en poche Tedlar®, et dans le second cas du fait de l'absence de données spécifiques au trichloroéthylène.



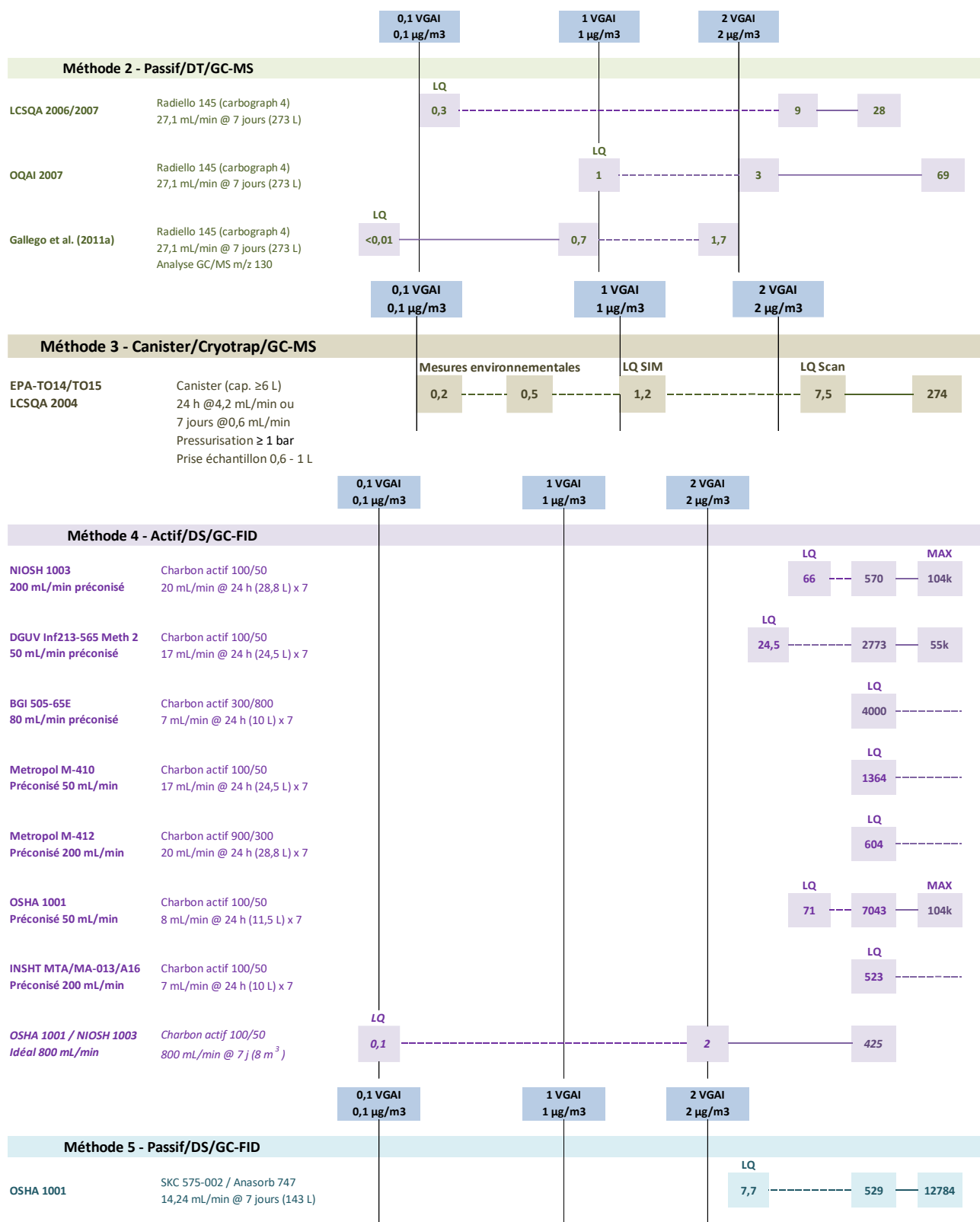
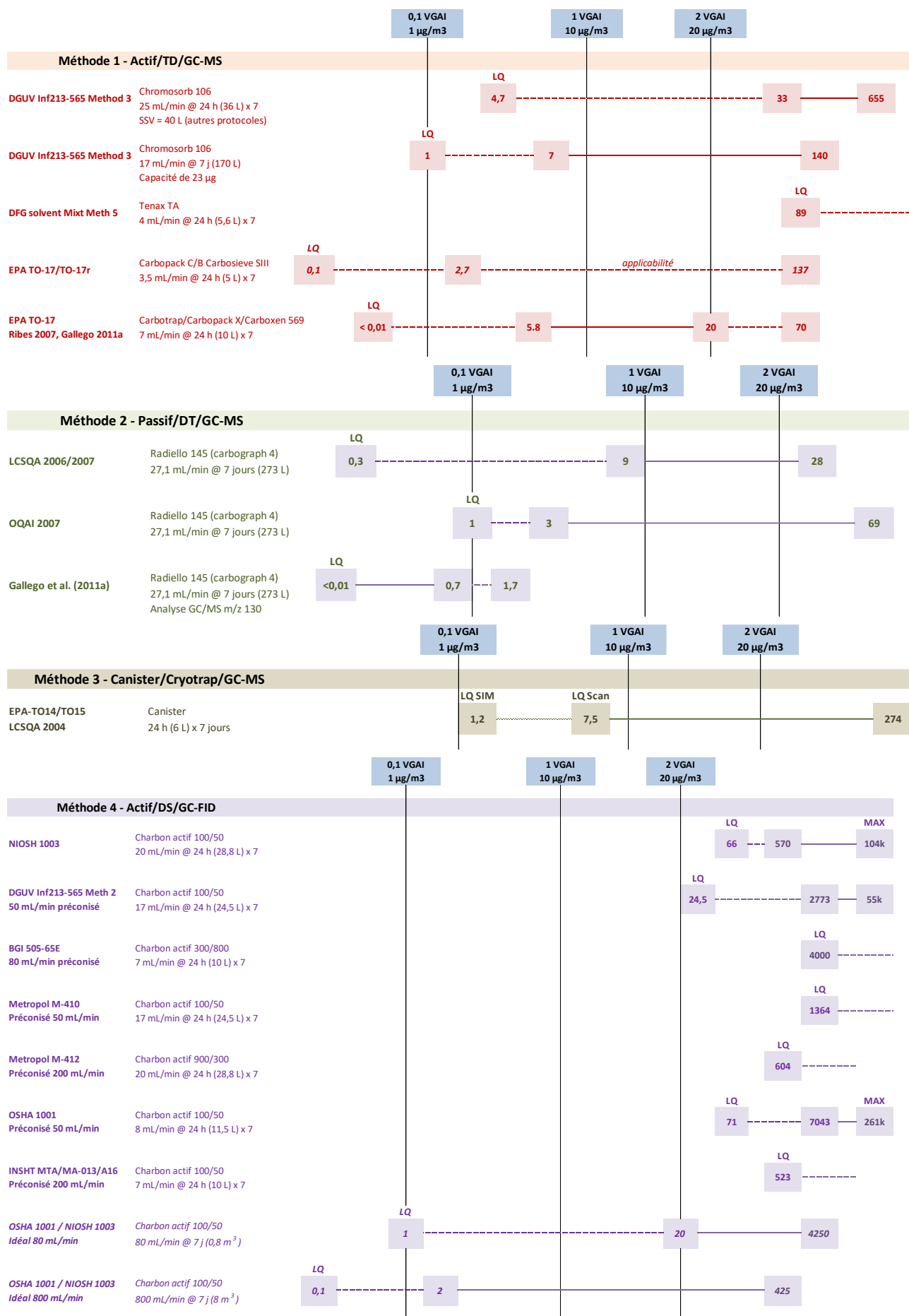
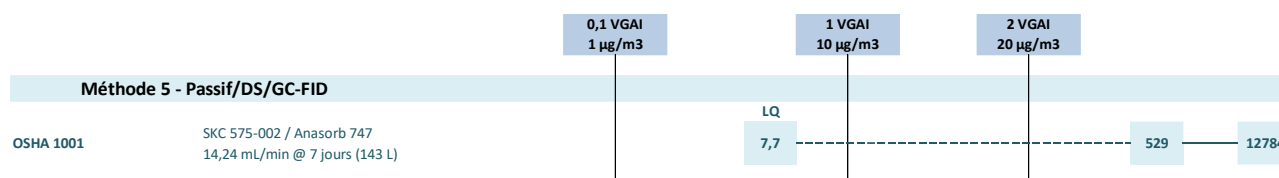


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI long terme de 1 µg.m<sup>-3</sup>







**Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI long terme de 10 µg.m<sup>-3</sup>**

#### 6.1.1.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/MS ou GC/FID.

La méthode n°1 est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par détecteur à ionisation de flamme ou spectrométrie de masse. L'adsorbant utilisé pour le trichloroéthylène est variable selon les protocoles : Chromosorb 106, Tenax TA, ou encore un adsorbant multicouche (Carbopack C / Carbopack B / Carbosieve SIII). Les deux approches analytiques ont été évaluées conjointement compte tenu du fait que les documents disponibles dans les protocoles ne mentionnent aucun élément de performance analytique (limite de détection, linéarité) spécifique de l'utilisation de l'un ou de l'autre des détecteurs.

Cette méthode est décrite au travers 7 protocoles. La norme NF ISO 16000-6 est relative au dosage des COV dans l'air intérieur ou à l'émission en chambre. La norme NF EN ISO 16017-1 porte à la fois sur l'air intérieur et l'air des lieux de travail et fournit principalement des exigences. Par ailleurs, 4 protocoles sont spécifiques à l'air des lieux de travail (HSE MDHS 72, HSE MDHS 104, DFG solvant mixtures method 5, DGUV Information 213-565 Method 02) (Cf. Tableau 11). Ces protocoles sont génériques à la mesure des COVs ou d'hydrocarbures chlorés mais présentent toutefois quelques données de validation propres au trichloroéthylène.

L'évaluation de la méthode n°1 repose principalement sur les données du protocole DGUV information 213-565 method 3 qui porte sur l'adsorbant Chromosorb 106 et les données complémentaires au protocole EPA TO-17 issues des articles de Ribes *et al.* (2007) et Gallego *et al.* (2011a) apportant des données de validation pour la mesure à l'aide d'un autre support tricouche Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 et à l'utilisation de la détection par spectrométrie de masse. Des données partielles pour le prélèvement actif sur support Tenax sont détaillés en Annexe.

#### Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le trichloroéthylène parmi d'autres COV ou hydrocarbures chlorés. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre les composés présents dans l'air échantillonné.

Sélectivité de la méthode : la méthode fournit des informations spécifiques au trichloroéthylène au travers de la séparation et du dosage chromatographique. La détection par spectrométrie de masse peut éliminer les interférences lors de l'analyse, confirmer l'identification des composés et améliorer considérablement la sensibilité analytique avec l'analyse par ions spécifique (EPA TO-17, Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a).

Prise en compte des paramètres environnementaux : Les essais de validation ont été réalisés à des niveaux d'humidité relative allant de 40 à 75% sur tube chromosorb 106 (DGUV), et 51 à 91% sur le tube tricouche utilisé par Ribes *et al.* (2007)

#### Domaine de validation :

- Chromosorb 106 : de 5 900 à 118 000 µg.m<sup>-3</sup> (soit 1180 à 23600 ng sur tube pour un prélèvement de 40 min à 5 mL.min<sup>-1</sup> soit un volume de 0,2 L) (DGUV)

- Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 : 0,43 -1,95  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (soit 58 - 199 ng sur tube pour des volumes de prélèvement entre 100 et 135 L sur 24 heures à un débit de 70-120 mL/min) (Ribes *et al.*, 2007)

#### Efficacité de récupération/Etude de conservation :

- Chromosorb 106 : taux de récupération de 96% à 101% avec 98% en moyenne dans le domaine de validation (DGUV). Des essais comparatifs dans 2 laboratoires donnent un taux de récupération de 99% et 102% en moyenne pour respectivement une concentration de 103 000 et 18 600  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .

Le taux de récupération après stockage de 2 à 4 semaines était compris entre 89 % et 97 % pour deux concentrations, 8 600 et 135 000  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (prélèvements effectués à température ambiante et humidité relative de 75%) (DGUV).

- Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 : L'efficacité de désorption est de 100% pour les échantillons de terrain. Elle est déterminée par une seconde désorption à une température plus élevée de 350 °C et à des niveaux de concentrations faibles compris entre 0,8 et 1,95  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , soit respectivement 93 et 199 ng sur tube (Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a). Après stockage à 4°C pendant 1 semaine, le taux de récupération est de 116,7% pour une concentration de 1,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (Ribes *et al.*, 2007).

Les auteurs ont également déterminé un taux de récupération en comparant le signal obtenu en analysant un tube dopé avec 200 ng de trichloroéthylène avec celui obtenu par l'injection directe de la même quantité dans les mêmes conditions de split. Les taux observés pour le trichloroéthylène étaient de 45 % (Ribes *et al.*, 2007) et de 58 % (Gallego *et al.*, 2011a). Ce taux est au final pris en compte lors de l'établissement des courbes d'étalonnage par tubes dopés.

#### Incertitude élargie :

- Chromosorb 106 : entre 13,7 % et 14,5 % d'incertitude élargie selon les exigences de la norme EN 482 et 1076 dans le domaine de validation (DGUV)
- Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 : Un écart-type analytique (Precision) de 5% à l'aide de l'ion spécifique m/z 130 (Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a) et de 6% pour l'ion spécifique m/z 134 pour un essai par dopage à 100 ng. La reproductibilité a été déterminée par l'analyse de duplicats de terrain prélevés sur 24 heures :
  - CV = 15,9 % @1,12  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (V=100L)
  - CV = 23,7 % @0,43  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (V=135L)

#### Volume de claquage / capacité du support :

La capacité de piégeage n'a pas été étudiée dans les protocoles. Les informations suivantes sont disponibles concernant le volume de claquage :

- Chromosorb 106 : Volume de rétention de 80 L (NF EN ISO 16017-1, MDHS-72, MDHS-104), soit un volume de sécurité (SSV), qui ne dépasse pas 50% du volume de rétention, de 40 L pour le trichloroéthylène sur chromosorb 106 (300 mg).

La capacité du chromosorb 106 est supérieure à 23  $\mu\text{g}$  calculée à partir des tests de récupération réalisés (DGUV).

- Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 : Il n'est pas observé de claquage pour 100 L et 135 L de prélèvement à des concentrations en trichloroéthylène de 1,12 et 0,43  $\mu\text{g.m}^{-3}$  respectivement dans des conditions environnementales de 21,3 °C et 51,6 % HR (pour 100L), ainsi que 17,3 °C et 67,2 % HR (pour 135L) (Ribes *et al.*, 2007). La capacité du support tricouche proposée par Ribes *et al.* (2007) est donc supérieure à 112 ng. De même, aucun claquage n'est observé sur ce même support pour des volumes de prélèvement

compris entre 10 et 90 L pour des mesures réalisées aussi bien en intérieur (concentration moyenne de  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) qu'en extérieur (concentration moyenne de  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (Gallego *et al.*, 2010). Cela correspond à des masses sur tubes comprises entre 6 et 108 ng.

#### Limite de quantification (LQ) :

Sur l'adsorbant Chromosorb 106, la limite de quantification est de  $850 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour un volume prélevé de 200 mL, soit 170 ng sur tube (DGUV).

Sur le support Carbotrap/Carbopack X/Carboxen-569, la limite de quantification calculée à partir de la limite de détection ( $LQ = 3,3 * LD$ ) est de  $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour 90 L à un débit compris entre 70 et 90  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Gallego *et al.*, 2011a). La limite de quantification calculée à partir de la limite de détection analytique pour 100 L de prélèvement est légèrement différente selon l'ion spécifique d'identification :  $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  à l'aide de l'ion spécifique m/z 130 et  $3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'ion spécifique m/z 134 (Ribes *et al.*, 2007).

#### Linéarité :

Pour le chromosorb 106, la linéarité est vérifiée sur la gamme de calibration, à savoir  $0,043 \mu\text{g}$  à  $43,5 \mu\text{g}$  soit 218 à 218 000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour un volume d'air prélevé de 200 mL (DGUV).

Pour le support Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569, le domaine de linéarité déterminé à partir de tubes dopés est de  $0,01 - 350 \text{ ng}$  à l'aide de l'ion spécifique m/z 130 et de  $1,1-700 \text{ ng}$  pour l'ion spécifique m/z 134 (Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a).

#### **Domaine de mesure accessible au regard des VGAI de 1 et $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le niveau de risque**

A partir des données du protocole DGUV relatif à l'air des lieux de travail, compte tenu de la limite de quantification de 170 ng sur un support Chromosorb 106, il serait nécessaire de prélever :

- Pour mesurer  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  : 1700 L pour atteindre  $0,1 \times \text{VGAI}$  cela correspondrait à un débit de  $169 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 7 jours.
- Pour mesurer  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  : 170 L correspondant à un débit de  $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 7 jours.

Les volumes de prélèvement nécessaires pour atteindre  $0,1$  ou  $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  sont nettement supérieurs au volume de rétention de 80 L.

Avec de tels volumes et débits de prélèvement, le risque d'une élution anticipée conduisant au perçage d'une partie du trichloroéthylène adsorbée sur le support ne peut pas être écarté.

Les données complémentaires au protocole EPA TO-17/TO-17r utilisant un tube adsorbant tricouche fournissent des données de validation à des niveaux de concentration inférieurs à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour un débit compris entre 70 et  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La limite de quantification est inférieure à  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de trichloroéthylène pour des prélèvements de 24h (soit  $0,1 \times \text{VGAI}$ ) (Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a).

En considérant la valeur haute du domaine de validation de 199 ng (Ribes *et al.*, 2007) :

- Pour atteindre la valeur de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , il faut prélever un volume de 100 L, soit un débit de  $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un prélèvement de 24h. Pour une mesure sur 7 jours, le débit doit être réduit à  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Pour atteindre la valeur de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , le volume à prélever serait de 10 L correspondant aux débits de 7 et  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement pour une mesure sur 24 h et 7 jours, ce dernier n'étant pas réaliste.

**Les critères essentiels de validation de la méthode sont disponibles en particulier dans le protocole DGUV information 213-565 Method 03 se basant sur un support Chromosorb 106, mais dans une gamme de concentration bien supérieure aux 2 gammes  $0,1$  et  $2 \times \text{VGAI}$  long terme et dans les données complémentaires au protocole EPA-TO17r (Ribes *et al.*, 2007 ; Gallego *et al.*, 2011a) proposant un support tricouche (Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569) pour la mesure d'un large spectre de COV dans l'air ambiant à des niveaux de concentration faibles.**

Pour permettre une comparaison sur les 2 gammes 0,1 à 2\*VGAI long terme (soit 0,1 à 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et 1 à 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ), il est nécessaire d'adapter les conditions de prélèvement.

Pour le Chromosorb 106, l'adaptation du volume de prélèvement nécessaire conduit à des volumes très élevés déjà sur une durée de 7 jours. Ces volumes de prélèvement sont très largement supérieurs au volume de rétention recommandé. Même avec l'adjonction d'un tube de sécurité, l'écart du volume de prélèvement nécessaire avec le volume de rétention est trop important pour écarter l'hypothèse d'une élution anticipée.

Pour le support Carbotrap/ Carbo-pack X/Carboxen-569, le suivi de la VGAI long terme à 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à partir de prélèvement de 24h répétés 7 fois, nécessite de réduire le débit de prélèvement à 7  $\text{mL.min}^{-1}$ . Il conviendra de s'assurer de la stabilité du débit ( $\pm 5\%$ ) sur cette durée. Par contre le suivi de cette VGAI à partir d'un seul prélèvement de 7 jours n'est pas possible compte tenu du débit trop faible qu'il serait nécessaire de mettre en œuvre.

Pour le suivi de la VGAI long terme de 1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  le débit de prélèvement devra être de 70  $\text{mL.min}^{-1}$  sur 24h ou de 10  $\text{mL.min}^{-1}$  sur 7 jours.

La capacité de piégeage et le volume de claquage ont été déterminés à des concentrations faibles. Il serait nécessaire de renforcer ces éléments de validation pour des concentrations plus élevées et à différents niveaux d'humidité. Les niveaux de concentrations étudiés par les auteurs sont de l'ordre de 0,01 à 1,95  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .

Ces éléments conduisent à classer cette méthode, avec mise en œuvre d'un support Carbotrap/ Carbo-pack X/Carboxen-569 et d'une analyse GC-MS avec quantification par ions spécifique :

- Pour le suivi de la VGAI de 1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  : en catégorie 2 qu'il s'agisse de prélèvements de 24 heures répétés 7 fois ou d'un unique prélèvement de 7 jours,
- Pour le suivi de la VGAI de 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  : en catégorie 2 à condition de réaliser 7 prélèvements de 24 heures, et en catégorie 3 s'il s'agit d'un prélèvement unique pendant 7 jours.

#### 6.1.1.2 Méthode n°2: Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/MS ou GC/FID.

La méthode n°2 est basée sur un prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse et détection par un détecteur à ionisation de flamme ou autre détecteur adapté. Elle est décrite par la norme NF EN ISO 16017-2 portant à la fois sur l'air intérieur et l'air des lieux de travail et les protocoles MDHS 80 et MDHS 104 du HSE, et DFG solvent mixture method 5 spécifiques à l'air des lieux de travail. Ces protocoles sont basés sur des dispositifs de prélèvement par diffusion axiale de type tube Perkin Elmer (1/4" OD) rempli de Chromosorb 106 ou de Chromosorb 102. Les travaux du LCSQA (rapports 2006 et 2007), ainsi que de l'OQAI (2007), spécifiques à l'air ambiant et l'air intérieur, fournissent des éléments de validation concernant le dispositif de prélèvement Radiello® à base de carbograph 4 (code 145).

Cette méthode est appropriée pour la mesure de plusieurs COV dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures selon la capacité de piégeage de l'adsorbant utilisé (MDHS 80). La norme NF EN ISO 16017-2 spécifie quant à elle une gamme de concentration générique allant de 0,002 à 100  $\text{mg.m}^{-3}$  pour une durée d'exposition de 8 heures ou jusqu'à 300  $\mu\text{g.m}^{-3}$  sur 4 semaines. Le protocole DFG solvent mixture method 5 recommande des durées d'échantillonnage de 4 à 8 heures par prélèvement passif sans autre indication plus précise. Le LCSQA et l'OQAI ont testé le dispositif Radiello® sur une durée de prélèvement de 7 jours. Le LCSQA a testé le débit d'échantillonnage du dispositif pour des

concentrations de trichloroéthylène comprises entre 9 et 28  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'OQAI propose un domaine de validation de la méthode compris entre 3 et 69  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  au regard des éléments d'incertitudes et d'essais interlaboratoires.

Les dispositifs de prélèvement passifs couverts par cette méthode sont les suivants :

- Tube axial type Perkin Elmer avec Chromosorb 106 avec un débit d'échantillonnage de 2,6 ng/ppm/min (validation partielle B), soit 0,48 mL/min (DFG, MDHS-80/104, ISO 16017-2)
- Tube axial type Perkin Elmer avec Chromosorb 102 avec un débit d'échantillonnage de 2,3 ng/ppm/min (validation partielle B), soit 0,42 mL/min (DFG, MDHS-80/104, ISO 16017-2)
- Tube radial Radiello® code 145 avec Carbograph 4 avec un débit d'échantillonnage de 27,1  $\pm$  2,2 mL/min (LCSQA, 2006-2007 ; OQAI, 2007 ; données complémentaires Gallego et al., 2011a)
- Dispositif SKC Ultra III Carbograph 5 avec un débit de 11,47 mL/min ( $v < 5$  cm/s) ou de 14,9 mL/min ( $v > 5$  cm/s), données fabricants et dispositif non repris et validé dans un protocole.
- Dispositif SKC Ultra Chromosorb 106 avec un débit de 11,6 mL/min, données fabricants et dispositif non repris et validé dans un protocole.

L'évaluation de la méthode pour la comparaison à la VGAI se fait au regard de la durée de 7 jours sur la base du dispositif Radiello®, seul dispositif présentant des données de validation spécifiques au trichloroéthylène. Une étude de terrain comparant la mesure par prélèvement actif sur tube multicouche (carbotrap / carbopack X, carboxen 569) (méthode n°1) et par prélèvement passif sur tube Radiello® (carbograph 4) a été identifiée (Gallego *et al.*, 2011a). Elle fournit des données de validation relative à la limite de détection, le domaine de linéarité, la répétabilité analytique, l'efficacité de désorption et la validation expérimentale du débit de diffusion. Les auteurs ont comparé des prélèvements actifs sur 24 heures à 70 mL.min<sup>-1</sup> (V=100L) en utilisant les tubes multicouches avec des prélèvements passifs sur tube Radiello® exposés entre 3 et 14 jours avec une évaluation des performances en fonction des durées d'exposition. Les prélèvements étaient réalisés sur 12 sites intérieurs et extérieurs en Catalogne.

Domaine de validation : de 2 à 29  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit 0,6 à 8  $\mu\text{g}/\text{tube}$ ) pour le LCSQA (2006, 2007) sur la base des essais sur la linéarité et de la validation expérimentale du débit d'échantillonnage et de 3 à 69  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'OQAI (2007), soit 0,8 à 18,8  $\mu\text{g}$  sur tube.

L'étude de Gallego et al. (2011a) couvre des concentrations faibles allant de 0,01 à 0,06  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , correspondant à des quantités sur tubes de 1,6 à 16 ng pour lesquelles l'efficacité de désorption a été étudiée. Les essais de répétabilité et de récupération ont été conduits avec des masses sur tubes respectives de 100 et 200 ng. Le domaine de linéarité de leur méthode s'étend jusqu'à la limite supérieure de 470 ng (soit 1,7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur 7 jours).

Validation expérimentale du débit d'échantillonnage : 27,1  $\pm$  2,2 mL.min<sup>-1</sup> (identique au débit fourni par le fabricant) testé à 20 °C, 50 % HR et 1 m.s<sup>-1</sup> sur 7 jours à une concentration de trichloroéthylène de 13  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en mélange avec d'autres hydrocarbures chlorés, n = 27 (LCSQA, 2006-2007).

A 30 °C et 80 % HR et 0,8 m/s, le débit était de 19,1  $\pm$  4,1 mL.min<sup>-1</sup> (concentration de 28  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , n = 21, LCSQA).

A 10 °C, 20 % HR et 0,6 m/s, le débit était de 28,9  $\pm$  1,5 mL.min<sup>-1</sup> (concentration de 9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , n = 14, LCSQA).

A partir de comparaisons avec des prélèvements actifs en air ambiant, un débit de 24,2  $\pm$  6,6 mL.min<sup>-1</sup> a été calculé par Gallego *et al.*, 2011a) pour des concentrations moyennes de 0,02-0,03  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (n=7). Les conditions de calcul et de prises en compte de la température ne sont toutefois pas clairement établies dans l'article.

Incertitude élargie :  $U = 39\%$  dans le domaine de validation (LCSQA),  $U = 40\%$  à  $3 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OQAI). La reproductibilité observée entre 2 laboratoires à partir de six réplicats de terrain exposés sur 7 jours (2 x 6 tubes) variait entre 24 % à 197 % pour des concentrations comprises entre 1 et  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OQAI). La reproductibilité était de 11,3 % @  $4,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ , de 10 % @  $20 \mu\text{g.m}^{-3}$  et de 4,2 % @  $69 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OQAI) Une incertitude élargie très élevée de 122 % a été calculée au niveau de la concentration de  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  (OQAI).

Gallego et al. (2011a) ont déterminé une répétabilité analytique de 6% à l'aide de l'ion spécifique m/z 130 pour un essai par dopage à 100 ng. Sur le terrain, la reproductibilité exprimée en coefficient de variation à partir de 4 réplicats variait de 5,3 % à 16,7 % pour des concentrations moyennes de 0,02 à  $0,06 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

#### Limite de quantification (LQ) :

Par analyse GC-FID :  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur 7 jours déterminée à partir de 10 x écart-type de 32 blancs de laboratoire, soit 276 ng (OQAI). Pour le LCSQA, la LQ a été estimée à partir de la limite de détection de 28 ng/tube, soit une LQ de 84 ng ( $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur 7 jours)

Par analyse GC-MS (m/z 130), la limite de quantification analytique<sup>14</sup> calculée à partir des limites de détection ( $LQ = 3,33 \cdot LD$ ) est de 0,1 à  $0,7 \text{ng.m}^{-3}$  pour des durées d'exposition respectives de 14 jours et 3 jours et la quantification de l'ion m/z 130 (Gallego et al., 2011a). Les auteurs n'ont pas observé de masses résiduelles de trichloroéthylène dans les blancs qu'ils soient fraîchement conditionnés, stockés une semaine à 4 °C, des blancs de transport ou des blancs de terrain.

Efficacité de récupération/Etude de conservation : taux de récupération de  $93\% \pm 5,2\%$  entre 2 et  $30 \mu\text{g.m}^{-3}$  (tubes dopés par vaporisation, LCSQA). Il était de 103 % à 111 % après 21 jours à température ambiante.

Après stockage de 2 mois à température ambiante, le taux de récupération était compris entre 86 % et 95 % pour des concentrations de  $4,8$  à  $80 \mu\text{g.m}^{-3}$  (tubes dopés, OQAI). Le taux de récupération était de 98 % après 1 mois que ce soit à 4 °C ou à température ambiante ( $n = 3$ , OQAI).

Une efficacité de désorption de 100% a été observée sur les échantillons de terrain pour des concentrations en moyenne de  $0,02$  à  $0,06 \mu\text{g.m}^{-3}$  à partir de réanalyse des tubes à une température de désorption plus élevée (400 °C au lieu de 370 °C) (Gallego et al., 2011a).

Les auteurs ont également comparé le signal obtenu en analysant un tube dopé avec 200 ng de trichloroéthylène avec celui obtenu par l'injection directe de la même quantité dans les mêmes conditions de split. Les taux observés pour le trichloroéthylène étaient de 61 % (Gallego et al., 2011a). Ce taux rend obligatoire l'étalonnage par dopage de tubes.

Prise en compte des paramètres environnementaux : La variation du débit a été testée entre 10 et 30 °C et entre 20 % et 80 % HR. Une fonction de correction du débit selon la température est fournie par le fabricant.

Rétrodiffusion : Aucun test de rétrodiffusion n'a été réalisé. Le fabricant spécifie toutefois que le corps diffusif jaune utilisé (code 120-2) présente un diamètre de pore plus petit avec une membrane plus épaisse ce qui permet d'allonger le trajet de diffusion et réduit le débit d'échantillonnage, pour diminuer l'impact de la rétrodiffusion.

Une recherche de données complémentaires dans la littérature<sup>15</sup> n'a pas permis de renseigner ce critère pour l'adsorbant Carbograph 4.

<sup>14</sup> Rapport signal sur bruit supérieur à 10

<sup>15</sup> Base de données Scopus : équation de recherche : TITLE-ABS-KEY ( "reverse diffusion" ) AND TITLE-ABS-KEY (sampling) AND TITLE-ABS-KEY ( volatil\* )

Une comparaison de mesures par prélèvement actif sur tube multi-couche (carbotrap / carbopack X, carboxen 569) et par prélèvement passif sur tube Radiello® (carbograph 4) permet de répondre en partie sur ce point (Gallego et al., 2011a). Des différences significatives sont observées pour les concentrations en air intérieur mesurées sur 3 ou 4 jours (test t,  $p < 0,05$ ) pour des concentrations moyennes de l'ordre de  $0,01$  à  $0,07 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les différences ne sont pas significatives pour les mesures en air ambiant et sur des durées d'exposition de 7 et 14 jours pour les mêmes gammes de concentration. Les auteurs ont également comparé des prélèvements passifs réalisés successivement sur 4 jours puis 3 jours avec un prélèvement passif intégrant les 7 jours ainsi que ceux sur 14 jours. Les résultats de cette étude montrent que les prélèvements passifs sont comparables aux prélèvements actifs lorsque les concentrations sont restées faibles. Il est précisé que le fabricant préconise une durée d'exposition limite de 7 jours pour le trichloroéthylène en raison de phénomènes de rétrodiffusion pour des durées plus longues.

Une autre étude des mêmes auteurs (Gallego *et al.*, 2011b) fournit d'autres résultats par prélèvement passif sur Radiello® relatifs au trichloroéthylène à différentes durées d'exposition. Les écarts observés entre des prélèvements passifs à (4+3 jours) et à 7 jours restent inférieurs à 10 %. Par contre, des écarts significatifs sont observés à partir de 14 jours d'exposition entre des prélèvements passifs (7+7 jours) et des prélèvements intégrés sur 14 jours. Ces derniers sont systématiquement inférieurs de l'ordre de 40 % par rapport à la moyenne des deux prélèvements sur 7 jours. Ces résultats soulignent le caractère négligeable de la rétrodiffusion sur 7 jours dans les conditions de l'étude (faible concentration de trichloroéthylène inférieure à  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$  et absence de variations significatives de la concentration durant la période). Sur 14 jours, la rétrodiffusion n'est par contre plus négligeable.

Les données de ces études ne permettent pas de se prononcer sur des phénomènes de rétrodiffusion en présence de variations significatives de la concentration en trichloroéthylène.

**Tableau 14 : Comparaison des résultats observés en trichloroéthylène à différentes périodes d'exposition en prélèvement passif sur tube radiello® (carbograph 4). N= 4 pour chaque période (d'après Gallego et al., 2011)**

Trichloroéthylène	Semaine 1		Semaine 2		Semaines (1+2)	
	4+3 jours	7 jours	4+3 jours	7 jours	7+7 jours	14 jours
Masse collectée (ng)	16 ± 4	16 ± 4	8 ± 2	8 ± 1	24 ± 3	15 ± 6
Concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,033 ± 0,01	0,032 ± 0,004	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Extérieur	4+3 jours	7 jours	4+3 jours	7 jours	7+7 jours	14 jours
Masse collectée (ng)	10 ± 1	9 ± 1	6 ± 1	5,2 ± 0,4	14 ± 1	8,1 ± 0,4
Concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0,036 ± 0,003	0,033 ± 0,003	0,021 ± 0,002	0,019 ± 0,001	0,027 ± 0,002	0,015 ± 0,001

Des données relatives à la rétrodiffusion du trichloroéthylène sont disponibles pour des préleveurs par diffusion axiale avec comme adsorbant le carbopack X (McClenny et al., 2005) :

- une perte par rétrodiffusion de 3 % est observée après une exposition de 12 h à 4 ppbv, suivie de 12 h à 0 ppbv (22 °C et 75 % d'humidité relative).
- Une augmentation relative de 16 % est observée après une exposition de 1 h à 40 ppbv suivie de 23 h à 0 ppbv et (22 °C et 75 % d'humidité relative).

La carbopack X présente une surface spécifique élevée de  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ , équivalente au carbograph 5. Le carbograph 4 a une surface spécifique moitié moins élevée à  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  et donc plus sujet au phénomène de rétrodiffusion. La transposition de ces résultats au carbograph 4 n'est donc pas possible.

### **Evaluation de la méthode au regard des VGAI de 1 et $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ selon le niveau de risque :**

**Les critères essentiels de validation sont disponibles en particulier pour les protocoles LCSQA et OQAI concernant le dispositif Radiello code 145 à base de Carbograph 4, mais**

**dans une gamme de concentration supérieure à 0,1 à 2 x VGAI. L'incertitude de mesure est particulièrement élevée pour des concentrations inférieures ou égales à 1 µg.m<sup>-3</sup> avec des prélèvements intégrés sur 7 jours par analyse GC-FID.**

**Une étude de terrain fournit des données complémentaires sur la mesure par prélèvement passif à des niveaux de concentration faibles (de l'ordre de 0,02 µg.m<sup>-3</sup>) sur différentes durées d'exposition par comparaison avec la méthode n°1. L'analyse GC-MS avec quantification par ions spécifiques permet d'obtenir une meilleure sensibilité analytique. Il existe peu de données permettant l'évaluation de la rétrodiffusion. Les conséquences de la rétrodiffusion semblent négligeables sur 7 jours mais est observé d'après l'étude de terrain.**

**En conséquence, la méthode est classée en catégorie 2 pour le suivi de la VGAI à 1 et 10 µg.m<sup>-3</sup> sur une durée de 7 jours. Il est recommandé la mise en œuvre de la méthode avec un support Carbograph 4 et une analyse GC-MS avec quantification par ions spécifiques. Il conviendrait d'évaluer la rétrodiffusion conformément à la norme EN 838 ou procédure équivalente et l'incertitude de mesure pour les niveaux de concentration inférieurs ou égaux à 1 µg.m<sup>-3</sup>.**

### 6.1.1.3 Méthode n°3 : Prélèvement par canister, pré-concentration et analyse GC-MS

Cette méthode est basée sur un échantillonnage de l'air à l'aide d'un canister selon deux modes de prélèvement. En mode dépression, l'air est aspiré soit instantanément soit de manière contrôlée au travers d'un régulateur de débit sur une durée couvrant en général de 5 min à 24 heures, dans un canister vide dépressurisé (niveau de vide de 0,98 bar environ). Il est nécessaire de maintenir un léger niveau de vide à la fin du prélèvement pour s'assurer que le débit de prélèvement était bien constant (le débit chute lorsque le vide est inférieur à environ 0,16 bar) et que le prélèvement couvre bien la période d'intégration voulue. Cela résulte en un volume de prélèvement systématiquement inférieur à la capacité du canister selon le niveau de vide résiduel. En mode actif, l'air est aspiré par une pompe dans le canister vide au travers d'un régulateur de débit. Le prélèvement en mode actif peut être réalisée par pressurisation à l'aide d'une pompe supplémentaire permettant de prélever à 1 atm jusqu'à l'intégralité de la capacité du canister ou à une pression plus importante par exemple à 2 atm, ce qui conduit à doubler le volume prélevé selon la capacité du canister de 0,4 à 15 L.

Le mode pressurisation est recommandé pour des prélèvements intégrant de longues périodes. Une mesure séquentielle sur 7 jours est également possible avec un système de régulation de débit très fin. L'air prélevé se retrouve dans le canister qui est une enceinte en acier inoxydable électropoli dont la surface intérieure peut être recouverte d'un revêtement Siltek® qui améliore l'inertie au regard des espèces chimiques réactives (canister SilcoCan®). Le canister est ensuite ramené au laboratoire où un aliquote d'air (ou bien l'intégralité du volume) est échantillonné du canister pour être ensuite analysé via une méthode spécifiquement dédiée à la mesure des COV à savoir préconcentration des COV sur un adsorbant maintenu à température subambiante (piège froid) suivie d'une désorption thermique, séparation des COV par chromatographie en phase gazeuse et détection des différentes espèces.

Cette méthode est décrite dans les protocoles EPA TO-14A (1999), EPA TO-15 et LCSQA (2004). Le protocole EPA TO15 se distingue du protocole EPA TO-14A dans le sens où la détection est réalisée de manière spécifique par spectrométrie de masse (notamment en mode SIM qui augmente la sensibilité) tandis que le protocole EPA TO-14A permet l'utilisation de différents types de détecteurs (spectromètre de masse, détecteur à ionisation de flamme, détecteur à capture d'électron). La méthode EPA TO-15 se distingue également par une gestion mieux adaptée de l'humidité dans l'échantillon, importante pour les composés polaires ou hydrosolubles. Cette méthode est appropriée pour la mesure de la plupart des COV dans l'air comportant de 2 à 10 atomes de carbone dans une gamme de concentration adaptée aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant (typiquement moins de 25 ppbv et pour une majorité d'espèces moins de 10 ppbv).



Les protocoles EPA donnent des indications en termes de paramètres analytiques (température de piégeage, température de thermodésorption, colonne chromatographique utilisée, programmation de température de la colonne, condition d'utilisation du détecteur,...). Des éléments de performances analytiques sont également fournis tels que limite de détection (pour un volume échantillonné compris entre 300 et 500 mL), précision, biais. Les indications concernent l'utilisation d'un canister de 6 L de capacité permettant de prélever jusqu'à 5 L en mode passif.

Le protocole LCSQA (2004) décrit l'usage du canister et permet surtout de compléter certains éléments de validation qui ne sont pas présents dans les protocoles EPA, concernant notamment l'efficacité de récupération et les essais de conservation. Le protocole associé essentiellement à une méthode de prélèvement automatisé (méthode non applicable aux environnements intérieurs) indique qu'il peut également servir à l'analyse des prélèvements réalisés par canister. Une partie de l'échantillon prélevé dans le canister est reconcentré dans un piège froid en carboxpack / carboxieve SIII à -30 °C, qui est ensuite thermodésorbé et analysé directement par chromatographie bidimensionnelle avec deux colonnes FID pour séparer à la fois les composés halogénés lourds et très légers (dont le chlorure de vinyle).

Du fait que la méthode repose sur l'analyse d'une partie de l'échantillon prélevé, les performances associées sont indépendantes de la durée, du débit et du volume de prélèvement. Elles vont dépendre du volume de la prise d'échantillon et des paramètres analytiques. Pour un prélèvement intégré sur 7 jours avec un canister de capacité 6 L, une régulation fine du débit de prélèvement de 0,6 mL.min<sup>-1</sup> est requise en mode actif en maintenant une pression de 1 atm. Pour un prélèvement de 24 h avec un canister de capacité 6 L, le débit nécessaire est de 4,2 mL.min<sup>-1</sup> dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, les performances vont dépendre du volume de la prise d'échantillon lors de la préconcentration vers un support adsorbant ou un piège froid.

Sélectivité de la méthode : le protocole LCSQA fournit des informations spécifiques au trichloroéthylène au travers de la séparation et du dosage chromatographique.

Prise en compte des paramètres environnementaux : L'air prélevé par le canister n'est pas exempt d'humidité. Pour l'analyse, l'échantillon doit subir un traitement spécifique en particulier s'il doit être reconcentré dans un piège froid. La gestion de l'humidité au niveau analytique se fait par purge sèche au travers d'un préconcentrateur à plusieurs adsorbants légèrement chauffé (protocole EPA TO-15) ou par passage sur une membrane perméable Nafion® (EPA TO-14, LCSQA 2004). Cette membrane élimine la vapeur d'eau de l'échantillon par perméation avant piégeage et peut interférer sur la mesure des COV les plus polaires. Pour ce dernier mode de gestion de l'humidité, le protocole LCSQA montre que le traitement par membrane n'a pas d'incidence sur l'efficacité de récupération du trichloroéthylène. Un test de récupération du trichloroéthylène à partir d'un prélèvement d'une atmosphère étalon sèche sans membrane Nafion, avec membrane Nafion et humidifiée avec membrane Nafion a conduit à des écarts inférieurs à 5 %. L'emploi de la purge sèche est par contre recommandé pour la mesure des composés polaires.

Lors du prélèvement, une faible humidité de l'air prélevé accentue les pertes aux surfaces du canister. La pressurisation du canister peut également conduire à des phénomènes de condensation aux parois entraînant la perte des composés les plus solubles.

Interférences : les protocoles mentionnent des interférences d'ordre générique à la mesure des COVs et non spécifiques ou pas forcément applicables au trichloroéthylène, comme la possibilité de pertes par réactions chimiques au sein du canister avec le prélèvement concomitant d'espèces oxydantes comme l'ozone, la possibilité de pertes par hydrolyse ou biodégradation ou la possible formation d'artefacts lors du transfert vers un piège ou un tube adsorbant. Le point sans doute le plus critique reste l'entretien du canister et de toute la chaîne de prélèvement (régulateur de débit, vanne, canne de prélèvement, filtre de particules) entre deux analyses pour éviter toute contamination résiduelle. Le nettoyage nécessite plusieurs cycles de remplissage avec de l'air ou de l'azote ultra pur humidifiée et le canister est éventuellement chauffé lors du processus.

Domaine de validation : Il n'est pas clairement établi par les deux protocoles. L'EPA TO-15 précise que le protocole s'applique pour des COVs dont la concentration ambiante est supérieure à 0,5 ppb,

soit pour le trichloroéthylène,  $2,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cela correspond à peu de chose près à la limite de détection de la méthode (MDL de 0,45 ppb soit  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de trichloroéthylène avec une quantification en GC/MS en mode scan). Le protocole mentionne une seule autre concentration pour le trichloroéthylène à 1,3 ppbv soit  $7,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour des essais de fidélité.

Le protocole LCSQA (2004) a vérifié pour sa part la linéarité de la chaîne analytique avec une gamme de concentration comprise entre 0,05 et 50 ppbv (soit de 0,27 à  $274 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Le domaine applicable serait alors de 7,1 à  $274 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Toutefois, les éléments fournis par les protocoles sont trop peu nombreux pour qualifier cette gamme de concentration comme un domaine de validation.

Efficacité de récupération/Etude de conservation : Le taux de récupération attendu selon le protocole EPA est compris entre 90 % et 110 % quel que soit le COV sans autres précisions sur les niveaux de concentrations correspondants.

Le protocole LCSQA n'observe pas de variation significative de l'efficacité de désorption pour un changement de température de 200 à 400 °C du piège de recollection (valeur initiale non communiquée).

Des essais de conservation d'un mélange de 17 COV chlorés dont le trichloroéthylène à 5 ppb ( $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) avec 50 % d'humidité relative ont été réalisés sur deux canisters. Après 28 jours, le taux de récupération était compris entre 88 % et 112 % (stabilité de la concentration  $< \pm 12 \%$ ). Après 56 jours, il était compris entre 80 % et 120 % (stabilité  $< \pm 20 \%$ ).

La durée maximale de stockage recommandée est de 30 jours selon le protocole EPA.

Incertitude élargie : Seul le protocole EPA fournit quelques éléments d'incertitudes avec une fidélité de 12,8 % @  $7,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (n = 8) et une justesse moyenne de 5,2 % (n = 3) et de 8,8 % (n = 30) selon les campagnes d'audits de contrôles réalisées. Pour ces dernières, les plages de concentration associée ne sont toutefois pas renseignées.

Limite de quantification (LQ) : Elle n'est pas donnée dans le protocole. Elle peut être recalculée selon la limite de détection (MDL) fournie dans le protocole EPA (LQ = 3 x MDL). La MDL varie selon le mode utilisé par le spectre de masse en mode scan elle est de 0,45 ppbv ( $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et en mode SIM (single ion monitoring), elle est de 0,07 ppbv ( $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Le protocole ne précise pas la prise d'échantillon, mais qui est en général inférieure à 1 L.

La LQ serait donc de  $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (mode SCAN) ou de  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (mode SIM).

Une autre étude du LCSQA affiche une LQ de 0,21 ppb ( $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pour le trichloroéthylène, sans préciser la méthode analytique ou la prise d'échantillon (LCSQA, 2008).

Il est à noter que le protocole LCSQA fournit des mesures environnementales de trichloroéthylène par canister de 0,04 et 0,09 ppb (respectivement  $0,2$  et  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pour une prise d'échantillon de 0,6 L (soit 0,12 ng analysés). Ces valeurs sont proches ou en deçà de la limite de détection de l'EPA.

Capacité / volume de claquage : Le claquage ne peut survenir que lors du transfert d'une partie ou de la totalité de l'échantillon du canister vers un support adsorbant (dans ce cas, il dépend de la nature de ce dernier et de sa température) ou un piège froid (claquage négligeable à des températures négatives) avant l'analyse. Le protocole LCSQA n'a pas observé de claquage lors du transfert jusqu'à 1,8 L d'un mélange de 17 COVs chlorés à 4 ppb dans un piège Carbo-pack/Carbosieve SIII (100/100 mg) à -30 °C.

### Evaluation de la méthode au regard des VGAI de 1 et $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ selon le niveau de risque

**Les performances de la méthode dépendent du volume de la prise d'échantillon et non du volume de prélèvement (et par conséquent ni du débit ni de la durée de prélèvement).**

**Les données de validation renseignées par les protocoles LCSQA (2004) et EPA TO-14/TO-15 correspondent à des concentrations supérieures aux domaines à évaluer. Toutefois, le**

LCSQA fournit des mesures de concentration en trichloroéthylène par canister dans la gamme de 0,2 - 0,5  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .

La définition du domaine accessible reste fragile au regard du faible nombre d'éléments de validation fournis par les deux protocoles. Il serait nécessaire de le conforter par des éléments complémentaires en termes d'incertitudes de mesures et de taux de récupération à différentes concentrations.

Pour améliorer la sensibilité analytique de cette méthode, il est proposé de travailler en mode SIM pour la spectrométrie de masse et d'étudier une prise d'échantillon plus importante au regard des essais de capacité réalisés avec le transfert d'un volume de 1,8 L. Il faudra veiller dans ce cas à évaluer l'impact éventuel d'autres COVs présents à très fortes concentrations sur la performance du détecteur.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 2 pour le suivi de la VGAI à 1 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  sur une durée de 24 h répétées 7 fois si une régulation plus fine du débit de prélèvement est disponible et permet d'atteindre et de maintenir un débit de 4,2  $\text{mL.min}^{-1}$ . Il est recommandé la mise en œuvre de la méthode en mode dépression nécessitant une régulation fine du débit adaptée à cette durée et une analyse GC-MS en mode SIM.

#### 6.1.1.4 Méthode n°4 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID

La méthode n°4 consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, puis une désorption solvant avec du  $\text{CS}_2$  et une analyse par chromatographie gazeuse avec une détection FID.

Cette méthode est décrite au travers de 14 protocoles associés aux atmosphères de travail (Cf. Tableau 11). Parmi ces protocoles, certains sont généraux à la mesure de COV et ne présentent peu ou pas de données de validation propres au trichloroéthylène : NF ISO 16200-1, NF X43-267, HSE MDHS 96, HSE MDHS 104, DFG solvent mixtures method 1.

Seuls les protocoles NIOSH 1003 (2003) reprenant en partie NIOSH 1022 (1994), DGUV information 213-565 method 2, BGI 505-65E, Metropol M-410 et M-412, OSHA 1001, INSHT MTA/MA\_013/A16, INSHT MTA/MA-045/A00 présentent des données spécifiques au trichloroéthylène. L'évaluation de la méthode n°4 s'est donc basée sur les données issues de ces 9 protocoles. Le détail des données est présenté en annexe 3.

Ces différents protocoles sont similaires avec des différences concernant la quantité de charbon actif contenu dans le tube de piégeage (tube standard - TCAN, type NIOSH 100/50 mg – NIOSH 1003, NIOSH 1022, DFG1, DGUV2, Metropol M-410, OSHA 1001, INSHT MTA/MA\_013/A16, INSHT MTA/MA-045/A00) ou non standard –TCA, type 300/800 mg (BGI 505-65E) ou type 900/300 mg (Metropol M-412). Les débits de 10 à 200  $\text{mL.min}^{-1}$  en général et les volumes de prélèvements de 1 à 30 L varient également. Les éléments de validation sont également différents.

Le sulfure de carbone est utilisé comme solvant de désorption.

Un des points critiques de l'utilisation de ces protocoles dédiés aux atmosphères de travail et donc focalisés sur une durée maximale de prélèvement de 8 heures est de les adapter aux contraintes de comparaison aux VGAI et notamment à une durée de prélèvement minimale de 24 heures ou jusqu'à 7 jours. Dès lors les débits doivent être diminués dans des proportions raisonnables, le volume total de prélèvement doit être augmenté de façon à respecter le volume de claquage et/ou la capacité de l'adsorbant. Le domaine de validation est alors adapté à ces nouvelles contraintes.

#### Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le trichloroéthylène parmi d'autres COV ou hydrocarbures chlorés. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le trichloroéthylène et le solvant d'extraction  $\text{CS}_2$ .

### Sélectivité / interférences :

Tout COV ayant un temps de rétention voisin du trichloroéthylène peut devenir une interférence. Le choix d'une colonne et de conditions chromatographiques adaptées permet de s'en affranchir.

Le protocole OSHA a étudié en atmosphère contrôlée la mesure du trichloroéthylène à 100 ppm en mélange avec du chlorure de méthylène, l'alcool isopropyl, le butane-2-one, l'acétate de butyle, le dioxane et l'acétate d'amyle à concentration élevée. Il n'y avait pas d'effet significatif sur le taux de récupération du trichloroéthylène. Le protocole INSHT a également étudié un mélange de 3 composés chlorés dont le trichloroéthylène sans influence significative sur le taux de récupération.

### Influence des conditions environnementales :

L'effet de la température et de l'humidité relative a été étudiée par les protocoles OSHA et INSHT, sans observer d'effets significatifs sur le taux de récupération pour des prélèvements en air sec (3% HR), ou air humide (jusqu'à 82 % HR) ou pour des températures comprises entre 14,8 et 30,7°C.

### Conservation des échantillons :

La conservation a été étudiée et validée entre 8 à température ambiante et une humidité relative élevée ou 21 jours dans des conditions réfrigérées pour des quantités sur tubes de 68 µg et 21,9 mg de trichloroéthylène (Metropol M-410). Les taux de récupération moyens étaient supérieurs ou égaux à 95,3 % dans tous les cas. Le protocole OSHA 1001 a réalisé des essais de conservation jusqu'à 17 jours en condition ambiante ou réfrigérée pour des tubes chargés à 100, 200 ou 300 ppm. Les taux de récupération étaient tous compris entre 94,7 % et 101,6 %. Une stabilité sur 30 jours est mentionnée par le protocole NIOSH 1003 et BGI 505-65E. Le protocole DGUV 213-565 indique l'absence de pertes après une conservation de 14 jours à température ambiante.

### Domaine de validation :

Il est variable selon les protocoles :

- NIOSH 1003 : 0,3 à 62,1 ppm pour 10 L, soit 16 – 3 400 µg/tube
- NIOSH 1022 : 477 à 2025 mg.m<sup>-3</sup> pour 3,4 L, soit 1 622 – 6 885 µg/tube
- DGUV 213-565-02 : 2,8 à 56,6 mg.m<sup>-3</sup> pour 24 L, soit 67,9 – 1 358 µg/tube (une erreur dans le protocole oblige à recalculer les valeurs selon le mode opératoire)
- BGI 505-65E : 6,4 à 322 mg.m<sup>-3</sup> pour 9,6 L, soit 61,7 – 3 091 µg/tube (valeur basse du protocole corrigée selon le mode opératoire)
- Metropol M-410 : 68 – 21 945 µg/tube
- Metropol M-412 : 1 215 – 24 300 µg/tube
- OSHA 1001 : 0,81 – 12 870 µg/tube
- INSHT MTA/MA 013/A16 : 5,88 à 113,29 mg.m<sup>-3</sup> pour 10 L, soit 59 – 1133 µg/tube

En respectant les volumes de prélèvement recommandés pour chacun des protocoles, le domaine de validation le plus bas est celui du protocole NIOSH 1003 qui s'étend de 570 à 104 000 µg.m<sup>-3</sup> pour un débit de 20 mL.min<sup>-1</sup> sur 24 heures et un volume de 28,8 L.

En utilisant le débit préconisé de 200 mL.min<sup>-1</sup>, le domaine de validation du NIOSH serait toujours le plus bas s'étendant de 57 à 10 400 µg.m<sup>-3</sup>.

Quelle que soit la solution retenue, le domaine de validation reste plus élevé que 2 x VGAI de 1 ou de 10 µg.m<sup>-3</sup>.

### Efficacité de désorption / taux de récupération :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage liquide avec des quantités correspondant aux domaines de validation spécifiques de chaque protocole. Il varie de 96 % à 103 % selon les protocoles dans une gamme de masses allant de 62 à 24 300 µg/tube. Le protocole OSHA spécifie un taux de récupération de 98,8 % au niveau de sa limite de quantification correspondant à 0,81 µg sur tube. De même, les taux de récupération déterminés par prélèvements d'atmosphères vont de 94,5 % à 98,7 % pour des concentrations de 5880 µg.m<sup>-3</sup> à plus de 110 mg.m<sup>-3</sup> (INSHT MTA-MA-013-A16).

### Capacité de piégeage/volume de claquage :

Différents essais de claquage ont été réalisés en atmosphère contrôlée :

- Le protocole NIOSH 1022 donne un volume de claquage de 18,5 L en prélevant durant 99 min une atmosphère sèche chargée à 2266 mg.m<sup>-3</sup> de trichloroéthylène à un débit de 187 mL.min<sup>-1</sup>. Ce qui correspond à une capacité de 41,9 mg.
- Le protocole OSHA 1001 indique un volume de claquage de 23,3 L suite à un essai à 192 ppm de trichloroéthylène à 25,8 °C et 64,5 % HR avec un débit de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Ce qui correspond à une capacité de 24 mg.
- Les protocoles espagnols INSHT MTA/MA\_013/A16 et INSHT MTA/MA-045/A00 indiquent plusieurs volumes de claquage dans différentes situations de prélèvement d'atmosphères contrôlées :
  - o > 60 L (capacité > 9 mg) à 111 et 150 mg.m<sup>-3</sup>, 20 °C et 78-82 % HR, testé individuellement ou en mélange avec du tétrachloroéthylène et du 1,1,1-trichloroéthane
  - o 16 L (capacité = 8,5 mg) à 531 mg.m<sup>-3</sup> et 90 % HR
  - o 9 L (capacité = 5 mg) à 553 mg.m<sup>-3</sup> et 90 % HR et en mélange
  - o 11 L (capacité = 6 mg) à 543 mg.m<sup>-3</sup> et 60 % HR
  - o >60 L (capacité > 32,7 mg) à 545 mg.m<sup>-3</sup> et 40 % HR
  - o 15,6 L (capacité = 8,4 mg) à 540 mg.m<sup>-3</sup> et 40 % HR
- Les protocoles DGUV 213-565 -02, BGI 505-65E, Metropol M-410 et M-412 ne renseignent pas directement de volume de claquage ou de capacité, mais ces éléments peuvent être estimés à partir des tests de récupération avec des efficacités > 95 %.
  - o > 24 L (capacité > 13 mg) pour DGUV213-565 -02
  - o > 9,6 L (capacité > 3 mg) pour BGI 505-65E
  - o > 27 L (capacité > 21,9 mg) pour Metropol M-410
  - o Capacité > 24,3 mg pour Metropol M-412

Le volume de claquage varie en fonction des concentrations testées et des conditions. Il est au minimum de 9 L. La capacité du support type serait au minimum de 3 mg.

Ces données sont confirmées par un essai sur l'effet du lessivage (passage d'air propre sur un tube préalablement exposé) sur le taux de récupération réalisé par l'OSHA. Six prélèvements d'une atmosphère contenant 194 ppm de trichloroéthylène (1062 mg.m<sup>-3</sup>) et 193 ppm de tétrachloroéthylène ont été réalisés à 26 °C, 65 % HR et 651 mm Hg durant 60 min à 50 mL.min<sup>-1</sup>, soit 3186 µg sur tube. Trois de ces tubes ont ensuite été exposés à une atmosphère propre durant 180 min à 50 mL.min<sup>-1</sup> soit 9 L. Le taux de récupération était en moyenne respectivement de 100,3 % et 101,5 % pour les tubes non exposés et exposés à l'air propre. De ce fait, aucun effet de lessivage n'a été observé dans ces conditions.

### Limite de quantification :

En quantité sur tube, elle varie de 0,8 µg (OSHA 1001) à 40 µg (BGI 505-65E).

Le protocole DGUV 213-565-02 affiche une LQ absolue sur tube à 0,6 ng, mais il s'agit plus vraisemblablement d'une limite analytique correspondant à l'injection d'un aliquote de 1 µL de l'extrait. La LQ exprimée en quantité sur tube serait de 1 µg (LQ relative de 0,04 µg.m<sup>-3</sup> pour 25 L).

En respectant les volumes de prélèvement recommandés pour chacun des protocoles, la limite de quantification la plus basse reste celle de l'OSHA à 71 µg.m<sup>-3</sup> pour un volume de prélèvement de 11,5 L à un débit de 8 mL.min<sup>-1</sup> sur 24 heures (1,1 mL.min<sup>-1</sup> sur 7 jours).

### Incertitudes :

L'incertitude élargie est fournie par 2 protocoles : DGUV 213-565-02 avec  $U = 15\%-16\%$  et INSHT avec  $U = 13\%$  dans leur domaine de validation respectif selon la norme NF EN 482. Le protocole OSHA 1001 affiche une fidélité globale de l'ordre de  $\pm 10\%$  entre 81 et 644  $\mu\text{g}/\text{tube}$ .

### **Domaine de mesure accessible au regard des VGAI de 1 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ selon le niveau de risque**

Par rapport à la limite de quantification la plus basse (0,8  $\mu\text{g}/\text{tube}$  pour l'OSHA), il serait nécessaire de prélever

- Pour atteindre 0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 8  $\text{m}^3$  ce qui correspond à un débit de 5,5  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 24 heures ou 0,8  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 7 jours. Au regard de la concentration de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , un tel volume conduirait à une quantité sur tube de 16  $\mu\text{g}$ , respectant la capacité de piégeage de l'adsorbant.
- Pour atteindre 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 0,8  $\text{m}^3$  ce qui correspond à un débit de 550  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 24 heures ou 80  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 7 jours. Au regard de 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , un tel volume conduirait à une quantité sur tube de 160  $\mu\text{g}$ , inférieure à la capacité de piégeage de l'adsorbant.

Par contre avec de tel volumes et débits de prélèvement, qui s'écartent grandement des préconisations des protocoles, il n'est pas possible de garantir l'absence de perçage par élution progressive du trichloroéthylène au travers de l'adsorbant et ce malgré le respect de la capacité de piégeage.

**Les critères essentiels de validation de la méthode sont renseignés par un grand nombre de protocoles, mais à des concentrations bien supérieures aux 2 domaines à couvrir de 0,1 à 2 x VGAI long terme. Il s'agit de protocoles relatifs à l'air des lieux de travail et pour lesquels la durée d'échantillonnage est au maximum de 8 h.**

**L'ajustement du débit ou du volume de prélèvement pour la réalisation de mesure sur 24 h répétée 7 fois ou sur 7 jours ne permet pas d'abaisser la limite de quantification et le domaine de mesure accessible dans les 2 gammes 0,1 – 2 x VGAI. Il serait nécessaire d'augmenter le volume de prélèvement très largement par rapport au volume de claquage pour atteindre 0,1 x VGAI. Même si la capacité de piégeage du support n'est pas dépassée, un phénomène d'élution du trichloroéthylène du support ne peut pas être totalement exclu. L'ajout d'un tube de sécurité resterait insuffisant pour prévenir ce phénomène.**

**L'adaptation des conditions d'analyses avec une dilution de l'extrait pourrait être envisagée. La méthode est classée en catégorie 3 pour le suivi des VGAI long terme de 1 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour des prélèvements d'une durée de 24 heures et de 7 jours.**

#### **6.1.1.5 Méthode n°5 : Prélèvement passif sur adsorbant, désorption solvant et analyse GC-FID**

La méthode n°5 repose sur un prélèvement passif avec un badge adsorbant, suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection avec détection FID voire MS.

Cette méthode est décrite au travers de 4 protocoles spécifiquement dédiés à l'air des lieux de travail (Cf. Tableau 11). Parmi ces protocoles, certains sont généraux à la mesure de COV et ne présentent que peu de données de validation propres au trichloroéthylène : ISO 16200-2, MDHS 88.

Seuls les protocoles OSHA 1001 et Metropol M-413 (complétés avec des éléments de l'ancienne fiche M-029 détaillés dans la fiche GESTIS 106-3 et de la fiche Metropol C V01) présentent des données spécifiques au trichloroéthylène.

Les durées de prélèvement testées ou préconisées dans les protocoles s'échelonnent de 5 min à 10 heures. La possibilité de les étendre à des durées compatibles avec la comparaison aux VGAI, 24 heures ou 7 jours, sera critique pour l'évaluation de la méthode.

Les supports de prélèvements proposés dans cette méthode et qui présentent un débit d'échantillonnage spécifique au trichloroéthylène sont les suivants :

- ORSA-5, débit de  $6,56 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (validation partielle B)
- Badge 3M 3500/20, débit de  $31,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (B)
- Badge SKC 575-001, débit de  $14,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (A). Le fabricant décline le débit pour 2 durées distinctes :  $14,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  @ 24 heures et  $22 \text{ °C}$  et  $13,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  @ 7 jours et  $22 \text{ °C}$ . La variation de débit est de 5,3 % entre 1, 3 et 7 jours.
- Radiello code 130, débit de  $65 \text{ mL}/\text{min}$  (A) à  $25 \text{ °C}$ . L'incertitude élargie sur le débit est de 2,4 % (données fabricant).
- Assay technology, débit de  $6,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (C). Le fabricant propose différents badges avec des débits variables entre  $2,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (546AT) et  $72,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (525AT). Toutefois, ces modèles de badges ne sont pas évalués dans les protocoles.
- Badge GABIE, débit de  $37,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (B) testé en banc de génération à  $20 \text{ °C}$ , 50 % HR et entre 0,2 et 0,6 m/s.
- Badge SKC 575-002 (Anasorb 747), débit de  $14,24 \pm 0,35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  testé expérimentalement en conditions dynamiques dans une atmosphère à 200 ppm de trichloroéthylène sur des durées comprises entre 5 min et 10 heures à  $25 \text{ °C}$ , 70 % RH et  $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  de face (OSHA 1001). Le débit reste compris entre 13,87 et  $14,65 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En dehors du badge SKC 575-002, tous les supports de prélèvement utilisent du charbon actif comme adsorbant.

#### Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le trichloroéthylène parmi d'autres COV ou hydrocarbures chlorés.

#### Sélectivité / interférences :

La présence d'interférences peut diminuer la capacité et le débit d'échantillonnage. Le protocole OSHA n'a pas observé d'influence significative ( $K=99,7\%$ ) sur la mesure de 100 ppm de trichloroéthylène ( $548 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en mélange avec 83 ppm dichlorométhane ( $294 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 70 ppm isopropanol ( $175 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 71 ppm 2-butanone ( $213 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 26 ppm butyl acetate ( $117 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 17 ppm dioxane ( $62 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et 16 ppm amyl acetate ( $87 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

#### Influence des conditions environnementales :

Aucun effet de l'humidité relative sur le taux de récupération, en conditions d'atmosphère sèche (3 % HR) ou humide (67 % HR), n'a été observé sur 4 heures pour des concentrations respectives de 199 et 10,7 ppm (OSHA, 1001).

#### Efficacité de désorption :

Le taux de récupération à partir du badge SKC 575-002 varie de 94,4 % à 100,2 % pour des quantités dopées sur badge comprises entre 1,23 et 3 286  $\mu\text{g}$ , suivi d'un prélèvement d'air, y compris humide.

#### Conservation :

Les taux de récupération étaient supérieurs à 96,8 % après stockage des supports en conditions ambiantes ou réfrigérées sur 17 jours pour des badges exposés pendant 240 minutes avec une vitesse d'air facial de  $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , une concentration de 100 ppm en trichloroéthylène, une humidité relative de 80% à une température de  $22,2\text{°C}$ .

#### Capacité de piégeage:

Le protocole OSHA a déterminé la capacité de piégeage du badge SKC 575-002 dans les mêmes conditions dynamiques que décrites précédemment pour la détermination du débit de diffusion. Elle est supérieure à 10 mg au bout de 10 heures.

Pour le Radiello code 130, sa capacité donnée par le fabricant serait de 80 mg de COV cumulés.

#### Limite de quantification :

Seul le protocole OSHA indique une limite de quantification pour le badge SKC 575-002 à 1,11 µg de trichloroéthylène sur le support qui correspondrait pour une exposition de 7 jours (volume de 143L) à une concentration limite de 7,7 µg.m<sup>-3</sup>.

Certains fabricants fournissent également des limites de quantification propres au trichloroéthylène qui seraient de 8,3 µg.m<sup>-3</sup> sur 24 heures (soit 170 ng sur support) pour SKC 575-001 ou de 2 µg sur 8 heures pour AT.

#### Domaine de validation :

Le protocole OSHA est le seul à proposer un domaine de validation spécifique au trichloroéthylène, qui s'étend de 76 à 1 835 µg/badge SKC 575-002. On peut également noter que les tests de récupération ont été réalisés à des quantités bien inférieures allant jusqu'à 1,23 µg.

#### Domaine de mesure accessible :

Ce domaine couvrirait une gamme de concentration comprise entre 529 (8,6 en incluant les essais de récupération) et 12 784 µg.m<sup>-3</sup>, dans le cas d'une exposition sur 7 jours. Ce domaine de concentration est supérieur à 2 x VGAI.

#### Durée de mesure

Les données de limite de quantification et de capacité de piégeage permettent d'estimer la durée de prélèvement pour couvrir les 2 gammes de mesure de 0,1 à 2 x VGAI.

Au débit de diffusion de 14,24 mL.min<sup>-1</sup> et une limite de quantification de 1,11 µg, la durée de prélèvement sur support passif SKC 575-002 nécessaire pour couvrir 1 µg.m<sup>-3</sup> serait de 54 jours (soit environ 6 semaines de prélèvement). Pour mesurer 0,1 µg.m<sup>-3</sup>, la durée est dix fois supérieure, correspondant à plus d'une année.

#### Rétrodiffusion :

L'étude de la rétrodiffusion a été effectuée par le protocole OSHA en exposant 6 supports à une atmosphère contenant un mélange de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène à 193-194 ppm durant 60 min (26 °C, 65 % HR) puis en exposant 3 des supports à de l'air propre durant 180 min. Le taux de récupération était supérieur à 90% dans les deux cas (102,4 % et 101,9 % en moyenne respectivement pour 3 supports exposés 60 minutes et 3 autres 240 minutes) indiquant l'absence de rétrodiffusion significative.

Le tube Radiello code 130 ne précise pas de valeurs de rétrodiffusion, mais une étude de l'US EPA (2014) a comparé des résultats intégrés sur différentes périodes d'exposition (2 semaines, 1, 3 et 6 mois) par rapport à la moyenne des concentrations hebdomadaires mesurées selon le même principe et la même période. Les mesures étaient réalisées dans une maison test avec des concentrations comprises entre 0,01 et 2,7 ppb, soit entre 0,055 et 14,8 µg.m<sup>-3</sup>.

Les différences moyennes relatives observées étaient :

- 11% (± 2%) pour une exposition intégrée de 2 semaines par rapport à la moyenne hebdomadaire
- 19% (± 3,4%) pour une exposition intégrée de 1 mois par rapport à la moyenne hebdomadaire
- 34% (± 6,7%) pour une exposition intégrée de 3 mois par rapport à la moyenne hebdomadaire
- 42% (± 8,4%) pour une exposition intégrée de 6 mois par rapport à la moyenne hebdomadaire

Ces résultats soulignent que des mesures sur des durées d'exposition supérieures à 1 mois à ces niveaux de concentration conduisent à des erreurs importantes sur la concentration de trichloroéthylène.

#### Incertitudes :

Une incertitude globale de ± 24,1% (échantillonnage, conservation, rendement) est fournie pour le badge SKC 575-002, valeur établie si la température et la pression ne sont pas connues (OSHA 1001). L'incertitude est réduite à ± 17,9% si les deux sont connues. L'incertitude est associée à des concentrations de 100 ppm (548 mg.m<sup>-3</sup>) sur 4 heures et 200 ppm (1095 mg.m<sup>-3</sup>) sur 5 min, correspondant à des quantités sur tubes respectives de 1 835 et 76 µg.

#### **Evaluation de la méthode au regard des VGAI long terme de 1 et 10 µg.m<sup>-3</sup> selon le niveau de risque**



Les critères essentiels de validation de la méthode sont fournis exclusivement par le protocole OSHA 1001 utilisant le badge SKC 575-002, mais à des concentrations bien supérieures à 2 x VGAI. L'allongement de la durée d'exposition à 7 jours ne permet pas d'abaisser la limite de quantification et le domaine de mesure accessible dans les 2 gammes 0,1 – 2 x VGAI. Il serait nécessaire de faire des prélèvements sur environ 6 semaines pour atteindre le domaine de 1 à 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Mais la réalisation de mesure sur des durées plus longues n'a pas fait l'objet d'études portant sur la reproductibilité et la rétrodiffusion. Par ailleurs, l'utilisation des badges cités par les différents protocoles (SKC, Gabie, ORSA, 3M etc.) ont été étudiés pour l'évaluation de l'exposition professionnelle pour des vitesses d'air supérieures à 0,1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le protocole OSHA a validé l'utilisation du badge SKC 575-002 pour une vitesse d'air de 0,4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les vitesses d'air rencontrées en environnement intérieur sont généralement inférieures à ces valeurs.

**En conséquence, la méthode est classée en catégorie 3 pour le suivi des VGAI de 1 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour des prélèvements d'une durée de 7 jours. La réalisation d'une mesure sur 6 semaines pourrait permettre de couvrir le domaine 1 à 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Il conviendrait d'étudier la reproductibilité, la rétrodiffusion sur des durées d'exposition de plusieurs jours voire semaines ainsi que l'incertitude de mesure de l'utilisation de ces badges pour des vitesses d'air faibles habituellement rencontrées dans les environnements intérieurs.**

#### 6.1.1.6 Méthode n°6 : Prélèvement direct ou par poche en Tedlar® et analyse par GC-PID portable

La méthode 6 consiste à prélever le trichloroéthylène dans l'air au moyen d'une poche en Tedlar® (protocole NIOSH 3701) ou directement à l'aide d'une seringue à gaz (EPA TO-14A) puis à analyser l'échantillon avec un chromatographe gaz portable équipé d'un détecteur à photoionisation (GC/PID). Le protocole NIOSH 3701 est spécifique au trichloroéthylène alors que le protocole EPA TO-14 couvre les COVs en général.

La durée de conservation maximale de l'échantillon en poche Tedlar® sur 4 heures est incompatible avec un prélèvement intégré à minima sur 24 heures. Par ailleurs, la résolution de la colonne chromatographique de l'instrument portable peut être insuffisante en présence d'interférences, comme d'autres COVs ayant un temps de rétention proche.

**Considérant ces fortes limitations, la méthode est classée en catégorie 3 et n'est pas recommandée pour le suivi de la VGAI.**

#### 6.1.1.7 Méthode n°7 : Prélèvement actif sur adsorbant, désorption solvant, analyse de l'espace de tête par GC-FID ou GC-MS

La méthode n°7 consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube contenant deux plages de charbon actif (700/300 mg, tube SKC 226-36), puis une désorption par extraction avec 5 mL de solvant : diméthylformamide (DMF), diméthylacétamide (DMAC), alcool benzylique ou phtalate de diméthyle dans un flacon compatible avec une analyse head-space et injection automatique et chromatographie gazeuse couplée à une détection FID.

Cette méthode est décrite au travers d'un seul protocole : DFG Solvent Mixture method 4.

Cette méthode couvre la mesure de composés organiques volatils (COV) en général et ne comporte aucune donnée concernant le trichloroéthylène.

**En l'absence de données de validation pour le trichloroéthylène, cette méthode n'est pas évaluable et est classée en catégorie 3\*.**

### 6.1.2 Discussion sur la comparaison de la VGAI intermédiaire

Les méthodes évaluées parviennent difficilement à atteindre les domaines de mesure des VGAI long terme. Les méthodes développées et validées pour le suivi de l'exposition professionnelle peuvent être mieux adaptées au suivi de la VGAI intermédiaire de  $3200 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

La méthode n°1 par prélèvement actif sur chromosorb 106 et thermodésorption pourrait être adaptée en ajustant le débit de prélèvement à  $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$  sur 24 heures, soit un volume de prélèvement de 3,6 L sur 24 h sur la base du protocole DGUV information 213-565 Method 03. Le prélèvement serait répété 7 fois pour représenter 7 jours. Dans ces conditions, les données de validation couvriraient la gamme de concentration de 328 à  $6\,556 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec une limite de quantification de  $47 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Les méthodes n°4 et 5 par prélèvement actif ou passif sur charbon actif avec une désorption solvant ciblent les atmosphères de travail et de ce fait sont mieux adaptées à la mesure de concentrations supérieures au niveau de fond retrouvé en général dans les environnements intérieurs. La durée de prélèvement doit néanmoins être augmentée de 8 h à 24 heures voire 7 jours. Ce qui conduit à augmenter le volume de prélèvement au-delà du volume de claquage pour les prélèvements actifs mais sans atteindre la capacité de piégeage du support. Un effet de lessivage ne peut pas être exclu, mais l'utilisation d'un tube de sécurité permettrait de vérifier ce point. Dans ces conditions, les données de validation correspondent à des concentrations comprises entre 317 et  $65\,586 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec une limite de quantification de  $37 \mu\text{g.m}^{-3}$  (protocole NIOSH 1003 avec un débit de  $36 \text{ mL.min}^{-1}$  sur 24 h répétés 7 fois, ou bien un débit de  $5 \text{ mL.min}^{-1}$  sur 7 jours, soit un volume de 51,3 L). Pour un prélèvement passif basé sur l'Anasorb 747 (OSHA), les éléments de validation couvrent le domaine de 7,7 à  $12\,784 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour un prélèvement sur 7 jours.

**Les 3 méthodes relatives à l'air des lieux de travail comportent des données de validation pour la mesure du trichloroéthylène. Les méthodes par prélèvement actif sur chromosorb 106 suivi d'une thermodésorption (méthode 1), ou sur charbon actif suivi d'une désorption au  $\text{CS}_2$  (méthode 4), ainsi que la méthode par prélèvement diffusif sur anasorb 747 suivi d'une désorption solvant (méthode 5), apparaissent comme étant les mieux adaptées au suivi de la VGAI intermédiaire de trichloroéthylène de  $3\,200 \mu\text{g.m}^{-3}$ .**

**Tableau 15 : Domaines couverts par les méthodes relatives à l'air des lieux de travail au regard de la VGAI intermédiaire de  $3\,200 \mu\text{g.m}^{-3}$**

		Méthode 1 actif/TD/GC-MS DGUV Inf213-565 Method 3	Méthode 4 actif/DS/GC-FID NIOSH 1003	Méthode 5 passif/DS/GC-FID OSHA 1001
LQ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )		47	37	7,7
Prélèvement 24 h répété 7 fois	Domaine ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	328 – 6 656	317 - 65 586	-
	Débit ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	2,5	36	-
	volume (L)	3,6	51,8	-
Prélèvement 7 jours	Domaine ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	-	271 – 56 217	7,7 – 12 784
	Débit ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	-	6	14,24

	volume (L)	-	60,5	143
--	------------	---	------	-----

## 6.2 Conclusions sur les méthodes de mesure recommandées

Sept méthodes de mesure du trichloroéthylène dans l'air intérieur, dans l'air ambiant et dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode 1 : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/MS ou GC/FID.
- méthode 2 : prélèvement passif sur support adsorbant, désorption thermique et analyse en GC/FID
- méthode 3 : prélèvement par canister, pré-concentration et analyse GC-MS
- méthode 4 : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant et analyse en GC/FID.
- méthode 5 : prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant et analyse en GC/FID
- méthode 6 : prélèvement direct sur poche tedlar ou seringue gaz, analyse par GC/PID portable
- méthode 7 : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant et analyse de l'espace de tête en GC/FID.

Les **méthodes n°1, 2 et 3** ont été classées en **catégorie 2** au regard des 2 VGAI long terme de 1 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  correspondant respectivement au niveau de risque  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$ . Il s'agit de méthodes indicatives pour lesquelles des études complémentaires sont nécessaires pour les valider complètement.

Pour couvrir les domaines de concentration de 0,1 à 2 fois les VGAI long terme<sup>16</sup>, il est nécessaire d'adapter les conditions de prélèvement pour réaliser des mesures sur 24 h répétées 7 fois ou sur 7 jours.

- Méthode n°1, décrite par 7 protocoles : Elle est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. La détection peut être réalisée par ionisation de flamme ou par spectrométrie de masse. Les données complémentaires issues d'études de terrain (Ribes et al., 2007 ; Gallego et al., 2011a) ont permis de recommander la mise en œuvre de la méthode avec **un support Carbotrap/ Carbopack X/Carboxen-569 et une analyse GC-MS avec quantification par ions spécifiques pour le suivi des VGAI.**
  - Le suivi de la VGAI à 1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  peut être réalisé à l'aide de mesures sur 24 heures répétées 7 fois au débit de 70  $\text{mL.min}^{-1}$ . Pour effectuer ce suivi à l'aide d'un seul prélèvement sur 7 jours, il est nécessaire d'abaisser le débit à 10  $\text{mL.min}^{-1}$ .
  - Pour le suivi de la VGAI à 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  la réalisation d'une mesure sur 24 heures répétée 7 fois au débit de 7  $\text{mL.min}^{-1}$  est possible. Par contre, le débit de 1  $\text{mL.min}^{-1}$  nécessaire à la réalisation d'une seule mesure sur 7 jours pour le suivi de cette VGAI à 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  n'est pas réaliste
- Méthode n°2 décrite par 7 protocoles dont 3 relatifs à la mesure dans l'air intérieur ou l'air ambiant : Elle repose sur un prélèvement passif sur adsorbant, désorption thermique suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. La détection peut être réalisée par ionisation de flamme ou par spectrométrie de masse. Les données de validation de l'OQAI,

<sup>16</sup> Pour le niveau de risque de  $10^{-6}$  : 0,1 – 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$

Pour le niveau de risque de  $10^{-5}$  : 1 à 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$

du LCSQA et d'études de terrain (Gallego et al, 2011a et 2011b) ont permis de recommander la mise en œuvre de la méthode sur 7 jours avec **un support Carbograph 4 et une analyse GC-MS pour le suivi des 2 VGAI long terme**. Des études complémentaires sont nécessaires pour la réalisation de mesure sur de longues durées notamment en termes de rétrodiffusion.

- Méthode n°3 décrite par trois protocoles : Elle est dédiée à la mesure des COV dans l'air ambiant et est basée sur un échantillonnage de l'air à l'aide d'un canister d'une capacité de 6 L ou de 15 L pour les plus grands. Le prélèvement peut être réalisé en mode pressurisation ou bien sans pressurisation sur 24 heures voire 7 jours selon le régulateur de débit équipant le canister. Le canister est ensuite ramené au laboratoire où un aliquote d'air est échantillonné du canister pour être ensuite préconcentré sur un adsorbant maintenu à température subambiante en ayant préalablement éliminé l'humidité résiduelle. L'analyse est ensuite réalisée par désorption thermique, séparation des COV par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse. Les performances de la méthode dépendent du volume d'aliquote d'air analysé et non du volume de prélèvement. Pour le suivi des 2 VGAI long terme, il est recommandé la mise en œuvre de la **méthode en mode dépression nécessitant une régulation fine du débit sur 24h répétée 7 fois** et de travailler en mode « **Single Ion Monitoring** » (SIM) pour la spectrométrie de masse et **d'étudier une prise d'échantillon plus importante**. Il est recommandé de poursuivre les travaux de validation en termes d'incertitudes de mesures et de taux de récupération à différentes concentrations dans les 2 gammes à couvrir.

### Les méthodes n°4, 5, 6 et 7 sont classées en catégorie 3.

- Méthode n°4, décrite par 9 protocoles : Elle est basée sur un prélèvement actif sur adsorbant, désorption solvant suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. La détection peut être réalisée par ionisation de flamme ou par spectrométrie de masse. Les données de validation de la méthode et les limites de quantification affichées par les différents protocoles correspondent à des concentrations plutôt rencontrées dans l'air des lieux de travail et bien supérieures aux VGAI de 1 ou 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'augmentation de la durée de prélèvement à 24 h ou 7 jours conduit à des volumes de prélèvement très supérieurs au volume de claquage et ce même en optimisant les débits. Bien que respectant la capacité du support, un effet de lessivage par le prélèvement d'un volume d'air trop important ne peut être écarté, même en présence d'un tube de sécurité.
- Méthode 5 décrite par 6 protocoles : Elle consiste à réaliser un prélèvement passif sur badge charbon actif, désorption solvant au disulfure de carbone analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Les données de validation et la limite de quantification sont adaptées aux conditions rencontrées dans l'air des lieux de travail et sont très supérieures aux VGAI long terme de 1 ou 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , et ce même en ajustant la durée d'exposition.
- Méthode 6 décrite par 2 protocoles : Le prélèvement est réalisé au moyen d'une poche en Tedlar® ou directement à l'aide d'une seringue à gaz suivi d'une analyse par un instrument de chromatographie gaz portable. Les contraintes de prélèvement avec une durée de conservation de l'échantillon sur 4 heures écartent toute recommandation de cette méthode pour un suivi de la VGAI sur 7 jours ou *a minima* 24 h.
- Méthode 7 décrite par 1 protocole : Elle repose sur un prélèvement actif sur tube charbon actif de type 700/300, désorption solvant (DMF, DMAC, Alcool benzylique...), analyse head space en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Elle n'est pas évaluable en l'absence de données spécifiques au trichloroéthylène.

La mise en œuvre des 3 méthodes présentées dans le Tableau 16 est recommandée sous réserve d'études complémentaires pour le suivi des VGAI long terme de 1 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  du trichloroéthylène.

Tableau 16 : Méthodes recommandées pour le suivi de la VGAI du trichloroéthylène de 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  correspondant au risque 10<sup>-5</sup>

Méthode	Protocoles	Catégorie Pour le suivi des VGAI Long terme				
		1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque 10 <sup>-6</sup> )		10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque 10 <sup>-5</sup> )		
		sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois	sur 7 jours	sur 24h répétés 7 fois	
1	Prélèvement actif sur tube tricouche Carbotrap/Carbopack X/Carboxen-569 Désorption thermique Analyse par GC/MS	EPA TO-17/TO-17r + Ribes et al. (2007) Gallego et al. (2011a)	2 à 10 mL.min <sup>-1</sup>	2 à 70 mL.min <sup>-1</sup>	3	2 à 7 mL.min <sup>-1</sup>
2	Prélèvement passif sur support adsorbant Carbograph 4 (radiello®) Désorption thermique Analyse par GC/MS	LCSQA 2006/2007 OQAI (2007) Gallego et al. (2011a, b)	2	3	2	3
3	Prélèvement par canister en mode dépression Préconcentration Analyse GC/MS – mode SIM	EPA-TO-14AR EPA TO-15 LCSQA 2004	3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm	3	2 à 4,2 mL.min <sup>-1</sup> Pour une capacité de 6 L à 1 atm

Le trichloroéthylène est un hydrocarbure chloré qui est mesuré dans l'air intérieur selon les méthodes classiquement mises en œuvre pour la mesure des composés organiques volatils. Il s'agit principalement des méthodes reposant sur une désorption thermique (méthode n°1 et 2). Au regard des niveaux en trichloroéthylène habituellement mesurés dans l'air intérieur de l'ordre du  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , les méthodes reposant sur une désorption thermique offrent en général une meilleure sensibilité et présentent l'avantage de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant toxique (disulfure de carbone utilisé pour la désorption). Cependant, elles sont en général moins adaptées au contexte particulier de source connue avec des concentrations de l'ordre du  $\text{mg.m}^{-3}$  (risque de saturation du support).

Par contre, dans le cadre de l'évaluation de ces méthodes, et tout particulièrement pour la méthode 2, il a été souligné le manque de données de validation, notamment liées à la rétrodiffusion dans les protocoles relatifs à l'air intérieur. Elle a fait l'objet notamment d'une étude spécifique pour les campagnes de mesure de l'OQAI fournissant des données pour le système de prélèvement passif contenant du carbograph 4.

De plus, dans le cadre de la surveillance réglementaire de la qualité de l'air intérieur, cette méthode est recommandée pour la mesure du benzène. Le Comité français d'accréditation (COFRAC) a élaboré un référentiel (LABREF 30) établissant les exigences spécifiques pour les organismes procédant à ces mesures. Il serait possible dans ce cadre de valider la mesure du trichloroéthylène (au moins pour le suivi de la VGAI de 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) selon les exigences notamment de la norme NF EN 482 et compléter les données de validation manquantes.

En ce qui concerne le suivi de la VGAI intermédiaire de 3 200  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en trichloroéthylène, les méthodes n°1, 4 et 5 pourraient être les mieux adaptées.

- Pour la méthode n°1, le prélèvement actif **sur chromosorb 106** préconisé par le protocole DGUV devrait être adapté en ajustant le débit de prélèvement à  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sur 24 heures, soit un volume de prélèvement de 3,6 L bien en deçà du volume de claquage et correspondant à une quantité sur tube inférieure à la capacité du support pour 2\*VGAI intermédiaire. Le prélèvement serait à répéter 7 fois pour couvrir 7 jours.
- La méthode n°4 par **prélèvement actif sur charbon actif avec une désorption au CS<sub>2</sub> et une analyse GC/FID** cible les atmosphères de travail et sa durée de prélèvement devrait être augmentée à 24 h voire 7 jours avec un débit respectif de 200 ou  $28,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (protocole NIOSH). Ce qui conduit à augmenter le volume de prélèvement au-delà du volume de claquage pour les prélèvements actifs mais sans atteindre la capacité de piégeage du support. Un effet de lessivage ne peut pas être exclu, mais l'utilisation d'un tube de sécurité permettrait de vérifier ce point.
- La méthode n°5 par prélèvement passif sur **badge Anasorb 747 suivi d'une désorption au CS<sub>2</sub> et d'une analyse GC/FID** (protocole OSHA) cible également les atmosphères de travail. L'augmentation de la durée d'exposition jusqu'à 7 jours permettrait de suivre la VGAI intermédiaire compte tenu du débit d'échantillonnage faible du support. Il est rappelé qu'il conviendrait d'évaluer l'incertitude de mesure résultant de l'utilisation des badges pour des vitesses d'air faibles telles que rencontrées en environnement intérieur.

## 7 Bibliographie

### 7.1 Publications

- Anttila A, Pukkala E, Sallmén M, Hernberg S, Hemminki K. (1995). Cancer incidence among Finnish workers exposed to halogenated hydrocarbons. *J Occup Environ Med.* 1995 Jul;37(7):797-806.
- Astrand, I. and P. Ovrum, (1976). Exposure to trichloroethylene I. Uptake and distribution in man. *Scand J Work Environ Health*, 1976. 2(4): p. 199-211.
- Axelsson O, Seldén A, Andersson K, Hogstedt C. (1994). Updated and expanded Swedish cohort study on trichloroethylene and cancer risk. *J Occup Med.* 1994 May;36(5):556-62.
- Blair A, Hartge P, Stewart PA, McAdams M, Lubin J. (1998). Mortality and cancer incidence of aircraft maintenance workers exposed to trichloroethylene and other organic solvents and chemicals: extended follow up. *Occup Environ Med.* 1998 Mar;55(3):161-71.
- Boice JD Jr, Marano DE, Cohen SS, Mumma MT, Blot WJ, Brill AB, Fryzek JP, Henderson BE, McLaughlin JK. (1999). Mortality among Rocketdyne workers who tested rocket engines, 1948-1999. *J Occup Environ Med.* 2006 Oct;48(10):1070-92.
- Brüning T, Pesch B, Wiesenhütter B, Rabstein S, Lammert M, Baumüller A, Bolt HM. (2003). Renal cell cancer risk and occupational exposure to trichloroethylene: results of a consecutive case-control study in Arnsberg, Germany. *Am J Ind Med.* 2003 Mar;43(3):274-85.
- Caldwell JC, Keshava N. (2006). Key issues in the modes of action and effects of trichloroethylene metabolites for liver and kidney tumorigenesis. *Environ Health Perspect.* 2006 Sep;114(9):1464-70.
- Canha N, Mandin C, Ramalho O, Wyart G, Riberon J, Dassonville C, Hanninen O, Almeida SM, Derbez M (2016) Assessment of ventilation and indoor air pollutants in nursery and elementary schools in France. *Indoor Air* 26 (3):350-365. doi:10.1111/ina.12222
- Charbotel B, Fevotte J, Hours M, Martin JL, Bergeret A. (2006). Case-control study on renal cell cancer and occupational exposure to trichloroethylene. Part II: Epidemiological aspects. *Ann Occup Hyg.* 2006 Nov;50(8):777-87.
- Colorado (2004). Policy on an interim risk evaluation and management approach for TCE. Colorado Department of Public Health and Environment
- Duboudin C (2009) Pollution inside the home: Descriptive analyses. Part I: Analysis of the statistical correlations between pollutants inside homes. *Environnement, Risques et Sante* 8(6), 485-496. [In English]
- Fukuda K, Takemoto K, Tsuruta H. (1983). Inhalation carcinogenicity of trichloroethylene in mice and rats. *Ind Health.* 1983;21(4):243-54.
- Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X (2010), Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta*, 81, 916-924.
- Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X (2011a), Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs. *Talanta*, 85, 662-672.
- Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X (2011b), Evaluation of the effect of different sampling time periods and ambient air pollutant concentrations on the performance of the Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs by TD-GC/MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 2612-2622.

- Green T, Dow J, Ong CN, Ng V, Ong HY, Zhuang ZX, Yang XF, Bloemen L. (2004). Biological monitoring of kidney function among workers occupationally exposed to trichloroethylene. *Occup Environ Med.* 2004 Apr;61(4):312-7.
- Henschler D, Vamvakas S, Lammert M, Dekant W, Kraus B, Thomas B, Ulm K. (1995). Increased incidence of renal cell tumors in a cohort of cardboard workers exposed to trichloroethene. *Arch Toxicol.* 1995;69(5):291-9.
- Henschler D, Romen W, Elsässer HM, Reichert D, Eder E, Radwan Z. (1980). Carcinogenicity study of trichloroethylene by longterm inhalation in three animal species. *Arch Toxicol.* 1980 Feb;43(4):237-48.
- Johnson PD, Goldberg SJ, Mays MZ, Dawson BV. (2003). Threshold of trichloroethylene contamination in maternal drinking waters affecting fetal heart development in the rat. *Environ Health Perspect.* 2003 Mar;111(3):289-92. Erratum in: *Environ Health Perspect.* 2014 Apr;122(4):A94.
- Karami S, Lan Q, Rothman N, Stewart PA, Lee KM, Vermeulen R, Moore LE. (2012). Occupational trichloroethylene exposure and kidney cancer risk: a meta-analysis. *Occup Environ Med.* 2012 Dec;69(12):858-67.
- Keil DE, Peden-Adams MM, Wallace S, Ruiz P, Gilkeson GS. (2009). Assessment of trichloroethylene (TCE) exposure in murine strains genetically-prone and non-prone to develop autoimmune disease. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2009 Apr;44(5):443-53.
- Kjellstrand P, Holmquist B, Alm P, Kanje M, Romare S, Jonsson I, Månsson L, Bjerkemo M. (1983). Trichloroethylene: further studies of the effects on body and organ weights and plasma butyrylcholinesterase activity in mice. *Acta Pharmacol Toxicol (Copenh).* 1983 Nov;53(5):375-84.
- Little JC, Weschler CJ, Nazaroff WW, Liu Z, et al. (2012) Rapid methods to estimate potential exposure to semivolatile organic compounds in the indoor environment. *Environmental Science and Technology* 46(20), 11171-11178.
- Maltoni C, Lefemine G, Cotti G, Perino G. (1988). Long-term carcinogenicity bioassays on trichloroethylene administered by inhalation to Sprague-Dawley rats and Swiss and B6C3F1 mice. *Ann N Y Acad Sci.* 1988;534:316-42.
- Mandin, Trantallidi M, Cattaneo A, Canha N, Mihucz VG, Szigeti T, Mabilia R, Perreca E, Spinazzè A, Fossati S, De Kluzenaar Y, Cornelissen E, Sakellaris I, Saraga D, Hänninen O, De Oliveira Fernandes E, Ventura G, Wolkoff P, Carrer P, Bartzis J (2017a) Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe – The OFFICAIR study. *Sci Total Environ* 579:169-178. doi:10.
- McClenny WA, Oliver KD, Jacumin HH, Daughtrey Jr EH, Whitaker DA (2005), 24 h diffusive sampling of toxic VOCs in air onto Carbopack X solid adsorbent followed by thermal desorption/GC/MS analysis – laboratory studies, *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 248-256.
- Moore MM, Harrington-Brock K. (2000). Mutagenicity of trichloroethylene and its metabolites: implications for the risk assessment of trichloroethylene. *Environ Health Perspect.* 2000 May;108 Suppl 2:215-23.
- Moore LE, Boffetta P, Karami S, Brennan P, Stewart PS, Hung R, Zaridze D, Matveev V, Janout V, Kollarova H, Bencko V, Navratilova M, Szeszenia-Dabrowska N, Mates D, Gromiec J, Holcatova I, Merino M, Chanock S, Chow WH, Rothman N. (2010) Occupational trichloroethylene exposure and renal carcinoma risk: evidence of genetic susceptibility by reductive metabolism gene variants. *Cancer Res.* 2010 Aug 15;70(16):6527-36.
- Morrison G, Li H, Mishra S, Buechlein M (2015) Airborne phthalate partitioning to cotton clothing. *Atmospheric Environment* 115, 149-152.



- Morrison GC, Weschler CJ, Bekö G, Koch HM, et al. (2016) Role of clothing in both accelerating and impeding dermal absorption of airborne SVOCs. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 26(1): 113-118.
- Nomiyama K, Nomiyama H. (1977). Dose-response relationship for trichloroethylene in man. *Int Arch Occup Environ Health*. 1977 Sep 15;39(4):237-48.
- Raaschou-Nielsen O, Hansen J, McLaughlin JK, Kolstad H, Christensen JM, Tarone RE, Olsen JH. (2003). Cancer risk among workers at Danish companies using trichloroethylene: a cohort study. *Am J Epidemiol*. 2003 Dec 15;158(12):1182-92.
- Ribes A, Carrera G, Gallego E, Roca X, Berenguer MJ, Guardino X (2007), Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatiles organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system, *Journal of Chromatography A*, 1140, 44-55
- Salvini M, Binaschi S, Riva M. (1971). Evaluation of the psychophysiological functions in humans exposed to trichloroethylene. *Br J Ind Med*. 1971 Jul;28(3):293-5.
- Scott CS, Jinot J. (2011). Trichloroethylene and cancer: systematic and quantitative review of epidemiologic evidence for identifying hazards. *Int J Environ Res Public Health*. 2011 Nov;8(11):4238-72.
- Stewart RD, Hake CL, Peterson JE. (1974). Use of breath analysis to monitor trichloroethylene exposures. *Arch Environ Health*. 1974 Jul;29(1):6-13.
- Stewart RD, Dodd HC, Gay HH, Erley DS. (1970). Experimental human exposure to trichloroethylene. *Arch Environ Health*. 1970 Jan;20(1):64-71.
- Vamvakas S, Brüning T, Thomasson B, Lammert M, Baumüller A, Bolt HM, Dekant W, Birner G, Henschler D, Ulm K. (1998). Renal cell cancer correlated with occupational exposure to trichloroethene. *J Cancer Res Clin Oncol*. 1998;124(7):374-82.
- Weschler CJ, Nazaroff WW (2012) SVOC exposure indoors: Fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 22(5), 356-377.
- Weschler CJ, Nazaroff WW (2014) Dermal uptake of organic vapors commonly found in indoor air. *Environmental Science and Technology* 48(2), 1230-1237
- Winneke G. Acute behavioral effects of exposure to some organic solvents -psychophysiological aspects. *Acta Neurol Scand Suppl*. 1982;92:117-29.
- Zhao Y, Krishnadasan A, Kennedy N, Morgenstern H, Ritz B. (2005). Estimated effects of solvents and mineral oils on cancer incidence and mortality in a cohort of aerospace workers. *Am J Ind Med*. 2005 Oct;48(4):249-58.

## 7.2 Rapports

- Afsset. (2009). Avis et rapport d'expertise collective relatif à la proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Trichloroéthylène (TCE). Maisons-Alfort : Anses, 75p. Disponible sur <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2004etVG006Ra.pdf>
- Afsset (2009) Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail. Procédure de qualification des émissions de composés organiques volatils par les matériaux de construction et produits de décoration. 75 pages, Maisons-Alfort
- AGS (2008). Committee on hazardous substances (Ausschuss für Gefahrstoffe). Guide for the quantification of cancer risk figures after exposure to carcinogenic hazardous substances for establishing limit values at the workplace. Dresde, AGS, 90 p.
- Anses (2015) Agence nationale de sécurité sanitaire pour l'alimentation, l'environnement et le travail. Expertise en appui à l'étiquetage des produits d'ameublement. 331 pages, Maisons-Alfort

- Anses (2016) Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Avis de l'Anses et Rapport d'expertise collective. Seconde édition - mise à jour en 2016. 90 pages, Maisons-Alfort
- Anses. (2013) Avis et rapport d'expertise collective relatif à l'analyse des valeurs toxicologiques de référence par inhalation de l'US EPA pour le trichloroéthylène et le perchloroéthylène. (saisine 2012-SA-0140). Maisons-Alfort : Anses, 54p. Disponible sur <https://www.anses.fr/fr/system/files/CHIM2012sa0140Ra.pdf>
- Anses. (2017). Rapport d'expertise collective relatif aux valeurs toxicologiques de référence. Guide d'élaboration de l'Anses. (saisine 2007-SA-0432). Maisons-Alfort : Anses, 156p. Disponible sur <https://www.anses.fr/fr/system/files/SUBSTANCES2017SA0016Ra.pdf>
- Anses (2018) Rapport d'expertise collective relatif aux valeurs toxicologiques de référence. Trichloroéthylène. (saisine 2016-SA-0116). Maisons-Alfort : Anses, 156p. Disponible sur <https://www.anses.fr/fr/system/files/VSR2016SA0116Ra.pdf>
- ATSDR (2004) Interaction profile for: 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethane, trichloroethylene and tétrachloroéthylène. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service.
- ATSDR. (2019). 9 Toxicological Profile for Trichloroethylene. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 511 p.
- CE. (2004). Risk Assessment Report for trichloroethylene, CAS No: 79-01-6, EINECS No: 201-167-4, European Union, European Chemicals Bureau, Existing Chemicals. Joint Research Center. EUR 21057EN. 1st Priority List. Volume 31. Final Report. United Kingdom: Commission européenne, 348 p.
- CIRC. (2014). Monographie du CIRC, Volume 106, pp. 35-217 (trichloroethylene). Lyon : Centre International de Recherche sur le Cancer, 184 p.
- CITEPA (2014) Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique Rapport national d'inventaire. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues. format SECTEN, Avril 2014. 333 pages.
- Fondazione Salvatore Maugeri (2000), Etude pour la mise au point définitive du protocole d'échantillonnage et d'analyse pour les COV, y compris les aldéhydes, Rapport final Prot. 231/2000 Dir pour le CSTB, Sacco P., Quaglio F, Cocheo V, Cocheo C, Décembre 2000, 160 p.
- Hong-Kong (2003). Guidance Notes for the Management of Indoor Air Quality in Offices and Public Places, HKSAR (Hong Kong Special Administrative Region), Indoor Air Quality Management Group. [http://www.iaq.gov.hk/guidance/publications\\_guidance.htm](http://www.iaq.gov.hk/guidance/publications_guidance.htm) ou <http://www.iaq.gov.hk/cert/doc/CertGuide-eng.pdf>
- ECHA. (2014). Report. Trichloroethylene -Carcinogenicity dose-response Analysis. Helsinki : Agence européenne des produits chimiques, 91 p.
- EC. (2000). B.12 Mutagenicity – In vivo Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test. Official Journal of European Communities, No. L 136, 08/06/2000
- INERIS (2015) Institut national de l'environnement industriel et des risques. Portail des substances chimiques [base de données en ligne]. En ligne : <https://substances.ineris.fr/fr/substance/cas/108-88-3> (date de consultation: )
- INERIS. (2017). Fiche de données toxicologiques et environnementales – Trichloroéthylène (INERIS–DRC-09-103112-10498B. version n°4.2-septembre 2017). Verneuil en Halatte : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 115 p.
- INRS. (2011). Fiche toxicologique Trichloroéthylène FT22. Paris : Institut National de Recherche et de Sécurité, 12 p. Disponible sur [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_22](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_22)
- INRS. (2007). Tableaux des maladies professionnelles. Régime général tableau 12. Disponible sur <http://www.inrs.fr/publications/bdd/mp/tableau.html?refINRS=RG%2012>

- IRSST. (2010). Revue sélective de la littérature (1995 à 2009) sur la cancérogénicité du trichloroéthylène. Rapport R 654. 81 p.
- New York (2006). Trichloroethene (TCE) air criteria document, Final Report. New York State, Department of Health
- NRC. (2006). Assessing the Human Health Risks of Trichloroethylene: Key Scientific Issues. Washington, D.C. : National Research Council of the National Academies Press, 426 p.
- NTP. (2015). Report on carcinogens. Monograph on trichloroethylene. US : National Toxicology Program, 406 p.
- OQAI (Observatoire de la qualité de l'air intérieur) (2006). Campagne nationale Logements : État de la qualité de l'air dans les logements français, Rapport final référencé DDD/SB- 2006-57, Kirchner S., Arenes J-F., Cochet C. *et al.* ; Novembre 2006 – 165 pages
- OQAI (2011). Qualité d'air intérieur, qualité de vie. 10 ans de recherche pour mieux respirer. Ouvrage collectif. Kirchner S., Mandin C., Derbez M., Ramalho O., Ribéron J., Dassonville C., Lucas J-P., Ouattara M. ; Août 2011 – 208 pages
- OQAI (2016) Programme d'études et de recherche de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur Base de référence nationale sur la qualité de l'air intérieur et le confort des occupants de bâtiments performants en énergie : OQAI-BPE. Deuxième état descriptif de la qualité de l'air intérieur et du confort de bâtiments d'habitation performants en énergie. Mickaël DERBEZ, Guillaume WYART, Floran DOUCHIN, Olivier RAMALHO, Jacques RIBERON, Séverine KIRCHNER, Corinne MANDIN, Février 2016 - 100 pages
- OEHHA. (2000). Trichloroethylene. Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels. Appendix D.3 Chronic RELs and toxicity summaries using the previous version of the Hot Spots Risk Assessment guidelines (OEHHA 1999). Californie, USA: Office of Environmental Health Hazard Assessment, 581-589 p. Disponible sur <https://oehha.ca.gov/media/downloads/cnr/appendixd3final.pdf>
- OEHHA. (2009). Trichloroethylene. Air Toxics Hot Spots Risk Assessment Guidelines Part II: Technical Support Document for Cancer Potency Factors". Appendix B: Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values. Californie, USA: Office of Environmental Health Hazard Assessment, 582p.
- OMS. (2010). Chapter 8 Trichloroethylene – WHO Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe: 377-141p.
- OMS. (2000). Chapter 5.15 Trichloroethylene – Air Quality Guidelines, Second Edition. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 288p. Disponible sur <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/107335/E71922.pdf;jsessionid=54156E036A6CF182157AF7CA94857E2C?sequence=1>
- RIVM (2007) Health-based guideline values for the indoor environment. Report 609021044/2007. 97 p.
- RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu). (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. Rapport 711701025. Bilthoven, Pays-Bas. 297p.
- RIVM (2007). Health-based guideline values for the indoor environment. RIVM Report 609021044/2007.
- Santé Canada. (1993). Trichloroéthylène. Rapport d'évaluation. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Ottawa : Santé Canada, 61 p.
- Santé Canada. (2005). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : documentation à l'appui. Le Trichloroéthylène. Préparé par le comité fédéral provincial territorial sur l'eau potable. Ottawa : Santé Canada, 55 p.
- Texas (2002). Texas Voluntary Indoor Air Quality Guidelines for Government Buildings. Texas Department of Health, Toxic Substances Control Division, Indoor Air Quality Branch.

- US EPA. (2008). TRICHLOROETHYLENE (CAS Reg. No. 79-01-6). INTERIM ACUTE EXPOSURE GUIDELINE LEVELS (AEGLS) for NAS/COT Subcommittee for AEGLS. Washington, USA : US Environmental Protection Agency , 101 p. Disponible sur <https://www.epa.gov/aegl/trichloroethylene-results-aegl-program>
- US EPA. (1998). Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, OPPTS 870.5395. In vivo Mammalian Bone Marrow Cytogenetic Tests - Micronucleus Assay. Office of Pesticide Programs, Environmental protection Agency, Washington DC.
- US EPA. (2011). Toxicological review of Trichloroethylene (CAS No. 79-01-6) in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS) - EPA/635/R-09/011A. Washington, USA : US Environmental Protection Agency, 1200 p.
- US EPA (2012), Fluctuation of Indoor Radon and VOC Concentrations Due to Seasonal Variations, EPA report, EPA/600/R-12/673 | September 2012 | [www.epa.gov/research](http://www.epa.gov/research), 367 p.

### 7.3 Protocoles

- BGIA 6600 Chlorierte Kohlenwasserstoffe, aliphatisch I
- BGI 505-65E BGI 505-65 / DGUV Information 213-565 - Verfahren zur Bestimmung von Trichlorethen und Tetrachlorethen [https://www.umwelt-online.de/recht/arbeits/uvv/ueber\\_i.htm](https://www.umwelt-online.de/recht/arbeits/uvv/ueber_i.htm)
- DFG (1997b) Solvent mixtures method 2 *Air Monitoring Methods*, 6: 137-150.
- DFG (1997c) Solvent mixtures method 3 *Air Monitoring Methods*, 6: 151-162.
- DFG (1997d) Solvent mixtures method 4 *Air Monitoring Methods*, 6: 163-175.
- DFG (1997d) Solvent mixtures method 5 *Air Monitoring Methods*, 6: 177-199.
- DFG (2013a) Solvent mixtures method 1 *Air Monitoring Methods*, 1 (3): 2127- 2138.
- DFG (2013b) Solvent mixtures method 6 *Air Monitoring Methods*, 1 (3): 2181-2196.
- DFG (1999a) Lacquer aerosols method 1 *Air Monitoring Methods*, 8 : 135-148.
- DFG (1999b) Lacquer aerosols method 2 *Air Monitoring Methods*, 8 : 149-161.
- DFG (1999c) Lacquer aerosols method 3 *Air Monitoring Methods*, 8 : 163-176.
- EPA (1984) Environmental protection agency – agence de protection de l'environnement : TO2 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)
- EPA (1999) TO 14A : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography
- EPA (1999) TO 15 : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)
- EPA (1999) TO 17 : Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes
- INRS (2007a) Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles Fiche C Prélèvement passif Badge Gabie – version 01 – octobre 2007 (En cours de révision). 15 pages.
- HSE (1993) Health and safety executive. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS 72) Volatile organic compounds in air. Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. 12 pages.
- HSE (1995) MDHS 80. Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. 12 pages.
- HSE (1997) MDHS 88. Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography. 20 pages.

HSE (2000) MDHS 96. Volatile organic compounds in air (4). Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography. 24 pages.

HSE (2016) MDHS 104. Volatile organic compounds in air (4). Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography. 30 pages.

Ineris 2005 Rapport étude INERIS 09/02/2005 –DCR-05-56770-AIRE-n°0094-lzd - Trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et chlorure de vinyle dans l'air : Sources, mesures et concentrations.

INRS MétroPol Trichloroéthylène M-412

[http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL\\_412](http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_412) accédé le 22/01/19)

INRS MétroPol Trichloroéthylène M-413

[http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL\\_413](http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_413) accédé le 22/01/19

INRS MétroPol Trichloroéthylène M-410

[http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL\\_410](http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_410) accédé le 22/01/19

INSHT MTA/MA-013/A16: Determinación de hidrocarburos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano) en aire - Método de absorción en carbón activo / Cromatografía de gases.

[http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA\\_013\\_R87.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_013_R87.pdf) accédé le 22/01/19

Hidrocarburos clorados I (carbón activo de coco) - Año 1992

<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.1f1a3bc79ab34c578c2e8884060961ca/?vgnnextoid=9f220491501d4110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&vgnnextchannel=1d19bf04b6a03110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

INSHT MTA/MA-045/A00: Determinación de hidrocarburos clorados en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases

[http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA\\_045\\_A00.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_045_A00.pdf)

IRSST - 75-3 IRSST. "Analyse du trichloroéthylène dans l'air". Méthode 75-3. Méthodes analytiques. Montréal: IRSST, 1995

<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/outils-references/contaminants-air-milieu-travail/substance/i/640>

NIOSH 1003 NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, TRICHLOROETHYLENE: METHOD 1022, Issue 2,

(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1022.pdf> accédé le 29/01/2019)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, TRICHLOROETHYLENE by portable GC: METHOD 3701, Issue 2

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3701.pdf> accédé le 22/01/19

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 3/15/03 HYDROCARBONS, HALOGENATED: METHOD 1003, Issue 3

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>

OSHA 1001 OSHA Sampling and Analytical Method, Method 1001: Tetrachloroethylene Trichloroethylene, 1999 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1001/1001.html> accédé le 22/01/19)

LCSQA 2006 MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

PARTIE 1 : Mesure des COV chlorés par échantillonnage passif

PARTIE 2 : Assistance technique pour la mesure des COV

LCSQA 2007 mesures de cov toxiques chlorés par diffusion passive), 2006 (mesures des COV°

## 7.4 Normes

- NF ISO 16000-6 Mars 2012 - Air intérieur - Partie 6 : dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA®, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS/FID
- NF EN ISO 16017-1 Mars 2001 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage
- NF EN ISO 16017-2 Octobre 2003 - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion
- NF ISO 16200-1 Décembre 2001 Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : méthode d'échantillonnage par pompage
- NF X 43-267 (mai 2014) Air des lieux de travail – Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant
- NF X 50-110 (mai 2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).
- ISO 16200-2:2000 ISO 16200-2:2000 Juin 2000 Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion
- ISO 9486 : 1991 Air des lieux de travail. Détermination des hydrocarbures chlorés vaporeux. Méthode d'analyse par tube à charbon actif/désorption des solvants/chromatographie en phase gazeuse

---

## **ANNEXES**

---

# Annexe 1 : Valeurs bibliographiques des concentrations de trichloroéthylène rapportées dans les environnements intérieurs

Description de l'étude	Valeurs ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Source
750 logements dans 10 provinces Canadiennes (1991)*	Moyenne = 1,4 (max. = 165)	[OMS 2005]
Logements situés à Shimizu (Japon). Prélèvements de 24 heures (2000 – 2001)	Été (n=25) Moyenne géo. = 0,22 Percentile 10 = 0,10 Percentile 90 = 0,78 Hiver (n=21) Moyenne géo. = 0,36 Percentile 10 = 0,22 Percentile 90 = 0,67	[Ohura 2006]
30 logements situés à Mexico Prélèvements de 24 heures (1998 – 1999)	Percentile 90 = 0,7 Max = 0,9 25 % de logements > 0,52	[Serrano-Trespalacios, 2004]
New York (n= 46) et Los Angeles (n= 41) logement étudiants Prélèvements de 48 heures (1999 – 2000)	Moyennes : NY (hiver) = 1,1 NY (été) = 0,3 LA (hiver) = 0,2 LA (automne) = 0,2	[Sax 2004]
Scénario moyen OMS	Moyenne = 1,4	[OMS, 2005]
Logements du Minnesota (n= 101) Prélèvements de 6 jours 1997	Moyenne = 0,6 Percentile 25 = 0,4 Percentile 95 = 1,1	[Adgate 2004]
Domiciles de six villes européennes (Athènes (43), Bâle (47), Oxford (40), Helsinki (192), Milan (46), Prague (48)) (n <sub>tot</sub> = 416) Prélèvements passifs * (1996-1997)	n=146 médiane = 0,8 moyenne arithm. = 11,5 maximum = 3126	EXPOLIS : www.ktl.fi
Détroit (126) Logements Prélèvements passifs sur 7 jours (2009-2010)	n=325 médiane = 0,04 moyenne arithm. = 0,07 maximum = 1,48	Chin et al. (2014)
Shanghai 4 Hôpitaux pour enfant Prélèvement passif sur 24 h (2008-2011)	n=64 minimum = 0,8 maximum = 2,6	Gao et al. (2014)
Dalian (Chine) 59 Maisons Prélèvement passif sur 24 h (été 2007)	n=59 moyenne geo = 0,49 maximum = 1,7	Guo et al. (2013)
Hokkaido/Fukushima/Aichi/Osaka/Okayama/Fukuoka (Japon) Maisons Prélèvement passif sur 24 h (Automne 2004)	n = 425 P95 < LD maximum = 3,8	Takigawa et al. (2010 ;2012)
Nagoya (Japon) 56 Bureaux Prélèvement passif sur 24 h (2004-2007)	n = 67 moyenne geo = 1 (ET=1,8)	Sakai et al. (2009)

**Nota :** Les limites de détection et de quantification ne sont pas rapportées, car non systématiquement disponibles. Il semblerait qu'elles puissent être très variables d'une étude à l'autre selon les performances des laboratoires. Les périodes d'études sont rapportées dès lors qu'ils sont disponibles.

L'ensemble de ces valeurs est relativement homogène, y compris à l'échelle mondiale.

## **Bibliographie :**



- Chin et al. (2014) Levels and Sources of Volatile Organic Compounds in Homes of Children with Asthma, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ina.12086/abstract>
- Gao et al. (2014) Quantitative assessments of indoor air pollution and the risk of childhood acute leukemia in Shanghai, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114000050>
- Guo et al. (2013) Sick Building Syndrome by Indoor Air Pollution in Dalian, China, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3709330/>
- Guo et al. (2013) Sick Building Syndrome by Indoor Air Pollution in Dalian, China, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3709330/>
- Takigawa et al. (2012) A longitudinal study of aldehydes and volatile organic compounds associated with subjective symptoms related to sick building syndrome in new dwellings in Japan, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.060>
- Takigawa et al. (2012) A longitudinal study of aldehydes and volatile organic compounds associated with subjective symptoms related to sick building syndrome in new dwellings in Japan, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.060>
- Sakai et al. (2009) Annual transition and seasonal variation of indoor air pollution levels of 2-ethyl-1-hexanol in large-scale buildings in Nagoya, Japan, *J. Environ.Monit.*, 11, 2068-2076p.
- Sakai et al. (2009) Annual transition and seasonal variation of indoor air pollution levels of 2-ethyl-1-hexanol in large-scale buildings in Nagoya, Japan, *J. Environ.Monit.*, 11, 2068-2076p.
- Takigawa et al. (2010) Relationship between sick building syndrome and indoor environmental factors in newly built Japanese dwellings, *Int Arch Occup Environ Health*, 83:225–235p, <https://doi.org/10.1007/s00420-009-0475-9>
- Takigawa et al. (2010) Relationship between sick building syndrome and indoor environmental factors in newly built Japanese dwellings, *Int Arch Occup Environ Health*, 83:225–235p, <https://doi.org/10.1007/s00420-009-0475-9>
- Takigawa et al. (2010) Relationship between sick building syndrome and indoor environmental factors in newly built Japanese dwellings, *Int Arch Occup Environ Health*, 83:225–235p, <https://doi.org/10.1007/s00420-009-0475-9>

## Annexe 2 : Proposition de VGAI françaises (2009) – analyse des valeurs existantes

### Expositions de courtes durées

Chez l'Homme, lors d'intoxications massives par le TCE, un état d'excitation suivi d'une dépression du SNC, fatigue et somnolence ont été mis en évidence. Des lésions neurologiques, notamment au niveau des nerfs optique et trijumeau, ont été rapportées à la suite d'expositions accidentelles. Des effets cardiaques pourraient également être à l'origine de la mort (fibrillation ventriculaire) lors d'expositions massives au TCE [INERIS 2005].

Aucune valeur guide n'a été établie pour une exposition aiguë par inhalation au TCE.

Seul l'ATSDR a proposé une VTR pour des expositions aiguës de TCE, d'environ 11 mg.m<sup>-3</sup>, à partir d'une étude chez six volontaires humains exposés uniquement à 200 ppm pendant 5 jours (voir chapitre 3.2.1.). Bien que la méthode d'élaboration de la VTR retenue par l'ATSDR soit classique, bien décrite et transparente, le nombre d'individus exposés (6) et le nombre de groupes d'exposition (1 seul) sont considérés comme insuffisants pour répondre aux critères de qualité de VTR que s'est fixés le groupe de travail.

L'analyse approfondie des VG et VTR a montré que seule une VTR est disponible dans la littérature pour les expositions aiguës au TCE, il s'agit de la VTR de l'ATSDR de 11 mg.m<sup>-3</sup> (2 ppm). Cette VTR a été jugée insuffisante par le groupe de travail. En outre, les données existantes sont rares et ne peuvent conforter la valeur proposée. **Le groupe de travail ne propose pas de VGAI court terme.**

### Expositions intermédiaires

Aucune valeur guide n'a été établie pour une exposition intermédiaire par inhalation au TCE.

Seul l'ATSDR a proposé une VTR pour des expositions intermédiaires de TCE, de 0,8 mg.m<sup>-3</sup>, à partir d'une étude de neurotoxicité chez le rat mâle exposé 6 semaines et mettant en évidence des effets sur le sommeil et une diminution de la vigilance (voir chapitre 5.2.2.). La méthode d'élaboration de la VTR de l'ATSDR est correctement décrite et transparente.

L'analyse approfondie des VG et des VTR a montré que seule une VTR est disponible dans la littérature pour les expositions intermédiaires au TCE. Cette VTR répond aux critères de qualité scientifique retenus par le groupe de travail. **Ainsi, la VTR de 0,8 mg.m<sup>-3</sup> (0,1 ppm) proposée par l'ATSDR pour une exposition intermédiaire est retenue comme VGAI intermédiaire française. Cette dernière sera applicable pour des expositions de plus de 2 semaines à moins d'un an.**

### Expositions chroniques

#### *Effets non cancérogènes*

Aucune valeur guide n'a été proposée pour une exposition chronique au TCE et pour les effets non cancérogènes. Toutefois, une VTR a été élaborée pour les effets non cancérogènes du TCE après une exposition chronique (Reference Exposure Limit) de 600 µg.m<sup>-3</sup> proposée par l'OEHHA en 2003.

La VTR de l'OEHHA est basée sur une étude humaine de Vandevort and Polnkoff, 1973 [citée dans OEHHA 2003]. L'analyse de l'étude source qui a permis la construction de la VTR ainsi que l'application des facteurs d'incertitude est décrite dans le Tableau. L'étude a été réalisée en milieu professionnel. Le nombre de travailleurs pris en compte est de 19 individus, l'exposition a été mesurée sous forme de TCA urinaire, par rapport à une journée de travail de 8 heures (expositions individuelles). Ces mesures ont été réalisées sur 11 jours de travail et extrapolées à une exposition chronique. Par ailleurs, concernant la définition des effets recherchés, les effets retenus comme

critiques sont des symptômes neurologiques légers non spécifiques et non objectivés (questionnaires aux travailleurs). Aucun NOAEL n'a été identifié dans cette étude.

**Tableau : Description des données utilisées par l'OEHHA pour le TCE**

	<b>VTR de l'OEHHA (2003)</b>
<b>Référence des études sources</b>	Vandervort and Polnkoff, 1973
<b>Type d'étude</b>	Etude en milieu professionnel
<b>Nombre d'individus</b>	19 travailleurs (âgés de 40 ans en moyenne)
<b>Type de population</b>	Travailleurs masculins dans une salle des machines
<b>Population témoin</b>	9 travailleurs témoins
<b>Niveaux d'exposition</b>	Les mesures individuelles d'expositions ont été réalisées sur 11 jours puis extrapolées à l'ensemble des travailleurs. Les moyennes de concentrations chez les exposés variaient de 32 à 78 ppm soit 170 à 420 mg.m <sup>-3</sup>  La mesure du TCE et du TCA dans les urines a été faite avant et après la journée de travail chez les témoins et les exposés : TCE = 4 à 260 mg.L <sup>-1</sup> et TCA = 4 à 197 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Durée d'exposition</b>	8 ans en moyenne
<b>Effets observés et type de mesure</b>	Déclaration de symptômes : irritations oculaires (73 %), somnolence (70 %), palpitations cardiaques (58 %), toux (58 %), faiblesse (53 %) et vertiges (52 %) Absence chez les témoins.
<b>Interprétation des résultats</b>	L'évaluation des expositions a été faite pendant seulement 11 jours et considérée représentative d'une exposition à long terme
<b>Effet critique retenu</b>	Effets neurologiques légers non objectivés (questionnaires)
<b>Dose critique</b>	LOAEL = 170 mg.m <sup>-3</sup> (valeur basse des concentrations retrouvées) soit 32 ppm Calcul d'un LOAEL <sub>ADJ</sub> de 11,4 ppm ( $\times 10 \text{ m}^3 / 20 \text{ m}^3 \times 5 \text{ jours} / 7 \text{ jours}$ )
<b>Facteurs d'incertitude</b>	UFH = 10 (variabilité humaine) UFL = 10 (utilisation d'un LOAEL sans connaissance de NOAEL)

L'analyse approfondie a conclu à l'absence de valeur guide et de VTR jugée de bonne qualité scientifique. La seule VTR existante de l'OEHHA est fixée à 600 µg.m<sup>-3</sup>. L'analyse détaillée de l'étude source et des facteurs d'incertitude appliqués a conduit à ne pas retenir cette valeur pour plusieurs raisons :

- le nombre d'individus est insuffisant,
- les effets sur la santé ne sont pas objectivés,
- aucun facteur de sécurité lié au manque de données n'a été appliqué.

**Ainsi, compte tenu des éléments scientifiques disponibles et analysés, le groupe de travail ne propose pas de VGAI long terme pour les effets non cancérogènes.**

### *Effets cancérogènes*

Pour les effets cancérogènes, une valeur guide sans seuil a été établie par l'OMS ainsi qu'une VTR sans seuil, par Santé Canada.

L'OMS (2000) recommande plusieurs valeurs calculées à partir d'un ERU de  $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$  :

- pour un excès de risque vie entière de  $10^{-4}$  : 230 µg.m<sup>-3</sup> ;
- pour un excès de risque vie entière de  $10^{-5}$  : 23 µg.m<sup>-3</sup> ;
- pour un excès de risque vie entière de  $10^{-6}$  : 2,3 µg.m<sup>-3</sup>.

Le mode de construction de cette valeur est transparent, bien décrit et détaillé. L'étude animale source finalement retenue par l'OMS est une étude chez le rat, espèce considérée comme étant la plus proche de l'homme pour la sensibilité des effets du TCE. L'ERU retenu par l'OMS est donc basé sur l'augmentation de l'incidence des tumeurs de cellules de Leydig chez le rat, et correspond à une valeur de  $4,3 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$ . L'effet critique retenu ici ne semble pas critiquable, bien que de telles tumeurs ne soient pas exceptionnelles chez le rat non exposé, car cet effet a été constaté chez plusieurs souches, rapidement après exposition et avec des incidences spontanées beaucoup plus faibles chez les groupes non exposés [US EPA 2001]. En outre, il n'est pas démontré que ce

type de cancer fait appel à un mécanisme non transposable dans l'espèce humaine, alors que la formation de tumeurs pulmonaires chez la souris apparaît être assez spécifique de cette espèce. La concentration équivalente humaine a été calculée par correction des durées d'exposition (24 heures par jour, 7 jours sur 7) et sans recours à un modèle toxicocinétique (pas de facteur d'ajustement allométrique). Le modèle linéaire multi-étapes (LMS) a été retenu pour l'extrapolation aux faibles doses. Sur ces points, cette étude et l'interprétation de ses résultats sont conformes aux critères habituels de qualité retenus par l'OMS.

La  $CT_{0,05}$  de 82  $mg.m^{-3}$  de Santé Canada ne permet pas d'indiquer un excès de risque de cancer aux concentrations habituellement retrouvées dans l'environnement. **La valeur de Santé Canada de 82  $mg.m^{-3}$  ne permet pas d'indiquer un ERU.**

L'analyse approfondie des VG et VTR montre qu'il existe une VG jugée de bonne qualité scientifique par le groupe de travail. Elle a été élaborée par l'OMS et a été fixée à  $4,3.10^{-7}(\mu g/m^3)^{-1}$ . Compte tenu des éléments discutés au chapitre 6.1.2., et bien qu'elle soit uniquement fondée sur des données animales, la valeur guide de l'OMS est retenue par le groupe de travail car elle est basée sur l'effet critique cancérigène, et que le mécanisme responsable de l'apparition des tumeurs des cellules de Leydig est considéré comme étant transposable à l'homme.

**La valeur est établie en s'appuyant sur la relation dose-réponse identifiée ( $4,3.10^{-7}(\mu g/m^3)^{-1}$ ).** Ainsi, la probabilité supplémentaire (par rapport à un individu non exposé) qu'un individu exposé à 1  $\mu g.m^{-3}$  de TCE pendant sa vie entière contracte un cancer est de  $4,3.10^{-7}$ . En d'autres termes, les concentrations d'exposition vie entière associées à différents niveaux de risque sont les suivantes :

- 2,3  $\mu g.m^{-3}$  pour un risque de  $10^{-6}$  ;
- 23  $\mu g.m^{-3}$  pour un risque de  $10^{-5}$ .

## Annexe 3 : Interaction potentielle entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène

Les interactions entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène ont été documentées. Elles méritent d'être mentionnées ici dans la mesure où ces deux composés peuvent potentiellement être présents de façon concomitante dans l'air intérieur.

Le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène peuvent tous deux produire des effets neurologiques et des modifications physiques et chimiques au niveau des membranes neuronales. Des expositions à chacune ces substances peuvent également être à l'origine d'effets cancérogènes ou non (par l'intermédiaire des métabolites réactifs) au niveau du foie et des reins chez l'animal. Les voies du métabolisme du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sont toutes deux initiées par une époxydation faisant intervenir la voie des cytochromes p450 et dans une moindre mesure la conjugaison au glutathion. De ce fait, le métabolisme de ces 2 substances pourrait interférer l'un avec l'autre. Cependant, le trichloroéthylène est davantage métabolisé que le tétrachloroéthylène (ATSDR, 1997a, 1997b). Il est donc possible qu'une telle interaction induise un impact plus important sur les effets du trichloroéthylène que sur ceux du tétrachloroéthylène. De plus, il est possible que cette interaction requière de fortes concentrations induisant la saturation des sites catalytiques du cytochrome p450 (ATSDR, 2004). Seiji *et al.* (1989 cité dans ATSDR, 2004) ont observé que le niveau de métabolites urinaires (composés trichlorés) était plus faible chez des travailleurs exposés aux 2 composés que chez ceux exposés uniquement au trichloroéthylène. Les sujets étaient exposés à des concentrations de 9,4 ppm de trichloroéthylène et 16,6 ppm de tétrachloroéthylène (moyennes géométriques) ou à 7,7 ppm de trichloroéthylène (ATSDR, 2004).

Ces résultats suggèrent que l'exposition au tétrachloroéthylène peut induire une inhibition du métabolisme du trichloroéthylène chez l'homme.

Goldsworthy et Popp (1987 cité dans ATSDR, 2004) ont étudié l'effet commun du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur la prolifération des peroxyosomes dans le foie et les reins des rats et des souris. Ils ont conclu que l'administration commune de ces deux substances n'avait pas produit d'effet additif ou synergique. L'acide trichloracétique, un métabolite commun à ces deux substances par l'intermédiaire de catalyse initiale par des isozymes de CYP, pourrait être l'agent responsable de l'augmentation observée de l'activité enzymatique peroxyosomale. Il est plausible que le tétrachloroéthylène inhibe le métabolisme du trichloroéthylène et ralentisse le taux global de formation de trichloracétique acide. Cependant, une autre étude (Stacey, 1989, cité dans ATSDR, 2004) a permis d'observer que l'interaction entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène pouvait induire une augmentation accrue de l'activité d'une enzyme hépatique (ALAT) au niveau sérique. D'autres études de l'interaction possible entre le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène sur les effets hépatiques et rénaux chez le rat indiquent que l'implication simultanée du mécanisme faisant intervenir la conjugaison du glutathion et la  $\gamma$ -lyase peut induire un effet additif sur le poids des reins (Jonker *et al.*, 1996, cité dans ATSDR, 2004). En effet, l'interaction de ces 2 molécules pourrait aboutir à la saturation de la voie des cytochromes p 450 de façon plus rapide et donc à l'implication plus importante de la voie du glutathion qui serait à l'origine des effets rénaux. De façon générale, le « poids des évidences » suggère que la coexposition au tétrachloroéthylène et au trichloroéthylène chez l'homme peut induire une inhibition du métabolisme du trichloroéthylène et ainsi altérer les réponses cancérogènes et non cancérogènes dues aux métabolites du trichloroéthylène dans le foie et le rein. Cependant, la déduction de cette interaction métabolique ne peut être extrapolée aux effets sur le système nerveux (dépression de système nerveux central) car le mécanisme de ceux-ci est mal connu. Il est plausible que le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène et le trichloroethanol (métabolite du trichloroéthylène) puissent induire des effets additifs sur le système nerveux (ATSDR, 2004).

## Annexe 4: Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du trichloroéthylène

### Annexe 4.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC FID

Tableau 17 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC FID

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvent Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA-TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
<b>Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte</b>	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
<b>Actif / passif</b>	actif	actif	actif	actif	actif	actif	actif	actif
<b>Système de prélèvement</b>	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg)	Tubes adsorbants Tenax TA, Chromosorb 106, XAD-4	Tubes adsorbants Chromosorb-106 (300 mg polystyrène) Tenax TA (200 mg poly(oxyde de diphenyle))	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Tubes adsorbants Chromosorb-106 (300 mg polystyrène) Tenax TA (200 mg poly(oxyde de diphenyle))	Tube adsorbant Tenax TA 200mg	Tube adsorbants 1/4" OD Tenax GR/Carbopack B Tenax TA, Chromosorb 106 Carbopack C/Carbopack B/Carbosieve SIII Tenax TA/Carboxen 1000/Carbosieve SIII	Tube adsorbant Carbotrap/Carbopack X/Carboxen 569 (70/100/90 mg)
<b>Débit</b>	5 mL/min	1 - 4 mL/min	5 - 200 mL/min (min et max) Erreur lié à diffusion si Débit < 5 mL/min SSV diminue si débit < 5 mL/min ou > 500 mL/min	typique : 20-100 mL/min	pas de recommandation mais SSV diminue si débit < 5 mL/min ou > 500 mL/min	50-200 mL/min	10 - 200 mL/min (TO-17r) 0,5 - 100 mL/min (TO-17) Débit > 10 mL/min conseillé pour éviter erreurs liés à la diffusion des COV	70 - 120 mL/min
<b>Volume</b>	200 mL (MAX = 300 mL)	100 - 200 mL	2,5 L Max = 5,6 L (tenax TA) ou 40 L (Chromosorb 106)	générique 1 à 10 L Max 1 L (SSV)	générique : 1 à 10 L Max = 5,6 L (tenax TA) ou 40 L (Chromosorb 106)	1 - 5 L pour 200 mg	0,5 - 0,72 L (Max = 5 L) 2 L ou 5 L avec Tube Tenax GR/Carbopack B 0,5 L (HR>65%, T>30°C) ou 5 L avec	100 - 173 L

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvent Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA-TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a	
							Tube Carbo-pack C/B/SIII		
<b>Durée</b>	40 min	30 - 120 min	Aucune recommandée Avec Chromosorb : 24h x 7 @28mL/min (40 L) Avec Tenax : 24h x 7 @4 mL/min (5,7 L)	2 h	Aucune recommandée Avec Chromosorb : 24h x 7 @28mL/min (40 L) Avec Tenax : 24h x 7 @4 mL/min (5,7 L)	Aucune recommandée Avec Tenax : 24h x 7 @4 mL/min (5,7 L)	5 min - 24 heures (typiquement 1 h) Pour 7 j : 24h x 7 @0,5mL/min (0,72 L)	jusqu'à 24 h	
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption thermique 170 °C 20 min Piège secondaire - 30°C jusqu'à 280°C (10 mL/min) inlet split 200 mL/min Outlet split 20 mL/min Purge air sec 1 min 50 mL/min	Désorption thermique 250 °C 10 min (Tenax) ou 150 °C 5 min (XAD-4) 10 mL/min Piège froid - 30°C à 300°C Inlet split = 41 mL/min Outlet split = 28 mL/min	Désorption thermique 120 °C 20 - 50 mL/min @ 3-10 min Helium Piège secondaire +10/-10°C jusqu'à 120 °C	Désorption thermique 120 °C 20 - 50 mL/min @ 3-10 min Helium Piège secondaire +10/-10°C jusqu'à 120 °C	Désorption thermique 170 °C (Chromosorb 106) 120 °C Tenax TA 30 - 50 mL/min @ 5-15 min Helium Piège secondaire +20/-180°C jusqu'à 120 °C	Désorption 260-280 °C 30-50 mL/min @ 5-15 min Piège secondaire - 30/+20 jusqu'à 250/300 °C	Désorption max 325 °C à 30 mL/min He 5-15 min Piège secondaire 27 °C (Cabopack B/Carboxen1000) jusqu'à 325 °C	Désorption 300 °C @ 50 mL/min 10 min Cryofocus -30°C piège Tenax TA / Carbotrap (15/15 mg)
	<b>Technique d'analyse</b>	GC/FID	GC-FID	GC-FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS	GC/MS	TD/GC/MS
	<b>Paramètres analytiques</b>	Débit 1,7 mL/min He Colonne DB-624 (94% PDMS/6% cyanopropylphenyl) 30 m, 0,25mm id, 1,4 µm 35 °C 10 min, 10°C/min jq'à 240 °C 10min	DB Wax 30 m x 0,23 mm, 0,5µm PVMS 50 m x 0,32 mm, 5 µm	Colonne BP-1 ou BP-10 50m x 0,22 mm 50°C 10 min à 250°C 5°C/min Injection split 100:1	Injection avec split 1:1 ou 1000:1 Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Injection avec split 1:1 ou 1000:1 Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Colonne 100% PDMS, 30 à 60m, 0,25-0,32mm id, 0,25-0,5µm	TO-15: GC/MS (scan ou SIM) 70 eV colonne 100% ou 95 % PDMS 0,25-0,53 mm id Helium 1-3 mL/min -50°C 2 min, 8 °C/min jq'à 200 °C TO-15: Etalonnage interne Vérification 1/jour Trichloroéthylène (suivi des ions 130 (132;95))	Injection 300 °C 10 min, outlet split 7 mL/min Débit Helium 1 mL/min Colonne DB624 60m x 0,25mm x 1,4 µm Four 40 °C 1 min, 230 °C @ 6 °C/min, 5 min MS EI 70 eV (20-300 amu) Quantification

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC- FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvent Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA-TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
								externe selon ions m/z caractéristiques



Tableau 18: Données de validation de la méthode 1 – Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC FID

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104 (1)	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
<b>Domaine de validation</b>	5900 - 118 000 µg/m <sup>3</sup> soit 1180 - 23600 ng/tube	non renseigné	Générique 200 - 100 000 µg/m <sup>3</sup> pour 2,5 L	applicabilité : 0,1 - 10 mg/m <sup>3</sup>	Applicabilité COV: 0,5 -100 000 µg/m <sup>3</sup> selon adsorbants	non renseigné	Applicabilité : 0,5 - 25 ppbv (2,7 - 137 µg/m <sup>3</sup> )	58 - 199 ng (test de désorption/conservation) soit pour 100 L (0,6-2 µg/m <sup>3</sup> )
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Non renseigné >95% si conditions de désorption adaptées à l'adsorbant	non renseigné (préconisation > 95%)	non renseigné (préconisation > 95%)	non renseignée	Efficacité de désorption déterminée en réanalysant des tubes échantillons (volume 102 et 118 L, débit 100 mL/min) à 350 °C 99,9% @ 1,95 µg/m <sup>3</sup> (10 °C et 91% HR) 100% @ 0,79 µg/m <sup>3</sup> (10 °C et 84 % HR)
<b>Taux de récupération</b>	96% à 101% (5900 à 118 000 µg/m <sup>3</sup> ) par dopage d'atmosphère contrôlée 40% - 60% HR et 23°C	102% @42 000 µg/m <sup>3</sup> (test gaz)	générique 100% si Vol < SSV	non renseigné 100% si Vol < SSV	générique 100% si Vol < SSV	>95% (COV entre Hexane et Hexadécane)	70%-130% (dopages liquides)	Justesse estimée à partir du taux de récupération de TCE par la méthode comparée à une analyse par injection directe de la même quantité (200 ng) dans les mêmes conditions de split. Justesse de 45 % (prise en compte dans les courbes d'étalonnage)
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	non renseigné, mais taux de récupération >95% à 118 000 µg/m <sup>3</sup> @200 mL, soit une capacité > 23 600 ng	Vol. rétention = 11,2 L (Tenax TA 200 mg) SSV = 5,6 L	Vol. rétention TCE 11,2 L (SSV = 5,6 L ou 28 L/g @Tenax TA 200 mg 20 °C) 80 L (SSV = 40 L ou 140 L/g @Chromosorb 106 300 mg, 20 °C)	Vol. rétention TCE 11,2 L (SSV = 5,6 L ou 28 L/g @Tenax TA 200 mg 20 °C) 80 L (SSV = 40 L ou 140 L/g @Chromosorb 106 300 mg, 20 °C)	80 L (SSV = 40 L ou 140 L/g) @ Chromosorb 106 300 mg @Tenax TA 20°C 11,2 L (SSV = 5,6 L ou 28 L/g)@Tenax TA 20°C	11,2 L (SSV = 5,6 L ou 28 L/g)@Tenax TA 20°C	>5 L sur tube airtoxic (Carbopack C/B/SIII) @ 20%-90% HR à 25 °C SSV = 5,6 L (Tenax)	Analyse de 2 tubes en série Dopage de 2000 ng sur premier tube Tubes soumis à 100 mL/min d'Helium pur pendant 5 min à 30 °C 0,01 % TCE retrouvé dans le second tube Pas de claquage à 0,5 L et 30 °C en atmosphère sèche Pas de claquage observée à des volumes de 100 et 135 L pour des concentrations de 0,4 et 1,1 µg/m <sup>3</sup> à 17-21 °C et 52-67 % HR sur 24 h. Soit une capacité d'au moins 112 ng / tube.

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104 (1)	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	Etalonnage sur 10 points (60-580 ng/tube)	non renseignée	non renseigné	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Proportionalité de réponse vérifiée pour 3 prélèvements de 0,5, 1 et 2 L d'un mélange de COV dont TCE	Vérifiée de 0,01 à 700 ng (S/N >10, r <sup>2</sup> ≥ 0,99, tubes dopés) m/z 130 : 0,01 - 350 ng m/z 134 : 1,1 - 700 ng
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	89% à 97% (n=12, C=8600 et 135 000 µg/m <sup>3</sup> ) HR=75%, durée 2 et 4 semaines testées	Pas de pertes sur 12 jours à T ambiante	non renseigné	Réfrigération si analyse après 8 h	Les récupérations après stockage à 4°C ou à 20°C jusqu'à 21 semaines dépendent fortement de l'adsorbant et du composé	pendant plusieurs mois à température ambiante	Stockage à 4°C durant 1 mois max Pas d'effet de l'exposition à l'ozone sur stockage > 1 an Aussi vite que possible sur tubes multi-adsorbants	Stockage 4 °C ≤ 1 semaine Stabilité durant le stockage à 1 semaine : CV = 10,6 % (n = 2) testé sur 2 tubes échantillons (V = 100L) - analyse immédiate : 1,62 µg/m <sup>3</sup> - analyse après 1 semaine : 1,89 µg/m <sup>3</sup> (soit 116,7 %)
<b>Conditions environnementales</b>	non renseigné	Méthode testée pour HR = 5 - 80%	SSV/2 par tranche de +10 °C Applicable si HR<95% Forte humidité diminue SSV par 2 (polymères poreux) ou par 10 (adsorbants carbonés)	Forte humidité diminue SSV par 2	SSV/2 par tranche de +10 °C Forte humidité diminue SSV par 2	non renseignée	SSV/2 par tranche de +10 °C Forte humidité diminue SSV par 10 (Carbosieve/carboxen) Pas d'effet de vitesse de vent en air intérieur	Efficacité de désorption testées à forte humidité
<b>Sélectivité / Interférences</b>	Autres COV. Paramétrage chromatographique approprié. Utiliser un MS pour les identifier.	Autres COV. Paramétrage chromatographique approprié. Utiliser un MS pour les identifier ou une seconde colonne de	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié Blanc de tubes TCE < 100 ng requis	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié Adsorbants Charbons peuvent contenir du métal qui catalysent	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié + gestion des coélutions par MS et ions spécifiques

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS		DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104 (1)	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
			polarité différente.					certaines COVs en désorption thermique Plus d'interférents dans Chromosorb que d'autres adsorbants Nécessité d'utiliser un filtre particules dans une atmosphère chargée	
<b>Spéciation</b>		oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
<b>Conditions de déterminati on de VGAI Long terme</b>	<b>Estimation de l'incertitud e élargie</b>	CV% = 0,57% à 3,2% (5900 à 118 000 µg/m3) Ecart inter- laboratoire < 2% (18 600 et 103 000 µg/m3) Incertitude élargie selon EN482 : de 14,5% (5900 µg/m3) à 13,7% (118 000 µg/m3)	CV=0,7% @ 42 000 µg/m3	non renseigné	non renseignée	non renseigné	non renseigné	Répétabilité analytique <30% (standard interne) Précision CV< 30% (6 répliqués toutes les 10 séries d'analyse)	Répétabilité (n = 5 tubes dopés à 100 ng) m/z 130 : CV = 5% m/z 134 : CV = 6 %  Reproductibilité (analyse de duplicats de terrain) CV = 15,9 % @1,12 µg/m3 (V=100L) CV = 23,7 % @0,43 µg/m3 (V=135L)
	<b>Limite de détection</b>	non renseignée	non renseignée	non renseigné	non renseignée	non renseigné	non renseigné	MDL 0,5 ng (0,02 ppb ou 0,1 µg/m3) @ 5L MDL 0,25 ng (0,125 µg/m3) @ 2 L ajustable à d'autres volumes	Déterminée pour S/N=3 (LD analytique) LD = 0,003 ng (m/z 130) LD = 0,1 ng (m/z 134) LD = 0,03 ng/m3 @ 100 L (m/z 130) LD = 1 ng/m3 @ 100 L (m/z 134)
	<b>Limite de quantificati on</b>	170 ng (850 µg/m3 @200mL)	5000 µg/m3 @100mL soit 500 ng (ajustable en modifiant split)	non renseigné	non renseignée	non renseigné	non renseigné	RL 0,50 ng ou 0,25 µg/m3 @ 2L	Déterminée pour S/N=10 (LQ analytique) LQ = 0,01 ng/tube LQ = 0,1 ng/m3 @ 100 L (m/z 130) LQ = 3 ng/m3 @ 100 L (m/z 134)

Méthode n° 1 : Actif/TD/GC-FID/MS	DGUV Inf213-565 Method 3	DFG solvent Mixt Meth 5	MDHS-72	MDHS-104 (1)	ISO16017-1	ISO16000-6	EPA TO-17/TO-17r	EPA TO-17 Ribes 2007 Gallego 2011a
<b>Informations complémentaires</b>	Protocole visant une gamme de concentration bien trop élevée avec des conditions de prélèvement trop restrictives pour évaluer la VGAI	Protocole générique, peu d'informations disponibles.	Protocole générique, peu d'informations disponibles	Cite plusieurs fois la ISO 16017-1. Contient méthodes 2 (Passif/TD/GC-MS) et 3 (Actif/solvant)	Protocole générique, peu d'informations disponibles	Protocole générique, peu d'informations disponibles Reprend ISO 16017-1	Protocole générique TO-17r avec qq éléments supplémentaires disséminés dans d'autres documents TO-17 Paramètres de validation dépendent fortement de l'adsorbant finalement choisi paramètres supplémentaires d'analyse dans la TO-15	

## Annexe 4.2 : Méthode 2 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC-FID ou MS

Tableau 19 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC-FID ou MS

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS		DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528-1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	passif	passif	passif	passif	passif	passif	passif	passif
	Système de prélèvement	Tube axial Perkin- Elmer 1/4" OD Tenax TA, Chromosorb 106, XAD-4	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène) Tenax TA	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Badge EPA/Monsanto (Porapak R ou Tenax) pour hydrocarbures chlorés sans spécifier le TCE	Radiello Carbograph 4 (code 145)	Radiello Carbograph 4 (code 145)	Radiello 350 mg Carbograph 4 (code 145)
	Débit	Chromosorb 106 : 2,64 ng/ppm/min (B) @8 h soit 0,48 mL/min Chromosorb 102 : 2,3 ng/ppm/min (B) @ 8 h soit 0,42 mL/min B : Validation partielle (congénère)	Chromosorb 106 : 2,66 ng/ppm/min (B) @8 h soit 0,47 mL/min Chromosorb 102 : 2,3 ng/ppm/min (B) @ 8 h soit 0,43 mL/min B : Validation partielle (congénère)	Chromosorb 106 : 2,64 ng/ppm/min (B) @8 h soit 0,48 mL/min Chromosorb 102 : 2,3 ng/ppm/min (B) @ 8 h soit 0,42 mL/min B : Validation partielle (congénère)	Chromosorb 106 : 2,66 ng/ppm/min (B) @8 h soit 0,47 mL/min Chromosorb 102 : 2,3 ng/ppm/min (B) @ 8 h soit 0,43 mL/min B : Validation partielle (congénère)	Pas d'informations	27,1 mL/min (code 145, source)	27,1 mL/min (Radiello carbograph 4 code 145)	27,1 mL/min (Radiello carbograph 4 code 145)  11,47 mL/min (v<5 cm/s Indoor SKC Ultra III Carbograph 5 TD) 14,9 mL/min (v > 5 cm/s Outdoor SKC Ultra III Carbograph 5 TD) 11,6 mL/min ±9,6% @ 24 h (SKC Ultra Chromosorb 106, test OSHA)
	Volume	-	-	-	-	Pas d'informations	-	-	-
	Durée	4 - 8 heures	30 min - 8 h	15 min - 8 h	30 min - 4 semaines	Pas d'informations	7 jours	7 jours	8 h - 7 jours

	Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528-1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
Analyse	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption thermique 250 °C 10 min (Tenax) ou 150 °C 5 min (XAD-4) 10 mL/min Piège froid -30°C à 300°C Inlet split = 41 mL/min Outlet split = 28 mL/min	Désorption thermique 250 °C 5 min (Tenax) ou 150 °C 5 min (XAD-4) 10 mL/min Piège froid -30°C à 300°C	Désorption thermique 120 °C 20 - 50 mL/min @ 3-10 min Helium Piège secondaire +10/-10°C jusqu'à 120 °C	Désorption thermique 250- 325 °C 30 - 50 mL/min @ 5-15 min Helium Piège secondaire +20/-180°C jusqu'à 250 - 350°C	Pas d'informations	Désorption thermique 350 °C 15 min @30mL/min Piège Carbopack B -30°C puis 40°C/s j'q'à 350 °C 15 min	Selon les deux laboratoires participants	Introduction de la cartouche dans un tube type Perkin Elmer en acier Désorption 370 °C 15 min 100 mL/min Inlet split = 90 mL/min Piège Tenax TA - 20°C / 290°C 1 min(99°C/s)  Pour SKC Ultra: vider l'adsorbant dans un tube Perkin Elmer.
	<b>Technique d'analyse</b>	GC-FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS	GC-FID ou GC- PID ou GC-MS	Pas d'informations	GC-FID	GC-FID/MS ou GC/MS	GC-MS
	<b>Paramètres analytiques</b>	DB Wax 30 m x 0,23 mm, 0,5µm PVMS 50 m x 0,32 mm, 5 µm	Injection avec split 100:1 Colonne BP-1 ou BP-10 50m, 0,22 mm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Injection avec split 1:1 ou 1000:1 Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1- 5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Injection 1:1 à 1000:1 Colonne 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Pas d'informations	Outlet split = 14,4 mL/min Helium Colonne CPSil 5CB 50m x 0,32mm Four 35 °C 10 min, puis 140 °C (5 °C/min) puis 250 °C 10 min (15 °C/min)	Selon les deux laboratoires participants	Outlet split = 30 mL/min + He = 0,8 mL/min Colonne 100% PDMS 50m x 0,2 mm, 0,5 µm Four 40°C 3 min, 80 °C 1 min (8°C/min), 280°C 3 min (20°C/min)

Tableau 20: Données de validation de la méthode 2 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC-FID ou MS

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
<b>Domaine de validation</b>	non renseigné	1 à 1000 µg/m <sup>3</sup> (générique)	1000 -1000 000 µg/m <sup>3</sup> (générique)	Applicabilité 2 - 100 000 µg/m <sup>3</sup> @ 8 h 0,3 - 300 µg/m <sup>3</sup> @ 4 semaines	Pas d'informations	Débit testés entre 9 et 28 µg/m <sup>3</sup> (soit 2,5 - 7,6 µg/tube) Linéarité testée entre 2 et 29 µg/m <sup>3</sup> (soit 0,6 - 8 µg/tube)	3 - 69 µg/m <sup>3</sup>	
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	non renseigné	non renseigné	Non renseigné >95% si conditions de désorption adaptées à l'adsorbant	non renseigné	Exigence d >= 0,95	Tube dopés par vaporisation de solutions 93% ± 5,2% @ (~60 - 800 ng injecté) soit entre ~2 et 30 µg/m <sup>3</sup>	non précisé	
<b>Taux de récupération</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Pas d'informations	non précisé	Tubes dopés (n=5 x 3 niveaux), mais analyse après 1,5-2 mois à T ambient 95% @ 4,8 µg/m <sup>3</sup> 88% @ 23 µg/m <sup>3</sup> 86% @ 80 µg/m <sup>3</sup>	
<b>Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Pas d'informations	Test en chambre annulaire à 20 °C, HR=50% et V= 1m/s sur 7 jours @ (12,8 - 13,2 µg/m <sup>3</sup> TCE en mélange avec d'autres chlorés) 27,1 ± 2,2 mL/min (n=27) - LCSQA 27,1 mL/min (rappel débit fabricant)	non étudié	Tests en atmosphères contrôlées à 25 °C et 53 % HR, V = 0,45 m/s (n = 3 pour chaque condition) Radiello carbograph 4 (débit d'échantillonnage) 27,9 (±9%) mL/min @ 25,4 µg/m <sup>3</sup> (1388 min)

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
								27,7 (±11,3%) mL/min @ 112,4 µg/m3 (1707 min) 24,6 (±8,9%) mL/min @ 91,7 µg/m3 (2937 min) 28,9 (±8,7%) mL/min @ 20,6 µg/m3 (5284 min) 24,9 (±9,4%) mL/min @ 20,5 µg/m3 (7932 min) 28,6 (±8,7%) mL/min @ 20,3 µg/m3 (9760 min) FSM (2000)
<b>Données de stabilité du débit d'échantillonnage</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Pas d'informations	CV = 8,1% (n=27)	non étudié	<i>U (débit) = 9,5% (Radiello) au global sur 7 jours</i>
<b>Rétrodiffusion</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Exigence d'évaluation	non évaluée	Utilisation du corps diffusif jaune code 120-2 (diamètre de pore plus petit et membrane plus épaisse allonge le trajet de diffusion et réduit le débit) diminue l'effet de rétrodiffusion	
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	-	-	-	-	-	-	non étudié	<i>Max 82 ppb / 449 µg/m3 TCE (SKC Ultra III)</i>
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	non renseignée	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Pas d'informations	entre 60 et 800 ng injecté R <sup>2</sup> = 0,9992 Incertitude-type liée au défaut de linéarité = 1,1%	selon laboratoire	<i>linéaire jusqu'à 200 000 µg/m3.min (~20 µg/m3 sur 7 jours, rapport FSM/CSTB 2000)</i>



Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS	DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	Pas de pertes sur 12 jours à T ambiante	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Exigence : KC ≥ 90%	Avant exposition (tubes blancs) Contamination en TCE après 21 jours à T ambiante : +1 à +4 ng/tube, moyenne = 2,11 ± 0,95 ng (n=10)  Après exposition (Tubes dopés/vaporisation) TCE +11% (+21 ng injecté) après 21 jours à T ambiante (n=18) (LCSQA 2006) TCE +3,2% (+4 ng injecté) après 21 jours à T ambiante (n = 14) (LCSQA 2007)	Tests de conservation à C=1,3 µg/m <sup>3</sup> (3 groupes de triplicats) Pas d'écart significatifs entre un stockage de 1 mois vs. 15 jours à 4 °C (Kc = 98%) Pas d'écart significatifs entre un stockage de 1 mois à 4 °C et 1 mois à T ambiante (Kc = 98%)	SKC Ultra : 21 jours à 4 °C
<b>Conditions environnementales</b>	Méthode testée pour HR = 5 - 80%	Utilisable si HR < 95% Pas d'effet de la vitesse du vent si v > 0,001 m/s	non renseignée	non renseignée	Exigences d'évaluation T, HR, Vitesse d'air	Débit = 19,1 ± 4,1 mL/min (n = 21, 30 °C, 80% HR, 0,8 m/s, 25-28 µg/m <sup>3</sup> TCE) Débit = 28,9 ± 1,5 mL/min (n = 14, 10°C, 20% HR, 0,6 m/s, 9 µg/m <sup>3</sup> TCE)	Fonction de correction du débit selon T	<i>Radiello</i> <i>Fonction de correction du débit selon T</i> <i>Débit invariant entre 0,1 - 10 m/s et 15% - 90% HR</i> <i>SKC Ultra serie 690</i> <i>5 - 200 cm/s faciale (débit plus faible si &lt; 5 cm/s ou perpendiculaire)</i> <i>10-40 °C et 20-80% HR</i>

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS		DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
<b>Sélectivité / Interférences</b>		Autres COV. Paramétrage chromatographique approprié. Utiliser un MS pour les identifier ou une seconde colonne de polarité différente.	non renseignée	non renseignée	Artefacts tubes ~1 ng Tenax ou ~5-50 ng Chromosorb Autres COV. Paramétrage chromatographique approprié. Convient si HR<95% Ozone et NOx	Exigences	non précisé	Blancs terrain (n = 38) C = 0,24 ± 0,50 µg/m3 (Max 2,3 µg/m3) soit 65,6 ± 136,6 ng/tube	< 25 ng COV dans blancs (SKC ultra)
<b>Spéciation</b>		oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
<b>Conditions de détermination de VGAI Long terme</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	non renseignée	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Pas d'information	CV (analytique) = 1 % @ 300 ng injecté (n=7 dopages) soit ~10 µg/m3 Incertainie élargie : U = 39 %	Essais inter-laboratoires (n=2) sur tubes dopés à 3 niveaux de concentrations (5 tubes/niveau) Reproductibilité = variation inter- et intra-laboratoires Reproductibilité = 11,3% @ 4,6 µg/m3 Reproductibilité = 10% @ 20 µg/m3 Reproductibilité = 4,2% @ 69 µg/m3  Reproductibilité inter-labos (20 duplicats terrain intérieur et extérieur) 29% à 197% entre 1 (LQ) et 2 µg/m3 Incertainie élargie estimée	<i>Seulement lié au débit U (débit) = 9,5%</i>

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS		DFG solvant Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
								à 122% @ 1 µg/m3 (LQ) 40 % @ 3,3 µg/m3	
	<b>Limite de détection</b>	non renseignée	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Pas d'information	A partir des blancs de laboratoire (3 x ET) 2,8 ng injecté, soit 28 ng/tube (soit 0,098 µg/m3)	0,4 µg/m3 @ 7 jours (3x ET blancs labo n=32) soit 98 ng	0,02 µg/m3 @ 7 j (Radiello) soit 5,5 ng TCE 0,16 µg/m3 @24h (SKC Ultra III) 0,023 µg/m3 @ 7j (SKC Ultra III) soit 2,7 ng TCE (SKC Ultra III) LD analytique = 0,02 ng (m/z 130) (Gallego (et al., 2011b)
	<b>Limite de quantification</b>	non renseignée	non renseignée	non renseignée	non renseignée	Pas d'information	Non précisé Recalculé LQ = 8,4 ng injecté soit 84 ng sur tube soit 0,3 µg/m3 sur 7 jours	1 µg/m3 @ 7 jours (10 x ET, blancs labo, n=32) soit 276 ng	Non précisé LQ recalculée = 16.5 ng (Radiello) LQ recalculée = 8,1 ng (SKC Ultra III) LQ analytique = 0,00066 ng (m/z 130) (Gallego (et al., 2011b)
<b>Informations complémentaires</b>		Protocole générique, peu d'informations disponibles. Renvoie vers l'article de The Diffusive Monitor Issue 12 (Diffusion uptake rates on PerkinElmer Sorbent Tubes)	Protocole générique, peu d'informations disponibles. Renvoie vers l'article de The Diffusive Monitor Issue 12 (Diffusion uptake rates on PerkinElmer Sorbent Tubes)	Cite plusieurs fois la ISO 16017-2. Contient méthodes 3 (Actif/solvant) et 1 (Actif/TD), Renvoie vers l'article de The Diffusive Monitor Issue 12 (Diffusion uptake rates on PerkinElmer	Norme générique peu d'informations propres au TCE	Normes d'exigences essentiellement Renvoie vers études sur Badges EPA/Monsanto	Validation du débit fabricant passif radiello	Performances médiocres à très faibles concentrations C < 3 µg/m3	FSM a testé d'autres supports Tenax TA (radial), Tenax TA (axial), mais débits faibles et instables (rétrodiffusion importante) et aussi un mélange Carbograph 4+5 (radial), mais le débit n'était pas aussi stable (Rapport FSM/CSTB 2000)

Méthode n° 2 : Passif/DT/GC-FID/MS	DFG solvent Mixt Meth 5	MDHS 80	MDHS 104(2)	ISO16017-2	NF EN13528- 1-3 NF EN14412	LCSQA 2006/2007	OQAI (2007)	Données Fabricants Radiello, SKC
			Sorbent Tubes)					

## Annexe 4.3 : Méthode 3 : Prélèvement actif sur canister – cryoconcentration - Analyse par GC-FID ou GC-MS

Tableau 21 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - Prélèvement actif sur canister – cryoconcentration - Analyse par GC-FID ou GC-MS

Méthode n° 3 : Canister/Cryoconcentration/GC- FID/MS		EPA-TO-14AR EPA TO-15	LCSQA 2004	INERIS-2005
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif	actif	Actif (pressurisation) ou passif (dépressurisation)
	Système de prélèvement	canister acier inoxydable revêtement Silcosteel Mode pression subatmosphérique Mode Pressurisé (avec pompe) Puis reconcentration de tout ou partie vers tube adsorbant (Ex: Tenax/Amborsorb340/Charbon)	Canister	Canister
	Débit	Fonction de la pression utilisée En mode pressurisation à 2 atm sur 24h, débit de 8,3 mL/min pour 6 L de capacité Sans pressurisation, débit à 4,15 mL/min sur 24 h et 6 L de capacité	fonction de la pressurisation et de la durée.	fonction de la pressurisation et de la durée.
	Volume	Selon la capacité du canister (typiquement 6 L ou moins en mode passif ou plus en pressurisation) mais retransfert vers Cryotrap (Max 100 mL) ou Adsorbant (Max 1 L)	0,6 L max	Capacité 1 à 6 L
	Durée	Max 24 heures	non renseigné	max 24 h
Analyse	Préparation échantillon	Extraction canister vers tube adsorbant (Carbopack B/Carbosieve SIII) ou Cryotrap (-150 °C) Purge humidité si nécessaire à l'azote Désorption Thermique 3 mL/min He 120 °C < 1 min	Passage du flux d'air sur une membrane Nafion (traitement de l'humidité) Piège Carbopack/Carbosieve SIII (100/100 mg) -30 °C Thermodésorption 300 °C 10 min (40°C/s)	Soit online sur préconcentrateur ou désorption thermique après transfert sur tube adsorbant
	Technique d'analyse	TO-14: GC-FID, GC-PID, GC-ECD GC/MS (scan ou SIM) 70 eV colonne 100% ou 95 % PDMS 0.25-0.53 mm id Helium 1-3 mL/min -50°C 2 min, 8 °C/min jq'à 200 °C	Online TD/bi-dimentional GC/FID1+FID2	GC-FID, GC-ECD ou GC-MS

Méthode n° 3 : Canister/Cryoconcentration/GC- FID/MS		EPA-TO-14AR EPA TO-15	LCSQA 2004	INERIS-2005
	<b>Paramètres analytiques</b>	Etalonnage interne Vérification 1/jour Trichloroéthylène (suivi des ions 130 (132;95))	Injection/ligne de transfert 200 °C débit de split 3 mL/min, Helium 45/22 psi Chromatographie bi- dimensionnelle colonne 50m x 0,32mm x 5 µm Al2O3/KCl (halogénés très légers) + colonne 50m x 0,25mm x 1 µm CPSIL 5CB Four 45 °C 10 min, 170 °C (7,5°C/min), 200°C 10 min (15°C/min)	non précisé

Tableau 22: Données de validation de la méthode 3 - Prélèvement actif sur canister – cryoconcentration - Analyse par GC-FID ou GC-MS

Méthode n° 3 : Canister/Cryoconcentration/GC-FID/MS	EPA-TO-14AR EPA TO-15	LCSQA 2004	INERIS-2005
Domaine de validation	> 0,5 ppbv		non précisé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	non renseigné	Pas de variation significatives pour une température de désorption comprise entre 200 et 400 °C	non précisé
Taux de récupération	Attendu 90% - 110%	Pas d'influence de la membrane Nafion testé en air sec avec/sans membrane et air humide 50% HR avec membrane	non précisé
Capacité / Volume de claquage	Aucune si utilisation du cryotrap Fonction du tube adsorbant utilisé pour le transfert	> 1,8 L en mélange (4 ppb de 17 COVs chlorés)	non précisé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	non renseigné	Vérifiée de 0,05 à 50 ppb ( $R^2 = 0,9998$ )	non précisé
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Max 30 jours	Tests de conservation dans deux canisters d'un mélange de 17 COV chlorés dont TCE à 5 ppb et 50% HR Stabilité $\leq \pm 12\%$ pour TCE jusqu'à 28 j Stabilité $\leq \pm 20\%$ après 56 jours. --> Max 1 mois de conservation dans le canister	8 jours en canister Plus si transfert sur tube adsorbant (voir méthode1)
Conditions environnementales	Faible HR augmente pertes aux surfaces Condensation dans le canister par pressurisation (pertes des composés solubles) Gestion de l'humidité par purge sèche au niveau analytique	Traitement de l'humidité par passage sur membrane Nafion (sans incidence sur l'efficacité de récupération)	non précisé

Méthode n° 3 : Canister/Cryoconcentration/GC-FID/MS		EPA-TO-14AR EPA TO-15	LCSQA 2004	INERIS-2005
<b>Sélectivité / Interférences</b>		Pertes par adsorption aux parois possibles Pertes par réactions chimiques dans le canister (gaz oxydants prélevés O3) Pertes par hydrolyse aqueuse ou biodégradation Contamination du canister (mauvais nettoyage) Formation d'artefacts sur tube adsorbant à vérifier	Coélution possible TCE et iso-octane	non précisé
<b>Spéciation</b>		oui	oui	oui
<b>Conditions de détermination de VGAI Long terme</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Fidélité = 12,8% @ 1,3 ppbv (n = 8) soit à 7,1 µg/m3 Justesse moyenne = 5,2% (n=3 UATMP) et 8,8% (n = 30 TAMS)	non précisé	non précisé
	<b>Limite de détection</b>	MDL = 0.45 [scan] ou 0.07 [SIM] (Unités = ppbv?) soit 2,5 ou 0,4 µg/m3	non précisé	non précisé
	<b>Limite de quantification</b>	non renseignée, mais en recalculant Pour LQ = 3 x MDL(scan) = 7,5 µg/m3 (scan) ou LQ = 3 x MDL(SIM) = 1,2 µg/m3 (SIM)	non précisé LQ = 0,21 ppb (1,2 µg/m) sans autres précisions (LCSQA ; 2008)	≤ 0,1 µg/m3 (désorption de tubes) générique COV chloré
<b>Informations complémentaires</b>		TO-15 mieux adaptée que la TO-14A pour la gestion de l'humidité et donc meilleure pour les composés hydro-solubles et les composés polaires. Le Tube Nafion proposée pour purger l'humidité dans la TO-14AR est insuffisant pour les composés polaires. Contraintes de nettoyage du canister. Introduit le mode SIM dans l'analyse	La méthode décrit surtout la mesure automatique de COV chlorés.	Document de synthèse pour différentes méthodes de prélèvements. Méthode canister non adaptée pour prélèvements de longue durée, méthode coûteuse



## Annexe 4.4 : Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant - Analyse par GC-FID

Tableau 23 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant - Analyse par GC-FID

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS		ISO16200-1	NF X43-267	MDHS-96	MDHS-104 (3)	NIOSH 1003 (2003)	NIOSH 1022 (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
Actif / passif		actif	actif	actif	actif	actif	actif
Prélèvement	Système de prélèvement	Adsorbant charbon actif 100/50	Adsorbant charbon actif	Adsorbant charbon actif 100/50	Tube adsorbant Charbon actif	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg (coconut charcoal lot#2000)	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg (SKC 105)
	Débit	< 200 mL/min	non précisé	non précisé	typique : 20-200 mL/min	10 - 200 mL/min	10 - 200 mL/min
	Volume	variable typiquement 1 à 10 L	non précisé	non précisé	générique 10 L Max 1 L (SSV)	10 L (min = 0,2 , max = 30 L)	1 - 30 L
	Durée	8 h ou moins	8 h ou moins	8 h ou moins	8 h	non précisé	non précisé
	Préparation échantillon	Désorption 1mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption CS <sub>2</sub>	Désorption 1mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 1mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 1mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 1mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation
Analyse	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID	GC/FID ou GC/MS	GC-FID	GC-FID
	Paramètres analytiques	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-2 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL/min 50 à 200 °C @ 50 °C/min	Colonne PEG	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-1 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL/min 50 à 200 °C @ 50 °C/min	Injection split/splitless 1 µL Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Helium 2,6 L/min Injecteur 200 °C Detecteur = 250°C ;35°C (3 min) jq'à 150°C (8°C/min) capillary, fused silica, 30 m x 0.32-mmID; 1.80-µm film diphenyl/dimethylpolysiloxane, Rtx® -502.2 or equivalent.	Injection 5 µL N2 30 mL/min colonne remplie 3 m x 3 mm od 10% OV-101 / Chromosorb WHP

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS		DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213-565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M-410	Metropol M-412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA-013/A16 - R87	INSHT MTA/MA-045/A00
<b>Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte</b>		gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	actif	actif	actif	actif	actif	actif	actif	actif
	<b>Système de prélèvement</b>	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg (SKC 105)	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg (SKC 105)	Tube adsorbant Charbon actif 300/800 mg (type B, Draeger)	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg	Tube adsorbant Charbon actif 900/300 mg	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg (SKC lot 2000)	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg	Tube adsorbant Charbon actif 100/50 mg SKC lot 120
	<b>Débit</b>	50 mL/min	50 mL/min (max 200 mL/min)	80 mL/min	50 mL/min max 200 mL/min sur 15 min	0,2 L/min (max = 1 L/min)	50 mL/min	200 mL/min	< 300 mL/min
	<b>Volume</b>	6 L	24 L (max 25 L)	9,6 L (testé jusqu'à 10 L)	24 L d'après débit x durée	30 L	12 L	10 L	< V claquage
	<b>Durée</b>	2 h	8 h	2 h	8 h	calculé : 30 min - 2h30	< 4 h	50 min	< = 8 heures
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption 2mL CS2, 30 min + agitation ou 5 min au bain ultrasons ou 15 heures sans agitation	Désorption 1.5 mL CS2, 5 min bains ultrasons	Désorption 5 mL CS2, 30 min + agitation	Désorption 4 mL CS2, 30 min + agitation ou 5 min bain ultrasons	Désorption 1 à 10 mL CS2, 30 min + agitation ou 5 min bain ultrasons	Désorption 1 mL CS2, 30 min + agitation	Désorption 1 mL CS2, 30 min + agitation	Désorption 1 mL CS2, 30 min + agitation
	<b>Technique d'analyse</b>	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID
	<b>Paramètres analytiques</b>	Injection 1 µL @ 200 °C split 1:20 (mode splitless pour augmenter LOD) colonnes apolaires 100%, 95% ou polaires selon COV30m x 0.25-5mm id, 0,5-1µm phase	Injection 1 µL 250 °C split 1:5 Agilent 7890A, Helium 5 mL/min Précolonne 0.32 mm 1m désactivée Double colonne // DB-Wax 30m x 0.25 mm, 0,5 µm DB-1 30m x 0.25 mm, 1 µm 45°C 3 min, 3°C/min vers 65 °C, 6°C/min	Injection 1 µL cold injection, split 20:1 20°C 3 min, 12°C/s vers 180 °C, 0,5 min Helium 1 mL/min colonne 95% PDMS 25m x 0.2 mm, 0,33 µm 35°C 3 min, 5°C/min vers 70°C, puis 40°C/min vers 140 °C 1 min	Injection split/splitless 250 °C colonne polaire PEG 60m x 0,32 mm, 0,25 µm (Supelcowax®10) 40 °C	Injection 200 °C 1µL split 15:1 Colonne Stabilwax 60m x 0,32 mm id, 1µm 100 °C isotherme H2 2,5 mL/min	Injecteur 1µL 100 °C split 1/80 Colonne FFAP 25m x 0,2 mm id Four 100 °C Helium	Injecteur 1-3 µL 230 °C split 1/70 Colonne FFAP 25m x 0,2 mm id Four 60 °C Helium	

			vers 120 °C 3 min, 10°C/min vers 220°C 8 min						
--	--	--	-------------------------------------------------------	--	--	--	--	--	--

Tableau 24: Données de validation de la méthode 4 - Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant - Analyse par GC-FID

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	ISO16200-1	NF X43-267	MDHS-96	MDHS-104 (3)	NIOSH 1003 (2003)	NIOSH 1022 (1994)
<b>Domaine de validation</b>	Applicabilité = 1 - 1000 mg/m <sup>3</sup> @10L	non renseigné	Applicabilité = 1 - 1000 mg/m <sup>3</sup> @ 10L	applicabilité : 1000 - 1000 000 µg/m <sup>3</sup>	working range 0,3 - 62,1 ppm soit 1642 - 340 000 µg/m <sup>3</sup> soit 16,42 - 3400 µg/tube	1622 - 6885 µg 477 000 - 2 025 000 µg/m <sup>3</sup> @ 3,4 L
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	96,4% ± 0,7% @ [1.6-6.4 mg], n = 18 Interquartile = 97%-100% @ [0,6 - 1,1 mg]
<b>Taux de récupération</b>	non renseigné	préconisation >90%	non renseigné	non renseigné 100% si Vol < SSV	non renseigné	92-94% @ [n=16, 477-2025 mg/m <sup>3</sup> ] atmosphère contrôlée
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné pour charbon actif	non renseigné	18,5 L @ 2266 mg/m <sup>3</sup> , 0,187 L/min durant 99 min, air sec Capacité = 41921 µg
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseignée	non renseigné	non renseigné
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	Réfrigération si analyse après 8 h	non renseigné	Réfrigération si analyse après 8 h	Réfrigération si analyse après 8 h	stabilité vérifiée à 7, 14 et 30 jours	non renseigné
<b>Conditions environnementales</b>	T, HR affectent volume de claquage	non renseigné	HR joue sur le prélèvement (charbon actif)	Forte humidité diminue SSV par 2	non renseigné	non renseigné
<b>Sélectivité / Interférences</b>	Concentration et autres contaminants affectent volume de claquage --> utilisation tube de garde COV avec même temps de rétention - -> optimiser GC	non renseigné	non renseigné	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	non renseigné	Aucune étudiée
<b>Spéciation</b>	oui	oui	oui	oui	oui	oui

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS		ISO16200-1	NF X43-267	MDHS-96	MDHS-104 (3)	NIOSH 1003 (2003)	NIOSH 1022 (1994)
Conditions de détermination de VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseignée	Precision (Sr) = 0,018	Sr = 0,038 @ 1.6 - 6.4 mg Bias -7,19% Fidélité globale SrT = 0,082 Incertitude = ± 19,78%
	Limite de détection	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseignée	0,6 µg prend en compte taux de récupération	10 µg
	Limite de quantification	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseignée	1,9 µg, prend en compte taux de récupération	non renseigné
Informations complémentaires		Renvoie vers MDHS-28 (remplacée par MDHS-96) et NIOSH 1003	Norme très générique, pas de données utiles	renvoie vers NIOSH 1022 et MDHS-28 (remplacée par MDHS-96)	Cite plusieurs fois la ISO 16017-1. Contient méthodes 2 (Passif/TD/GC- MS) et 1 (Actif/TD)	Méthode générique COV halogénés Evaluation partielle Inclue la NIOSH 1022	Ancienne méthode NIOSH

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213- 565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M- 410	Metropol M- 412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA- 013/A16 INSHT MTA/MA- 013/R87	INSHT MTA/MA- 045/A00
<b>Domaine de validation</b>	non renseigné	27 100 - 543 000 µg/m <sup>3</sup>  Le calcul donne : <b>67,88 - 1357,6 µg sur tube soit 2 715 - 56 567 µg/m<sup>3</sup> @25L</b>	<b>6 432 - 322 000 µg/m<sup>3</sup> soit 61,7 - 3091 µg/tube</b> (ne correspond pas aux étapes de dilution)	68 - 21 000 µg sur tube	1 215 - 24 300 µg/tube	0,81 - 12870 µg/tube Tx d'extraction connu de LQ à 0,81 µg	5 000 - 115 000 µg/m <sup>3</sup> soit 50 - 1150 µg pour 10 L	non spécifié
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	KT moyen = 96,16% - 99,37% @ [68 - 21945 µg/tube dopé] n = 6 x 5 niveaux (CV < 2 %)	KT = 98,7% - 100,1% @ [1220 - 24 300 µg/tube] n = 3 x 3 niveaux	non précisé	non précisé	97,2% - 100% @ [204 - 4740 µg]
<b>Taux de récupération</b>	95%-100% hydrocarbures halogénés	99% - 102% @ [2710 - 54300 µg/m <sup>3</sup> ] soit (65 - 1303,2 µg) <b>CORRECTION</b> Spike de 3 solutions TCE + prélèvement d'air 200mL/min, 2 h (23°C, 50-60%HR) n = 6 par solution	96% - 103% @ [6 432 - 322 000 µg/m <sup>3</sup> ] Tubes dopés + prélèvement d'air 80 mL/min sur 2 h	96,16% @ 19440 µg/tube + 50 mL/min d'air sur 9 h soit 720 mg/m <sup>3</sup>	non renseigné	De 98% à 100% @ [0,96 - 12870 µg] 98,8% LQ (68 µg/m <sup>3</sup> ) 98,8%-99,3% @ [100 - 300 ppm] dopé + air 98,8%-99,5% @ [100 - 300 ppm] dopé + air humide  Etude du lessivage (stripping study) en prélevant une atmosphère (65% RH, 26C, 651 mmHg) containing 193 ppm PCE + 194 ppm TCE for	Analytique = 101,9% En atmosphère : 98,7% @ 5 880 µg/m <sup>3</sup> (n=6) 95,4% @ 28 000 µg/m <sup>3</sup> (n=6) 94,7% @ 58 220 µg/m <sup>3</sup> (n=6) 98,6% @ 113 290 µg/m <sup>3</sup> (n=6)	non renseigné

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213-565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M-410	Metropol M-412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA-013/A16 INSHT MTA/MA-013/R87	INSHT MTA/MA-045/A00
						60 min (n=6), puis 180 min avec de l'air propre (n = 3) : taux de récupération > 90% donc lessivage non significatif.		
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	non renseigné	non renseigné D'après taux de récupération > 24 L Capacité > 13 032 µg	non renseigné D'après taux de récupération, capacité > 3091 µg et Vclaquage > 9,6 L	non renseigné D'après taux de récupération, Vclaquage > 27 L, capacité > 21 945 µg	non renseigné D'après KT, vol. capacité > 24 300 µg	Test à 192 ppm TCE 50 mL/min 25,8 °C, 64,8%HR Vol. claquage = 23,3 L Capacité = 24 mg TCE	Vclaquage > 60 L (capacité > 9 mg TCE) Prélèvement d'une atmosphère à une concentration de 111 mg/m3 et 150 mg/m3 à 20 °C et 78 - 82% HR @ 194-197 mL/min Testé individuellement et en mélange avec PCE et 1,1,1-TCE	16 L @ 90% HR et 531 000 µg/m3 (capacité de 8,5 mg) 9 L @ 90 %HR et 553 330 µg/m3 en mélange (Cap. = 5 mg) 11 L @ 60 % HR et 543 000 µg/m3 en mélange (Cap. = 6 mg) > 60 L @ 40 % HR et 545 000 µg/m3 (capacité > 32,7 mg) 15,6 L @ 40% HR et 540 530 µg/m3 (cap. = 8,4 mg)
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	non renseigné	8 points d'étalonnage 180 - 8760 µg/m3	non renseigné, mais CV et récupération testé sur 4 niveaux	non renseignée mais KT vérifié sur 5 niveaux de concentration	vérifiée de 1220 à 24 300 µg/tube @ 30 L soit 40 500 à 810 000 µg/m3	r <sup>2</sup> = 0,9993 [19 - 12,874 µg/mL]	R <sup>2</sup> = 0,999 gamme 0,05 - 1,35 mg/mL (n=9)	non précisé

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213- 565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M- 410	Metropol M- 412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA- 013/A16 INSHT MTA/MA- 013/R87	INSHT MTA/MA- 045/A00
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	Maximum 14 jours dans le noir	Pas de perte à 14 jours à T ambiante	4 semaines à T ambiante dans le noir	28 jours : 8 jours à T ambiante + 21 jours à 4 ± 2 °C à l'abri de la chaleur, de la lumière et à l'écart de solvants KC = 99,8% @68 µg/tube (8 jours, 22 °C) KC = 97,3% @21 945 µg/tube (8 j, 22 °C) KC = 95,3% @68 µg/tube (8 j, 22 °C + 21 j, 4 °C) KC = 99% @21 945 µg/tube (8 j, 22 °C + 21 j, 4 °C)	8 jours à 20 °C KC = 94,5% (1215 µg/tube) KC = 99,9% (24 300 µg/tube)	KC > 98,4% @ (0- 17 jours) réfrigéré KC > 98,5% @ 17 jours T ambiant (100 ppm) KC > 98,8% @ 17 jours T ambiant (200 ppm) KC > 96,5% @ 17 jours T ambiant (300 ppm)  Extraits stables > 24 h	stockage <=14 jours Ecart < 2 % après 14 jours @ (5640 - 117750 µg/m3)	stockage 7 jours réfrigéré
<b>Conditions environnementales</b>	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Pas d'effet de l'air sec (3% HR) @ 199 ppm 240 min Pas d'effet de faible concentration (10,7 ppm TCE @ 67%HR, 240 min)	Pas d'effet T Taux de récupération = 100,4% @ 120 000 µg/m3 et T = 14,78°C Taux de récupération = 97,3% @116 750 µg/m3 et T = 30,7°C Pas d'effet HR%	HR% testé sur volume de claquage



Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213- 565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M- 410	Metropol M- 412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA- 013/A16 INSHT MTA/MA- 013/R87	INSHT MTA/MA- 045/A00
							Récupération = 96,3%-100,5% @ (19 - 82% HR) et (5620- 120820 µg/m3)	
<b>Sélectivité / Interférences</b>	Vérifier les interférences avec une seconde colonne de différente polarité ou en GC/MS	Vérification des interférences avec la seconde colonne de différente polarité	Vérifier les interférences avec une seconde colonne de différente polarité	non renseigné	non renseigné	La présence d'interférences peut diminuer la capacité. Etude avec 100ppm TCE + 83 ppm dichlorométhane, 70 ppm isopropanol, 71 ppm 2- butanone, 26 ppm butyl acetate, 17 ppm dioxane et 16 ppm amyl acetate : pas d'influence significative. (K=96,8%)  Autres COV avec même temps de rétention. vérifier en GC/MS si nécessaire.	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	non spécifié
<b>Spéciation</b>	oui	oui		oui	oui	oui	oui	oui

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS		DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213- 565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M- 410	Metropol M- 412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA- 013/A16 INSHT MTA/MA- 013/R87	INSHT MTA/MA- 045/A00
Conditions de détermination de VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	Pas de données TCE	CV = 0,5% - 1,6% @[27100 - 543 000 µg/m <sup>3</sup> ] Incertitude élargie = 15% - 16% @[27500 - 543 000 µg/m <sup>3</sup> ] Spike de 3 solutions TCE + prélèvement d'air 200mL/min, 2 h (23°C, 50- 60%HR) n = 6 par solution	CV% = 0,9% - 2,9% @ [6 430 - 322 000 µg/m <sup>3</sup> ]	Répétabilité analytique = 1,42% @ 170 µg dopé sur tube (n = 10)	non renseigné	CV<5,2% @ [80 - 6444 µg] Fidélité globale = ±10% @81 µg (prélèvement de 1 min à 300 ppm atmosphère, selon T et P) Fidélité globale = ±9,9% @644 µg (prélèvement de 4 h à 100 ppm atmosphère, selon T et P) Reproductibilité = - 7,7% à +1,1% [100-300 ppm]	CV= 0,59% - 1,81% @[5880 - 113 290 µg/m <sup>3</sup> ]  <b>U = 13% (k=2), incertitudes- types détaillées</b>	CV < 5 % dans le domaine d'application renvoie à MTA/MA-013/R87
	Limite de détection	non renseigné	non renseigné	non renseignée	9,6 µg sur tube	190 µg/m <sup>3</sup> @ 30 L (analytique) soit 5,8 µg/tube	Analytique = 0,0112 ng Méthode complète = 0,24 µg/tube (20 µg/m <sup>3</sup> )	1,58 µg Déterminé par variation de 10 dopage de 17 µg de TCE (écart-type x 3)	non spécifié
	Limite de quantification	Pas de données TCE	LQ analytique déterminée pour S/N = 10 0,6 µg soit 24 µg/m <sup>3</sup> @ 25L Rq: la méthode donne 40 µg/m <sup>3</sup> Confusion d'unités entre 0,6 ng et 0,6 µg Le 0,6 ng donné correspond à	40 µg/tube TCE (8 ng absolue analytique) soit 4200 µg/m <sup>3</sup> @ 9,6 L	33,4 µg sur tube (LQa)	non renseigné Recalculé LQ = 3 x LD = 17,4 µg	68 µg/m <sup>3</sup> @4h soit 0,816 µg (tubes dopés)	5,27 µg Déterminé par variation de 10 dopage de 17 µg de TCE (écart-type x 10), critères IUPAC	non spécifié

Méthode n° 4 : Actif/DS/GC-FID/MS	DFG Solvent Mixt Meth 1	DGUV Inf213- 565 Meth 2	BGI 505-65E	Metropol M- 410	Metropol M- 412	OSHA 1001	INSHT MTA/MA- 013/A16 INSHT MTA/MA- 013/R87	INSHT MTA/MA- 045/A00
		la quantité injectée dans 1 µL (ce qu'ils appellent LQ absolue)						
<b>Informations complémentaires</b>	Aucune donnée TCE	Confusion dans les unités.		Méthode détaillée	Méthode assez détaillée pour très fortes concentrations	Méthode très bien détaillée et validée		moins détaillée

## Annexe 4.5 : Méthode n°5 – prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Tableau 25 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 –prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Méthode n° 5 : Passif/DS/GC-FID/MS		MDHS 88 ISO 16200-2	Metropol-M413 GESTIS 106-3 (4M-029) Métropol Fiche C V01	OSHA 1001	Radiello / SKC / AT
<b>Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte</b>		gaz	gaz	gaz	gaz
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	passif	passif	passif	passif
	<b>Système de prélèvement</b>	Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-001 Radiello Code 130	Badge GABIE (550 mg charbon actif)	Tube adsorbant Anasorb 747 (500 mg) SKC 575-002	Radiello 530 mg charbon actif code 130 SKC 575-001 (charbon actif) 521AT (365 mg CA, arrêté), 546 AT (150 mg CA), 566AT (150 mg CA), 525AT badges (445 mg charbon actif)
	<b>Débit</b>	6,56 mL/min (Orsa-5, B) 31,1 mL/min (3M 3500/20 B) 14,9 mL/min (SKC 575-001 A) 65 mL/min (Radiello code 130, A) 6,4 mL/min (Assay Technology, C)	37,7 mL/min (1B)	14,24 ± 0,35 mL/min @ 25 °C, 760 mm Hg (CV=2,4 %)	69 mL/min @ 25 °C (Radiello) 13,2 mL/min @ 7 jours 22 °C (SKC 575-001, Charbon actif) 14,6 mL/min @ 24 h 22 °C (SKC 575-001) 2,15 mL/min (546AT) 8,6 mL/min (566AT) 69,4 mL/min (521AT, remplacé par 525AT) 72,9 mL/min (525AT)
	<b>Volume</b>		-	-	
	<b>Durée</b>	30 min - 8 h (générique)	2 - 8 h	4 h (5 min à 10 h)	15min - 30 j
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Désorption 2-10 mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 5 mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 2 mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation	Désorption 2 mL CS <sub>2</sub> , 30 min + agitation
	<b>Technique d'analyse</b>	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID
	<b>Paramètres analytiques</b>	Gaz vecteur 0,7-0,8 mL/min Colonne BP-1 ou BP-10, 50m x 0,22 mm, 0,5-1 µm Four 50-200 °C 5°C/min	colonne semi-polaire injecteur split/splitless	Injection 200 °C 1µL split 15:1 Colonne Stabilwax 60m x 0,32 mm id, 1µm 100 °C isotherme H2 2,5 mL/min	Split 25:1 N2 20 psi Injection 240 °C Colonne 100% PDMS 50 m x 0,2 mm, 0,5 µm four 35 °C 5 min, 90 °C 3 min (5°C/min), 220°C 5 min (10 °C/min)

Tableau 26: Données de validation de la méthode 5 –prélèvement passif sur adsorbant – désorption solvant – GC/FID

Méthode n° 5 : Passif/DS/GC-FID/MS	MDHS 88 ISO 16200-2	Metropol-M413 GESTIS 106-3 (M-029) Métropol Fiche C V01	OSHA 1001	Radiello / SKC / AT
<b>Domaine de validation</b>	1000 - 1000 000 µg/m <sup>3</sup> (générique)	205 000 - 1 229 000 µg/m <sup>3</sup>	76 - 1835 µg/tube Taux de récupération calculé entre LQ et 76 µg	
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>	Pour Radiello, incluse dans le débit d'échantillonnage	non précisé	non précisé	
<b>Taux de récupération</b>	non précisé	100% dans la gamme 37,5 – 225 ppm	94,4% - 100,2% @ [1,23 - 3286 µg] 97,6% LQ (325 µg/m <sup>3</sup> ) 97,3% - 97,7% @ [100 - 200 ppm] dopé + air 95,3% - 96% @ [100 - 200 ppm] dopé + air humide	
<b>Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage</b>	non précisé	Métropol Fiche C V01 Test à 20 °C et 50 % HR, V = 0,2 - 0,6 m/s dans un banc de génération avec recyclage dans le domaine de validation  Niveau d'évaluation conforme au niveau 1B de la norme EN838	Vérification expérimentale @200 ppm (25°C, 70% RH, 0,4 m/s face) en conditions dynamiques sur 10 durées de 5 min à 600 min, triplicats par durée 14,24 ± 0,35 mL/min @ 25 °C, 760 mm Hg (CV=2,4 %)	
<b>Données de stabilité du débit d'échantillonnage</b>	non précisé	non précisé	Compris entre 13,87 et 14,65 mL/min CV (triplicats) = 0,5% - 4,2%	Radiello : U (2σ) = 2,4% SKC 575-001 CV = 5,3 % @ 13,8 mL/min entre 1, 3 et 7 jours
<b>Rétrodiffusion</b>	non précisé	non précisé Les conditions d'essais de rétrodiffusion sont fournies, mais on ne sait pas si le TCE a été étudié	Etude de la rétrodiffusion en prélevant une atmosphère (65% RH, 26C, 651 mmHg) containing 193 ppm PCE + 194 ppm TCE for 60 min (n=6), puis 180 min avec de l'air propre (n = 3) : taux de récupération > 90% donc rétrodiffusion non significative.	Non précisé, mais comparaison des résultats selon différentes durées d'exposition pour Radiello au regard de la moyenne hebdomadaire observée (EPA,2012) : -11% sur 2 semaines par rapport à 1 semaine -19% sur 1mois/1semaine -34% sur 3 mois/1semaine -42% sur 6 mois/1 semaine

Méthode n° 5 : Passif/DS/GC-FID/MS	MDHS 88 ISO 16200-2	Metropol-M413 GESTIS 106-3 (M-029) Métropol Fiche C V01	OSHA 1001	Radiello / SKC / AT
<b>Capacité / Volume de claquage</b>	non précisé	non précisé	Capacité > 10 mg (test à 200 ppm en conditions dynamiques)	80 mg COV
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>	non précisé	Vérifiée en comparaison avec prélèvements actifs CA (4h) entre 13 200 et 436 000 µg/m3 (n=113, INRS nd2141)	r <sup>2</sup> = 0,9993 [19 - 12,874 µg/mL]	Linéarité du débit 5000 - 10 <sup>9</sup> µg/m3 min
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>	Stockage réfrigéré conseillé	stockage réfrigéré 4 °C Les conditions d'essais de conservation sont données, mais pas de données spécifiques au TCE.	KC > 98,4% @ (0-17 jours) réfrigéré KC > 96,8% @ 17 jours T ambiant (100 ppm) KC > 97,4% @ 17 jours T ambiant (200 ppm) Extraits stables > 24 h	AT : 15 jours max
<b>Conditions environnementales</b>	Pas d'effet de la vitesse du vent entre 0,1 et 2,5 m/s. Vitesse d'air minimale de 0,1 m/s requise Effet température = 0,2%-0,4% /K Forte humidité peut affecter la désorption sur supports en charbon actif	Préconisations d'usage : 10-30 °C 25% - 85% HR 0,1 - 1 m/s V > 0,2 m/s Pas de tests sur l'influence de T et HR	Pas d'effet de l'air sec (3% HR) @ 199 ppm 240 min Pas d'effet de faible concentration (10,7 ppm TCE @ 67%HR, 240 min)	Radiello Fonction de correction du débit selon T Débit invariant entre 0,1 - 10 m/s et 15% - 90% HR  AT Effet T ≤ 5% entre 0 et 50 °C 10%-80% HR
<b>Sélectivité / Interférences</b>	COV avec même temps de rétention. Adapter les paramètres chromatographiques.	non précisé	La présence d'interférences peut diminuer la capacité et le débit d'échantillonnage. Etude avec 100ppm TCE + 83 ppm dichlorométhane, 70 ppm isopropanol, 71 ppm 2-butanone, 26 ppm butyl acetate, 17 ppm dioxane et 16 ppm amyl acetate : pas d'influence significative (K=99,7%)  Autres COV avec même temps de rétention. vérifier en GC/MS si nécessaire.	COV avec même temps de rétention. Adapter les paramètres chromatographiques.
<b>Spéciation</b>	oui	oui	oui	

Méthode n° 5 : Passif/DS/GC-FID/MS		MDHS 88 ISO 16200-2	Metropol-M413 GESTIS 106-3 (M-029) Métropol Fiche C V01	OSHA 1001	Radiello / SKC / AT
Conditions de détermination de VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	Requis ≤ 50 % entre 0,1-0,5 LV ou ≤ 30 % entre 0,5 et 2 LV	Biais analytique -1,3% - +0,1% Précision analytique 0,4% - 1,2% Incertitude globale (EN482) = 1,6% - 3,6% (non élargie)	CV=9,1% @ (76-1835 µg) Fidélité globale = ±(17,9% - 24,1%) @ 76 µg (prélèvement de 5 min à 200 ppm atmosphère, selon T et P) Fidélité globale = ±(17,9% - 24,1%) @ 1835 µg (prélèvement de 4 h à 100 ppm atmosphère, selon T et P) Reproductibilité = -6,8% à +7,3% [100-200 ppm]	Uniquement données de stabilité du débit (Radiello et SKC)
	Limite de détection	non précisé	non précisé	0,33 µg (97 µg/m3)	6,1 µg/m3 @ 24 h (SKC 575- 001)
	Limite de quantification	non précisé	non précisé	325 µg/m3 @4 h soit 1,11 µg (tubes dopés)	Radiello: Entre 0,05 et 1 µg/m3 (COV générique) AT: 2 µg TCE @ 8 h
Informations complémentaires		Méthode générique reprenant les débits des fabricants. Le dispositif Assay Technology n'est mentionné que dans ISO16200-2	Peu d'informations. Compléments avec GESTIS 106-3 qui reprend des éléments de l'ancienne fiche M-029 et de publications nd2141 de l'INRS. La fiche Métropol C V01 décrit les conditions de validation expérimentales du débit d'échantillonnage.	Méthode très bien détaillée	Données fabricants

## Annexe 4.6 : Méthode n°6 – prélèvement direct ou sur poche Tedlar – analyse par GC/PID portable

Méthode n° 6 : Tedlar/GC-portable-FID		NIOSH 3701	EPA TO-14A
<b>Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte</b>		gaz	gaz
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	actif	actif
	<b>Système de prélèvement</b>	Poche Tedlar 2L ou 20 L ou autre taille Portable GC/PID AID model 590	Portable GC-PID Photovoac model 10S10 ou 10S50
	<b>Débit</b>	0,02-0,05 L/min	Prise d'échantillon avec une seringue
	<b>Volume</b>	max 80% capacité du sac Tedlar	1 µL
	<b>Durée</b>	Faible compte tenu de la durée de conservation < 4 h	8 h (autonomie max sur batterie) ou plus si alimentation secteur
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Stabilisation GC/PID portable	40 min de stabilisation du PID avant mesure requis Vérification des performances sur site avec un mélange étalon Acquisition sur 15 min
	<b>Technique d'analyse</b>	portable GC/PID	portable GC/PID
	<b>Paramètres analytiques</b>	colonne remplie DC200 1m80 Four isotherme	3% SP-2100 on 100/120 supelcoport (0.66-m x 3.2-mm I.D.) 30 mL/min (colonne 0,66m 3% SP2100) 60 mL/min (0,66m 5% SE-30)



Méthode n° 6 : Tedlar/GC-portable-FID		NIOSH 3701	EPA TO-14A
Données de validation			
Domaine de validation		10 - 1000 ppm soit 54 750 - 5 475 000 µg/m <sup>3</sup>	non précisé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		non précisé	non précisé
Taux de récupération		non précisé	non précisé
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		non précisé	non précisé
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		non précisé	non précisé
Rétrodiffusion		non précisé	non précisé
Capacité / Volume de claquage		non précisé	non précisé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non précisé	Réponse PID (TCE) $\geq 10^8$ uV-sec/ng
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Analyse dans les 4 heures après prélèvement	non précisé
Conditions environnementales		non précisé	non précisé
Sélectivité / Interférences		En présence d'interférences, difficile de modifier les paramètres du GC portable	Coélution possible avec 1,2-dichloroéthylène et tétrachloroéthylène sur colonne 0,66m 3% SP2100
Spéciation		non précisé	non précisé
Conditions de détermination de VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	Precision Sr = 0,078 Accuracy > $\pm 15\%$ @25-100 ppm	non précisé
	Limite de détection	0,25 ng/ injection (0,1 ppm @ 1 mL injecté)	TCE : 0,05 ng pour 1 µL injecté soit 14 ppb (76,7 µg/m <sup>3</sup> )
	Limite de quantification	non précisé	non précisé Recalculé LQ = 0,15 ng @ 1 µL
Informations complémentaires		Compte tenu de la durée de conservation de l'atmosphère prélevée en sac tedlar, la méthode n'est pas adaptée à des durées supérieures à 3-4 h	Nécessite une bouteille d'air zéro

**Annexe 4.7 : Méthode n°7 – prélèvement Actif sur adsorbant – désorption solvant – analyse Head-Space – GC/FID (DFG 04)**

Méthode n° 7 : Actif/DS/Headspace/GC-FID/MS		DFG Solvent Mixt Meth 4
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	passif
	Système de prélèvement	Tube charbon actif SKC 226-36 700/300 mg
	Débit	60 L/h
	Volume	120 L
	Durée	2 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption diméthyl formamide, diméthyl acétamide, alcool benzylique et diméthyl phtalate
	Technique d'analyse	Headspace GC/FID ou GC/MS
	Paramètres analytiques	Colonne DB-5

Aucune donnée de validation ou de caractéristiques spécifique ou applicable au trichloroéthylène.

**Annexe 4.8 : Méthode n°8 – prélèvement Actif online sur piège froid – désorption thermique – analyse bidimensionnelle GC/FID**

<b>Méthode n° 8 : Online Actif/Piège froid/TD/GC<sup>2</sup>-FID<sup>2</sup></b>		<b>LCSQA 2004</b>
<b>Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte</b>		gaz
<b>Prélèvement</b>	<b>Actif / passif</b>	actif
	<b>Système de prélèvement</b>	Piège froid d'un système automatisé TD/GC/FID Carbopack/Carbosieve SIII (100/100 mg) -30°C
	<b>Débit</b>	non précisé
	<b>Volume</b>	0,6 L max
	<b>Durée</b>	non précisé mais < 1 h pour permettre le suivi de concentrations horaires
<b>Analyse</b>	<b>Préparation échantillon</b>	Passage du flux d'air sur une membrane Nafion (traitement de l'humidité) Pièce Carbopack/Carbosieve SIII (100/100 mg) -30 °C Thermodésorption 300 °C 10 min (40°C/s)
	<b>Technique d'analyse</b>	Online TD/bi-dimensionnel GC/FID1+FID2
	<b>Paramètres analytiques</b>	Injection/ligne de transfert 200 °C débit de split 3 mL/min, Helium 45/22 psi Chromatographie bi-dimensionnelle colonne 50m x 0,32mm x 5 µm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl (halogénés très légers) + colonne 50m x 0,25mm x 1 µm CPSIL 5CB Four 45 °C 10 min, 170 °C (7,5°C/min), 200°C 10 min (15°C/min)
<b>Domaine de validation</b>		0,05 - 50 ppb soit 0,16 - 164 ng
<b>Coefficient de désorption / Efficacité de désorption</b>		Pas de variation significatives pour une température de désorption comprise entre 200 et 400 °C
<b>Taux de récupération</b>		Pas d'influence de la membrane Nafion testé en air sec avec/sans membrane et air humide 50% HR avec membrane
<b>Capacité / Volume de claquage</b>		> 1,8 L en mélange (atmosphère 4 ppb de 17 COVs chlorés)
<b>Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)</b>		Vérfiée de 0,05 à 50 ppb (R <sup>2</sup> = 0,9998)
<b>Essais de conservation et de stockage avant analyse</b>		pas de conservation en mode online
<b>Conditions environnementales</b>		Traitement de l'humidité de l'échantillon par membrane Nafion
<b>Sélectivité / Interférences</b>		Coélution possible TCE et iso-octane
<b>Spéciation</b>		oui

<b>Méthode n° 8 : Online Actif/Piège froid/TD/GC<sup>2</sup>-FID<sup>2</sup></b>		<b>LCSQA 2004</b>
<b>Conditions de détermination de VGAI Long terme</b>	<b>Estimation de l'incertitude élargie</b>	Répétabilité du coefficient de réponse FID à partir de 6 bouteilles étalons : CV=9,2% pour TCE
	<b>Limite de détection</b>	0,035 ppb (estimée par 2 méthodes rapport signal/bruit et écart-type analytique de 7 injections). Soit 0,2 µg/m <sup>3</sup> @ 20 °C Soit 0,1 ng
	<b>Limite de quantification</b>	Non précisé Recalculée LQ = 3 x LD = 0,3 ng
<b>Informations complémentaires</b>		Méthode pour 17 COV halogénés dont TCE avec 31 autres COV. La méthode online est adaptée à une mesure en poste fixe (station d'air ambiant), mais moins pour le déploiement de la mesure dans plusieurs environnements intérieurs. Complément analytique issu de Veillerot, Locoge et al. (1998)

## Notes

---



Agence nationale de sécurité sanitaire  
de l'alimentation, de l'environnement et du travail  
14 rue Pierre et Marie Curie  
F94701 Maisons-Alfort cedex  
[www.anses.fr](http://www.anses.fr)  
[@Anses\\_fr](https://twitter.com/Anses_fr)