Université Pierre et Marie Curie, Université Paris-Sud,
École des Mines de Paris
& École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts

DEA Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie

Filière Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives

Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates

Auteur : DARGNAT Cendrine

Directeur de recherche : CHEVREUIL Marc

Laboratoire « Hydrologie et Environnement »
Ecole Pratique des Hautes Etudes
UMR 7619 Sisyphe
Université Pierre et Marie Curie

Septembre 2004

Sommaire

Remerciements **2**
Introduction **3**
Première partie : rapport bibliographique **4**
1. Caractéristiques physico-chimiques 5
2. Relation entre le PVC et les phtalates 7
3. Utilisations des phtalates 9
4. Processus de dégradation 11
5. Modes de répartition dans l'environnement 15
6. Contamination humaine 18
7. Toxicité 21

Deuxième partie : méthodes d'études et d'analyses **25**
1. Types de prélèvements 26
2. Analyses 29
3. Résultats 30

Troisième partie : résultats et interprétation **31**
1. Cycle hydrologique de la Seine 32
2. Ruissellement urbain 33

Conclusion **36**
Bibliographie 37
Annexes 41

Remerciements

Mon stage s'est déroulé au sein du :
Laboratoire « Hydrologie et Environnement »
Ecole Pratique des Hautes Etudes
UMR 7619 SISYPHE
4. place Jussieu
Tour 56 – 46 4 ème étage.
75252 Paris cedex 05.

Je voudrais en premier lieu, remercier M. Marc CHEVREUIL pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.
Je remercie toute l'équipe qui m'a accueillie chaleureusement et en particulier Mmes Marie-Jeanne TEIL et Martine BLANCHARD pour l'encadrement et le soutien qu'elles m'ont apportés tout au long de ce stage ainsi que lors de la rédaction du rapport.
Je tiens également à remercier Mmes Colette CHESTERIKOFF, Annie DESPORTES et Karen TIPHAGNE pour leurs conseils.

Résumé

Les phtalates font partie des substances toxiques persistantes et de par leur utilisation de plus en plus importante ils sont une préoccupation pour la santé et l'environnement.
Les activités humaines les fabriquent, les utilisent et enfin, les rejettent dans l'environnement où ils contaminent les différents compartiments du milieu où ils se trouvent.

Ce mémoire a permis d'analyser la présence, dans les précipitations ainsi que dans l'eau du réseau fluvial de la Seine, de ces phtalates et en particulier le di-n-butyl-phtalate, le butyl-benzyl-phtalate et le di-éthyl-hexyl-phtalate.
Leur évolution est principalement influencée par leurs propriétés physico-chimiques et les conditions météorologiques (température, pluviométrie).
Cette étude permet de mettre en évidence l'origine anthropique des phtalates en particulier dans l'eau de surface.

INTRODUCTION

Les phtalates sont des molécules organiques synthétisées volontairement pour leurs propriétés plastifiantes.

Trois millions de tonnes d'esters de phtalates sont produits par an dans le monde (Hervé-Bazin *et al.,* 2001) et sont présents partout à des niveaux différents dans notre environnement quotidien. Ils sont utilisés comme agent répulsif pour la protection contre les insectes et comme solvants et plastifiants dans l'industrie des matières plastiques (chlorure de polyvinyle - PVC) depuis les années 1930. Compte tenu des grandes quantités utilisées et de leur résistance à la dégradation, leur présence est largement signalée dans l'environnement. Leur dispersion se produit lors de leur fabrication, de leur transport, de leur utilisation dans les industries de transformation ou lors de la dégradation des produits finis. Ils se retrouvent ainsi dans les eaux, les sols, les sédiments et l'atmosphère.

Dans l'air, les phtalates sont à la fois présents dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire. Ils suivent des processus de volatilisation et de redéposition au cours des précipitations, des retombées sèches et des dépôts gazeux. Ces différents phénomènes sont dépendants des conditions climatiques telles que le vent, la température de l'air et des caractéristiques physico-chimiques de chaque composé (pression de vapeur saturante, solubilité dans l'eau…).

L'exposition, souvent difficile à évaluer, en raison de la multiplicité des sources potentielles et des situations, peut se produire par inhalation, contact ou ingestion. La mise en évidence, dans les dix dernières années de propriétés toxiques pour la reproduction ainsi que du caractère cancérogène de certains phtalates (notamment pour le DEHP) sur le Rongeur lors de tests pratiqués pour évaluer le risque pour l'Homme, a provoqué des inquiétudes. Le DEHP a été classé parmi les carcinogènes humains probables (EPA, 2002). Les phtalates figurent actuellement sur la liste des 33 substances dangereuses prioritaires de la Commission Européenne (2000/60/CE) puisqu'ils sont suspectés d'effets toxiques et cancérogènes mais ils ne figurent pourtant pas dans les normes de potabilité européennes ni sur les résultats d'analyse de l'eau de consommation.

De nos jours de nombreuses études tentent de mettre en évidence la présence de phtalates et de les quantifier dans notre environnement.

Cette étude a pour but tout d'abord, de présenter les caractéristiques physicochimiques des phtalates les plus courants, leurs principaux usages, leur toxicité et enfin, la réglementation en vigueur les concernant. Ensuite, une étude des variations de leurs concentrations dans l'eau de la Seine au centre de Paris (5e) ainsi que dans l'eau de pluie en milieux urbain et rural, sous diverses conditions météorologiques et sur une période s'étendant de janvier 1986 à janvier 1987 a été réalisée.

PREMIERE PARTIE

RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE

1. Caractéristiques physico-chimiques

On désigne par phtalates un ensemble de diesters de l'acide ortho-phtalique (figure 1 et 2) associé avec des alcools ayant des radicaux aliphatiques ou aromatiques dont le nombre de carbones varie de 1 à 13, les radicaux substitués étant symétriques ou non (figure 3) :

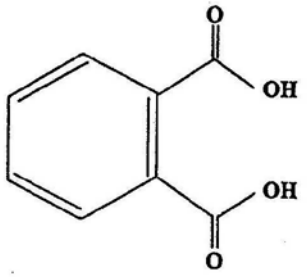


Figure 1. L'acide phtalique

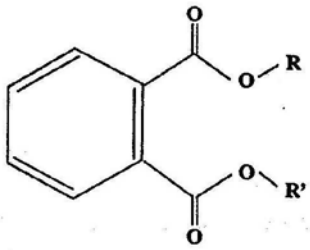
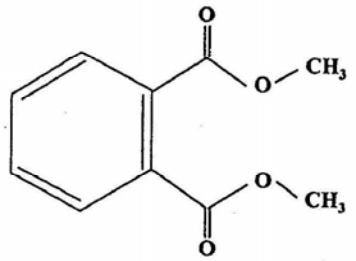
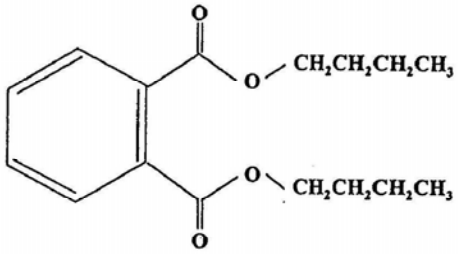


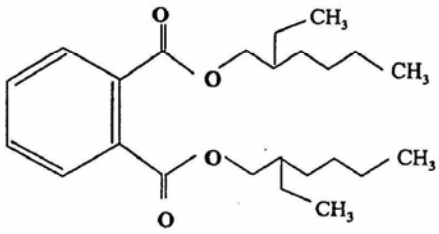
Figure 2. Formule des esters de l'acide phtalique.



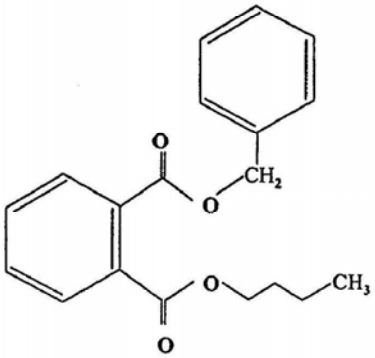
Dimethylphtalate DMP



Dibutylphtalate DBP



Di-ethylexylphtalate DEHP



Butyl benzyl phtalate BBP

Figure 3. Formules développées de quelques phtalates.

L'appellation des différents phtalates est fonction des radicaux substitués (tableau 1).

Dénomination	Abréviation	Nombre de C par chaîne	Masse Moléculaire (g. mol^{-1})	Solubilité dans l'eau (µg.L^{-1}) à 25 °C
Diméthylphtalate	DMP	1	194,2	4.2 10^6
Diéthylphtalate	DEP	2	222,2	11 10^5
Dipropylphtalate	DPP	3	250,3	1 10^5
Di-n-butylphtalate	DnBP	4	278,4	1.1 10^4
Diisobutylphtalate	DIBP	4	278,4	2 10^4
Butylbenzylphtalate	BBP	4,6	312,4	2.7 10^3
Diéthylhexylphtalate	DEHP	8	390,6	3 10^3
Diisononylphtalate Diisodécyle	DINP DIDP	9 10	420,6 446,7	< 1 < 1
Diundécylphtalate	DUP	11	447,7	< 1
Ditridécylphtalate	DTDP	13	530,8	< 1

Tableau 1. Caractéristiques chimiques de quelques phtalates à 25°C (d'après Staples et al., 1997).
En jaune, ce sont les phtalates les plus utilisés dans l'industrie des matières plastiques.

A température ambiante, les phtalates, sont sous forme de liquides visqueux, huileux et transparents ayant une odeur aromatique, dont la solubilité dans l'eau est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes carbonées des radicaux substitués. L'ordre de grandeur de la solubilité des phtalates s'étend de 1 µg jusqu'à quelques g. Ils sont solubles dans les graisses ou dans les alcools lourds (éther, chloroforme, acétone, benzène, esters, huiles végétales) et très peu solubles dans l'eau. Dans les conditions usuelles, les phtalates sont dits semi volatils à l'instar des PCB et des HAP dont les pressions de vapeur saturante sont du même ordre.

Lors de leur combustion ils émettent une fumée âcre.

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DnOP	DEHP	DINP	DIDP
Point d'ébullition	283,7°C à 1 atm.		340°C à 1 atm.			231°C à 0,67 kPa	423,5°C à 1 atm.	> 400°C à 1 atm.
Point de fusion	5,5 °C	- 40 °C	- 35°C	-35 °C	-25 °C	- 50°C	- 44°C à - 50°C	- 45°C
Densité	1,192 à 20 °C	1,118 à 20 °C	1,047 à 20°C	1,111 à 20 °C	0,978 à 20 °C	0,983 à 20°C	0,97 à 20°C	0,966 à 20°C

Tableau 2. Caractéristiques physiques de quelques phtalates (Fiches INRS n°245, 98, 161, 246. Staples, 1997).

Propriétés du DnBP

Ce produit est stable dans les conditions normales d'emploi. A température élevée, sa décomposition peut donner naissance à de l'anhydride phtalique, du 1-butanol, du 1-butène et du monoxyde de carbone.

Propriétés du BBP

La plupart des rejets se font dans l'air. Une fois émis dans l'environnement, il se répartit entre l'atmosphère, le sol, les eaux de surface et les sédiments: il est détecté dans chacun de ces compartiments.

Propriétés du DEHP

Dans les conditions normales d'emploi, c'est un produit stable. Il se décompose à des températures voisines de 200°C en libérant, selon les conditions, des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones et éventuellement de l'anhydride phtalique.

Propriétés du DINP et du DIDP

Le DINP et le DIDP sont des produits stable dans les conditions normales d'utilisation. Ils peuvent cependant réagir avec des produits oxydants.

2. Relation entre le PVC et les phtalates

L'origine naturelle des phtalates, décrite dans certains produits pétroliers bruts, est négligeable (IPCS, OMS, 1992). Les phtalates sont des plastifiants nécessaires pour fabriquer les produits en chlorure de polyvinyle (PVC) souple. Les phtalates sont également utilisés pour la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane. Ils sont aussi utilisés dans les insecticides, les encres, les peintures ou les cosmétiques.

A. Fabrication du PVC

Le PVC est l'une des principales matières plastiques utilisées au monde. Il a la même structure que le polyéthylène si l'on excepte la présence de chlore.

Le PVC est un polymère synthétique composé de chlore (57 % en poids) et d'éthylène (C_2H_4), hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène (43 %) issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : NaCl).

Par réaction du chlore et de l'éthylène, on obtient le dichloréthane, qui par une opération appelée « crackage » va donner du chlorure de vinyle monomère (CVM) et de l'acide chlorhydrique. Le CVM est un gaz extrêmement inflammable.

La fabrication du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère CVM à des catalyseurs ou des dispersants en milieux aqueux ou sec.

La polymérisation s'effectue en circuit fermé suivie d'une opération de dégazage (récupération de CVM) et de séchage du PVC. C'est une réaction chimique, en vase clos, qui additionne entre elles les molécules du gaz monomère CVM pour donner un polymère (macromolécule de poids plus élevé et ayant des caractéristiques différentes). La polymérisation du CVM peut-être réalisée selon 3 procédés, ( ) en % de la production mondiale : - en suspension dans l'eau (82 %). Donne des produits transparents avec une faible absorption d'eau.

- en émulsion dans l'eau (11%). Donne des produits non transparents, faciles à mettre en œuvre et ayant tendance à absorber l'eau.
- en masse (7%). Le PVC est alors exempt d'adjuvant ce qui permet d'obtenir des produits encore plus transparents et brillants.

La résine brute de PVC se présente sous la forme d'une poudre blanche. Elle ne peut être exploitée sans adjonction de certains additifs qui vont aider à la transformation de la

matière plastique en produits finis et leur conférer des caractéristiques particulières en fonction de l'usage souhaité. La part des additifs varie entre 10 et 25 % en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 60 % pour les produits souples.
Ces additifs, qui sont ajoutés (PVC-compoundage), selon les cas, sont des stabilisants, des plastifiants, des charges et agents renforçants, des lubrifiants, des colorants et pigments…

Les stabilisants (1 à 8 %), sont ajoutés à la résine plastifiée ou non, afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (UV).

Les lubrifiants (1 à 5 %) servent à éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation et à modifier les propriétés des mélanges.

Les plastifiants (50 % en moyenne pour les produits souples), se présentent généralement sous forme de liquides plus ou moins fluides et à température d'ébullition élevée. Ils sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis. Un plastifiant ne doit pas être extrait de la masse du polymère par volatilité (perte de souplesse, fragilisation), sa pression de vapeur saturante doit donc être la plus faible possible.

Les principaux plastifiants sont des esters d'acides organiques, essentiellement des phtalates et des adipates. Les phtalates représentent 93 % des plastifiants. Les principaux phtalates utilisés sont le di-éthylhexylphtalate (DEHP), le di-isodécyle phtalate (DIDP) et le phtalate de di-isononyle (DINP). Ces dernières années, l'utilisation du DEHP a diminué, tandis que celles du DIDP et du DINP ont augmenté.

L'utilisation de plastifiants (principalement de phtalates) et de stabilisants dans des quantités assez élevées constitue une caractéristique spécifique de la fabrication du PVC par rapport aux autres types de plastiques.

Les charges (taux d'utilisation variable en fonction de l'application), se présentent sous forme de poudres fines et sont incorporées aux mélanges pour améliorer certaines propriétés, notamment la résistance électrique, aux chocs ou à la chaleur.

Les pigments et colorants (1 à 5%) sont principalement des colorants organiques et des pigments minéraux.

Il faut préciser que la fabrication du CVM et du PVC se fait dans l'industrie chimique alors que la transformation du PVC en produits finis à lieu dans les entreprises de la plasturgie.

B. Transformation du PVC

La transformation du PVC en produit fini qui s'effectue à une température se situant entre 180°C et 200°C fait appel à plusieurs techniques.

L'extrusion : dans un cylindre chauffé, une vis pousse la masse à mouler vers l'avant, la comprime, la ramollit et l'homogénéise. A l'avant du cylindre, une filière confère à la masse plastifiée la forme désirée. Cette technique est utilisée pour les produits comme les profilés, les tuyaux, les plaques et les feuilles.

L'injection : la masse chauffée et ramollie dans le cylindre est poussée dans un moule. Une fois le moule rempli, la pièce est éjectée. Cette technique permet de fabriquer des objets de formes diverses : raccords, pièces électriques…

L'extrusion-soufflage : à la sortie du cylindre, le tube de matière extrudée est pris dans un moule de la forme de la pièce à fabriquer. Puis s'opère une opération de soufflage qui permet d'obtenir la pièce définitive. Ce procédé sert à la fabrication de corps creux comme les bouteilles.

L'enduction : le PVC est appliqué sur un support souple : papier, carton ou tissu. Cette technique permet de fabriquer des revêtements muraux, des revêtements de sols, la bagagerie et la maroquinerie.

Le calandrage : le PVC est chauffé et laminé entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à former une feuille continue. Ce procédé est surtout utilisé pour la fabrication de feuilles et de tissus enduits.

Le thermoformage : la technique consiste à emboutir une feuille chauffée par une forme. Cette technique est utilisée pour fabriquer les gobelets, les feuilles d'emballages, les pièces automobiles ou les piscines.

Le trempage : ce procédé qui consiste à tremper une forme ou un tissu dans la pâte de PVC est utilisé pour la confection de gants.

Le rotomoulage : la pâte de PVC est introduite dans un moule cylindrique qui par rotation va la transformer en application sphérique. C'est la technique utilisée pour fabriquer des ballons.

C. Production

Le PVC est la deuxième matière plastique produite dans le monde (après le polyéthylène): entre 17 et 19 millions de tonnes sont fabriquées chaque année (alors qu'elle n'était que de 3 millions de tonnes en 1965), soit 1/5 de l'ensemble des matières plastiques. Il est produit essentiellement aux Etats-Unis, en Europe occidentale et en Asie.

En Europe occidentale la production a atteint 5,5 millions de tonnes (soit 26 % de la production mondiale).

En 1996 la production de PVC s'est élevée à 1,185 million de tonnes pour la France pour une consommation réelle de 833 000 tonnes (exportations : 757 000 tonnes, importations : 313 000 tonnes).

D. Les principaux domaines d'utilisation

Bâtiments et travaux publics (50 %),
Emballage (30 %),
Secteur électrique (8 %),
Transports dont automobile (6 %),
Biens de consommation et divers (6 %).
17 % des matières plastiques utilisées dans l'emballage sont des PVC.
Sur 100 kg de matières plastiques par automobile, 8 à 9 kg sont des PVC.
Le PVC est le premier des matériaux plastiques utilisés dans le secteur médical en France.

Le PVC est utilisé pour de multiples applications rigides ou souples : canalisations (tubes et raccords), emballages (films et feuilles rigides, bouteilles et flaconnage), profilés (bardages, volets, fenêtres), films et feuilles (similicuir, feuilles d'étanchéité…), revêtements de sol et murs, applications médicales (poches à sang, drains, tuyaux, alèses, gants de soin…), jouets (ballons, poupées…), divers (tuyaux d'arrosage, carte de crédit, bottes et chaussures, vêtements, articles de bureau, équipement automobile, gants de vaisselle ou de jardinage, papeterie…).

3. Utilisations des phtalates

La production mondiale de phtalates s'élève à 3 millions de tonnes par an (Hervé-Bazin *et al.*, 2001) contre 1.8 millions de tonnes en 1975 (Vitali *et al.*, 1997). Les phtalates ne sont jamais liés chimiquement aux composés auxquels ils sont associés, ils sont dispersés dans la masse du produit et sont donc très diffusibles dans le proche environnement. Leur

dispersion a lieu à différents stades comme leur fabrication, leur transport, leur utilisation ou lors de la dégradation des produits finis.
En Europe Occidentale, environ un million de tonnes de phtalates sont produites chaque année, dont approximativement 900 000 tonnes utilisées pour plastifier le PVC.

Voici quelques exemples d'utilisation des phtalates : les cadres pour fenêtres, les ballons, les bouteilles d'eau, les nappes de table, les tuyaux, les rideaux de douche, les tissus imperméables, les colles, les lubrifiants, le matériel à usage médical (poche de sang, drains pour dialyse et perfusion, gants), les similicuirs, etc.….

Les phtalates sont également utilisés pour la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane. Ils sont aussi utilisés dans les insecticides, les encres, les peintures ou les cosmétiques.

Produit	*Consommation européenne approximative (tonnes/an)*
Di-éthylhexyl	400 000-500 000
Di-isononyl	100 000-200 000
Di-isodécyl	100 000-200 000
Butyl-benzyl	20 000-50 000
Di-butyl	20 000-40 000
Di-isobutyl	20 000-40 000
Di-tridécyl	3 000-10 000
Di-éthyl	10 000-20 000 (avec di-méthyl)
Di-méthyl	10 000-20 000(avec di-éthyl)
Di-isohexyl	< 2 000

Tableau 3 : tonnages annuels de phtalates consommés en Europe. (Harris et al., 1997)

Utilisation du DEP

Le DEP est utilisé dans la fabrication des fibres de brosses à dents, des composants automobiles, des outils, des jouets et des emballages alimentaires. Il entre aussi dans la composition de cosmétiques (fards à paupières, laques à cheveux, vernis à ongles, lotions après-rasages).

Utilisation du DEHP

Il est utilisé comme plastifiant pour les matières plastiques et les élastomères, notamment pour la fabrication de jouets, de revêtements muraux et spécialement utilisé pour le matériel médical. Il est aussi utilisé pour les imitations de cuir, les vêtements imperméables, les chaussures ou encore les rideaux de douche. C'est un fluide hydraulique et diélectrique qui est utilisé dans la fabrication des condensateurs.

Utilisation du BBP

Utilisé comme plastifiant principalement dans le PVC pour les revêtements de sol, les mousses de vinyle et les sous-couches de tapis et dans une moindre mesure, dans les plastiques cellulosiques et le polyuréthane.

Utilisation du DnBP

Il est principalement utilisé comme plastifiant de la nitrocellulose, de l'acétate et du PVC, comme lubrifiant des buses de bombes aérosol, comme agent antimoussant, comme

adoucissant de la peau, comme solvant dans les parfums, comme plastifiant dans le vernis à ongles et les faux ongles ou encore dans les aérosols de capillaires. Il est aussi utilisé dans les adhésifs et dans le couchage papier en tant que plastifiant. En Europe de l'Ouest, 49 000 t de DnBP ont été produites en 1994 et 17 000 t au Japon.

Utilisation du DMP

Il est utilisé, notamment, comme solvant et plastifiant pour la fabrication de l'acétate de cellulose et comme agent répulsif pour la protection contre les insectes.

Utilisation du DINP

Il est principalement utilisé comme plastifiant pour le PVC. Dans les usages restants (environ 5 %), il est incorporé dans les encres et les pigments, les adhésifs, les peintures et les laques, les lubrifiants et les produits d'étanchéité.

Utilisation du DIDP

Tout comme les autres phtalates, il est utilisé comme plastifiant, mais aussi comme agent assouplissant dans les encres de l'industrie textile ainsi que dans l'industrie des peintures et vernis.

4. Processus de dégradation

Dégradation abiotique

A. L'hydrolyse

Cette réaction est négligeable dans les solutions à pH neutre mais elle est catalysée par les acides et surtout les bases et également par certains ions ou catalyseurs organiques. L'hydrolyse est d'autant plus difficile que la longueur des chaînes carbonées augmente. En considérant la première étape à pH 7,2, la demi-vie va de 3,2 ans pour le DMP à 2000 ans pour le DEHP. Dans les conditions environnementales, l'hydrolyse n'est pas une voie de dégradation majeure pour les phtalates (Schwarzenbach *et al.,* 1992).

B. La photolyse

En milieu aqueux, la photolyse est une réaction faisant intervenir les rayonnements ultraviolets (λ de 400 à 280 nm). La réaction peut se faire par action directe des rayonnements (absorption) ou bien par l'intermédiaire d'espèces chimiques réactives telles que les ions superoxyde. La demi-vie maximale des phtalates dans ces conditions va de 2,4 à 12 ans pour le DEP jusqu'à 0,12 à 1,5 ans pour le DEHP (Wolfe *et al.,* 1980b).

Au contraire, la photolyse est très importante dans l'atmosphère où le processus indirect par attaque de radicaux libres prédomine. Dans ces conditions, la demi-vie du DMP s'étend de 9,3 à 93 jours et celle du DEHP va de 0,2 à 2 jours. Ces valeurs limites prennent en compte les variations de concentration de radicaux libres (Behnke *et al.,* 1987). Pour ce processus de dégradation, ce sont les molécules ayant les chaînes carbonées les plus longues qui sont le plus photo-oxydées (dans les autres processus de dégradation ce sont les molécules ayant les chaînes carbonées les plus courtes qui sont le plus facilement dégradées).

Biodégradation
A. Micro-organismes

Ejlertson et Svensson (1995) ont démontré que les phtalates pouvaient être dégradés par des micro-organismes aérobies et anaérobies (bactéries et actinomycètes). Quels que soient les organismes concernés, l'hydrolyse est la première étape, elle permet d'obtenir le monoester de phtalate et un alcool libre.

En anaérobiose, le monoester est dégradé en acide phtalique qui finalement suit la voie catabolique du benzoate pour aboutir après rupture du cycle, à l'acétate.

En aérobiose, l'acide phtalique est dégradé en dihydroxyphtalate conduisant au procatéchuate pour finalement aboutir après rupture du cycle, au pyruvate et à l'oxaloacétate si les hydroxyles sont en ortho ou à l'acétyl CoA et au succinate si les hydroxyles sont en méta (Staples *et al.*, 1997). L'ensemble des étapes est indiqué sur la figure 4.

Par tests *in vitro* avec des souches bactériennes aérobies, en considérant la dégradation primaire (disparition du phtalate parent), les composés les plus légers : DMP, DEP, DBP et BBP disparaissent à 90 % en une semaine et en 12 jours, pour les composés à masse moléculaire plus élevée. La dégradation ultime (minéralisation) survient en 28 jours (Scholtz, 1994). Des demi-vies plus longues existent sous conditions d'anaérobiose, ainsi que dans des milieux oligotrophes ou froids.

Dans les eaux de surface (eau de mer ou eau douce), sous conditions aérobies et tout en excluant les basses températures (inférieures à 5°C) et les mauvaises conditions nutritionnelles, les demi-vies en considérant la dégradation primaire, vont de moins d'un jour à 2 semaines sans qu'aucune tendance nette ne soit remarquée en considérant chacun des composés ou la nature de l'eau (Staples *et al.,* 1997). Dans les sols, les demi-vies vont de moins d'une semaine à plusieurs mois toujours pour la dégradation primaire. En considérant la minéralisation complète, les demies-vies sont environ 10 fois plus longues.

Dans les sédiments, sous conditions aérobies partielles, les demi-vies sont de l'ordre de quelques mois. Pour les sols et dans les mêmes conditions, les demi-vies vont de 1 à 75 jours.

De manière générale, les phtalates sont plutôt bien dégradés et ne semblent pas particulièrement persistants dans les différents compartiments de l'environnement, les phtalates les plus lourds comme le DEHP étant moins facilement dégradés que les plus légers. L'activité de biodégradation paraît supérieure à celle de la dégradation abiotique dans les eaux de surface, les sols et les sédiments. Les variations de demi-vie des phtalates sont fonction du composé considéré, mais aussi de la nature des bactéries entrant dans la décomposition ainsi que des conditions du milieu.

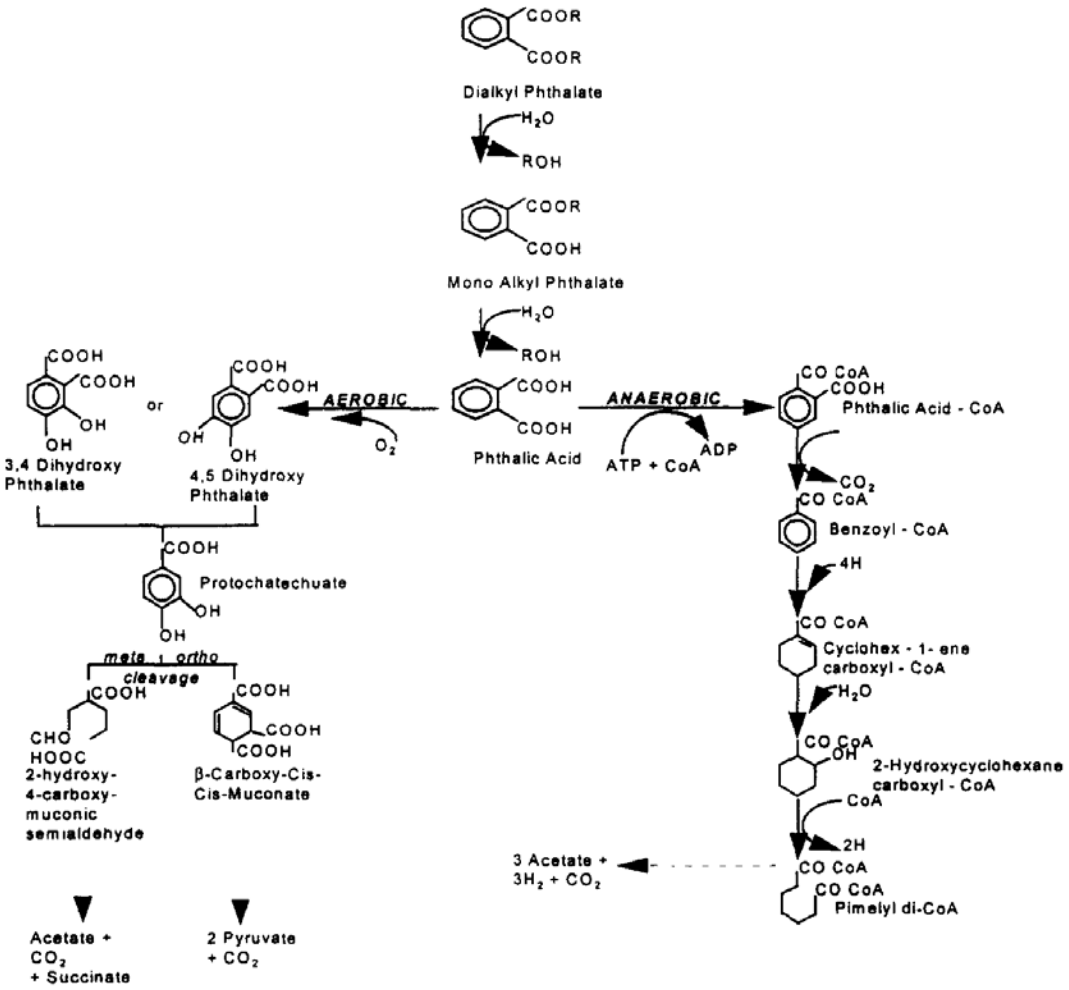


Figure 4. Dégradation des phtalates par les microorganismes (d'après Staples et al., 1997)

B. Eucaryotes

La dégradation directe des phtalates est restreinte. Plusieurs réactions sont nécessaires pour une élimination complète des composés initiaux. La capacité de dégradation des phtalates augmente avec le degré de différenciation des organismes et limite l'importance de la bioaccumulation.

La première étape qui a lieu dans les branchies chez les Poissons et dans la lumière du tube digestif chez les Mammifères est l'hydrolyse conduisant au monoester et à un alcool libre. La suite des transformations a lieu après absorption, essentiellement dans le tissu hépatique et rénal. L'alcool est oxydé en acétate + CO_2 par β-oxydation. Le monoester résultant peut soit être directement éliminé, soit suivre des réactions de phase I. Elle consiste en une oxydation de la chaîne carbonée à différents niveaux possibles, soit par la voie du cytochrome P-450 microsomal (CYP 4A1), par des oxydases mitochondriales (palmitate CoA) ou par les peroxysomes. Ensuite, survient une réaction de phase II consistant en une conjugaison, notamment avec l'acide glucuronique qui représente la phase ultime de la biodégradation (Barron *et al.,* 1995).

L'acide phtalique est un métabolite mineur et contrairement à ce qui survient chez les microorganismes, le cycle phtalique n'est pas oxydé. De plus, il existe des particularités de catabolisme selon les classes zoologiques considérées. Par ailleurs, la variété de métabolites oxydés en phase I est plus importante chez les Mammifères que chez les Poissons.

Dégradation de différents phtalates dans l'environnement

Type de dégradation	Milieu	Durée de 1/2 vie	
Abiotique		7,4 h à 3,1 j	DnBP
Photolyse	eau	144 j	DEHP
Photolyse	air	< 1,9 j	DEP
biodégradation aérobie	sol et les eaux de surface	1 à 4 sem.	DMP
hydrolyse	pH = 7	107 ans	
dégradation	laboratoire (colonne d'eau)	5 j	
photolyse	eau	0,12 à 1,5 ans	
photolyse	eau	2,4 à 12 ans	
photolyse	atmosphère	9,3 à 93 j	
biodégradation anaérobies	eau	42 à 389 j	
hydrolyse chimique	eau	> 100 ans	

Tableau 4 : demi-vies de différents phtalates

Le BBP

Il est éliminé de l'atmosphère par photo-oxydation et par la pluie, avec une demi-vie de quelques heures à quelques jours.

En aérobiose, il ne persiste ni dans l'eau, ni dans les sédiments ou les sols, sa demi-vie étant de quelques jours.

En anaérobiose, il est plus persistant, avec une demi-vie de quelques mois. Les Vertébrés et les Invertébrés le métabolisent facilement.

Le DEHP

La biodégradation (rupture des cycles) dans les sédiments est plus rapide en conditions aérobies qu'en conditions anaérobies : 13,8 % et 9,9 % de dégradation après 28 jours en laboratoire (Johnson *et al.,* 1984).

Le DnBP

La persistance du DnBP dans les eaux de surface est relativement faible et sa demi-vie dans ce compartiment de l'environnement n'est que de 1 à 14 jours. Il est rapidement biodégradé en aérobiose et beaucoup plus lentement en anaérobiose (Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, 1993).

Dans le sol, le phtalate de dibutyle peut persister plus longtemps, en effet sa demi-vie est de 2 à 23 jours et elle peut atteindre 26 semaines (Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, 1993).

Processus de dégradation du DnBP par ordre d'importance (Wolfe *et al.*, 1980)

Biodégradation	31,8 %
Volatilisation	6,2 %
Hydrolyse	3,3 %
Photolyse	1,2 %

Dans les boues anaérobies, la dégradation du DnBP entraîne la formation de phtalate de monobutyle et d'acide phtalique, suivie par la rupture des cycles et la minéralisation (Shelton *et al.*, 1984). La demi-vie du DnBP dans les boues non diluées est d'environ 3 jours.

5. Modes de répartition dans l'environnement *(Annexe 1)*

Les principales voies d'apport des phtalates dans notre environnement sont les émissions dans l'air et les pertes par lessivage à partir de certaines applications. Parmi les sources de rejet dans l'air, notons les émissions au cours de la fabrication et de l'utilisation de phtalates et celles qui sont dues à la combustion incomplète des matières plastiques (températures de destruction des chaînes moléculaires de 231 °C pour le DEHP à plus de 400 °C pour le DIDP et le DINP).

Boues de STEP (Annexe 2)

Les phtalates à chaîne longue ont une faible biodégradabilité dans des conditions normales de traitement des eaux usées et ne sont que partiellement dégradés dans les installations courantes de traitements des lixiviats et des eaux usées, dans lesquelles ils s'accumulent sur des solides en suspension.

Au Danemark, il a été observé que les concentrations de certains phtalates peuvent dépasser les valeurs limites nationales fixées pour l'utilisation des boues d'épuration dans l'agriculture (Livre vert, Problèmes environnementaux du PVC, 2000).

Les pertes de phtalates peuvent également contribuer aux émissions gazeuses des décharges.

Sédiments (Annexe 3)

Bien que biodégradables, les phtalates ont tendance, du fait de leur caractère hydrophobe, à passer dans les sédiments où ils peuvent persister plus longtemps (Livre vert, Problèmes environnementaux du PVC, 2000).

A. Coefficient de partage octanol/eau

Les différents coefficients de partage des phtalates contrôlent leur évolution dans l'environnement.

Le passage des phtalates présents dans l'eau vers les sols et les sédiments est fonction du degré d'hydrophobicité (dans le tableau 4 l'hydrophobicité est représentée par le coefficient de partage octanol/eau ou Kow souvent noté ainsi dans les publications). Ainsi, les phtalates les plus lourds (DEHP) sont plus hydrophobes.

B. Coefficient de partage envers le carbone organique

Les phtalates ont une grande affinité pour les matières organiques en relation avec leurs valeurs de coefficient de partage envers le carbone organique (Koc). Ce coefficient correspond au rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre.

C. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante a une influence sur la répartition entre les phases gazeuses et aérosols (partie adsorbée sur les particules). L'adsorption dépend de la nature des particules et de la température (Strachan et Eisenrich, 1988). On trouve ainsi en phase gazeuse les composés substitués par les chaînes les plus courtes (moins de 6 carbones), les composés ayant des chaînes plus longues étant le plus souvent adsorbés.

La liaison des phtalates aux particules (matières en suspension, sols, sédiments et aérosols) augmente avec le K_{ow} et diminue en fonction de la pression de vapeur saturante.

D. Constante de la loi de Henry

La constante de la loi de Henry (***H***) qui est égale au rapport entre la pression partielle (atm) et la solubilité dans l'eau (mol/m^3), conditionne la répartition à l'équilibre entre les phases gazeuse et dissoute. D'après le tableau 4, on voit que les valeurs vont de $1.22*10^{-7}$ pour le DMP jusqu'à $1.7*10^{-5}$ pour le DEHP. Cela signifie que le transfert du DEHP depuis la phase gazeuse vers la phase aqueuse sera plus faible que celui du DMP.

$$H(atm*m^3*mol^{-1}) = \frac{\text{pression partielle (atm)}}{\text{solubilité dans l'eau (mol/m}^3\text{)}}$$

La pression de vapeur et la constante de la loi de Henry diminuent avec les basses températures. Le passage par solubilisation des composés de la phase gazeuse (air ambiant) vers les aérosols liquides (nuages) et les gouttes de pluie est ainsi facilité. Le lessivage (passage des composés par solubilisation dans la pluie ou la neige) est alors plus efficace (Thuren et Larsson, 1990).

Abréviation	Log Koctanol/eau	Koc	Pression vapeur saturante (mm Hg)	Constante de Henry Atm.m^3.mol^{-1}
DMP	1.6	100	$2\ 10^{-3}$	$1,22\ 10^{-7}$
DEP	2.28	1000	$1\ 10^{-3}$	$2,66\ 10^{-7}$
DPP			$1.04\ 10^{-3}$	$3,05\ 10^{-7}$
DnBP	4.45	10 000	$2.7\ 10^{-5}$	$8,83\ 10^{-7}$
DIBP	4.46		$5.8\ 10^{-4}$	$1.83\ 10^{-7}$
BBP	4.59	13 000	$5\ 10^{-6}$	$7,61\ 10^{-7}$
DnOP	8,06		$1\ 10^{-7}$	$1,03\ 10^{-4}$

DEHP	7.50	400 000	$1\ 10^{-7}$	$1{,}71\ 10^{-5}$
DINP DIDP	9.4	286 000	$<5\ 10^{-7}$ $<5\ 10^{-7}$	
DUP	11.5		$<5\ 10^{-7}$	
DTDP	13.4	$1{,}2\ 10^{6}$	$<5\ 10^{-7}$	

Tableau 5. Caractéristiques physiques des phtalates (d'après Staples et al. 1997)

E. Lessivage atmosphérique

Les émissions de micropolluants organiques dans l'air ambiant en phase particulaire et en phase vapeur peuvent être captées et solubilisées par les microgouttelettes constituant les masses nuageuses (phénomène de « cloud scavenging » ou entraînement nuageux). Il est suivi du « rain out » qui consiste en une condensation des gouttelettes d'eau de l'aérosol autour des particules servant de *nuclei*. Enfin le « washout » se produit lorsque les gouttes qui ont atteint un poids suffisant tombent par gravimétrie en entraînant avec elles de nouvelles particules qui viennent s'adsorber à leur surface (Gill et Graedel, 1983 ; Chate *et al.*, 2003) L'intensité du lessivage atmosphérique peut être évaluée à partir du coefficient de lessivage atmosphérique total expérimental ***W*** (sans dimension) qui est défini par le rapport des concentrations suivantes :

$$W = \frac{\text{concentration dans la pluie (phase soluble + phase particulaire) ng.m}^{-3}}{\text{concentration dans l'air (phase gazeuse + phase particulaire) ng.m}^{-3}}$$

Ce coefficient de lessivage total est un méta paramètre qui ne permet pas d'évaluer l'importance respective de la dissolution des composés à l'état gazeux et de la capture des aérosols particulaires dans les gouttes d'eau. En l'absence de données sur la répartition des composés dans l'eau de pluie, il permet d'une part de hiérarchiser l'importance du transfert entre l'air et la pluie suivant les molécules et d'autre part, de mettre en relation l'importance du lessivage avec des paramètres environnementaux (température, concentration en aérosols particulaires, etc…)

F. Comportement des phtalates dans différents compartiments de l'environnement (Annexe 3, 4, 5)

Le DEHP

Le DEHP a fortement tendance à passer de l'eau vers les sédiments (Wolfe *et al.,* 1980), même si une certaine proportion de la substance peut être désorbée des sédiments par la suite et repasser dans l'eau (Atwater *et al.*, 1990).

Le DEHP a aussi fortement tendance à s'adsorber sur les sols ; son évaporation et sa lixiviation devraient être limitées vers les eaux souterraines (Howard, 1989). Le DEHP peut former des complexes solubles dans l'eau avec des acides fulviques qu'on trouve couramment dans l'eau douce et les sols. Cette réaction peut accroître sa mobilisation et sa réactivité dans le sol ainsi que sa solubilité dans l'eau (Kohli *et al.*, 1989). Dans le sol, le DEHP est biodégradé en phtalate de mono(2-éthylhexyl) et en acide phtalique ; ces substances sont ensuite soit minéralisées, soit transformées en résidus fixés au sol (Schmitzer et al., 1980).

Le DnBP

Au Canada, on a décelé la présence de DnBP dans l'air, dans les eaux de surface et souterraines, dans les sédiments, les boues de STEP et les eaux usées ainsi que chez les organismes vivants.

Le dosage du DnBP présent dans l'atmosphère s'effectue en phase vapeur ou particulaire. On pense que pour une part non négligeable, le DnBP est évacué de l'atmosphère par les précipitations ou par dépôt sec.

Dans les eaux de surface, la majeure partie du DnBP (> 75 %) est présente dans la phase liquide plutôt que dans les solides en suspension.

Le composé ne peut pas *a priori*, s'évaporer du sol de manière notable en raison de sa faible pression de vapeur saturante et du fait qu'il est relativement bien adsorbé sur les particules du sol.

Toutes ces données sont à manier avec précaution car pour les manipulations anciennes on ne connaît pas les dispositions prises pour éviter la contamination des échantillons prélevés dans l'environnement.

6. Contamination humaine

De manière générale, on considère que la forme biodisponible des polluants organiques est représentée par la phase dissoute vraie (Di Toro, 1991). L'absorption des phtalates par le tube digestif est bien démontrée dans le cas de l'eau de boisson (embouteillée ou non) ou dans celui des aliments pour lesquels interviennent à la fois, le niveau trophique des éléments constitutifs d'origine végétale ou animale, ainsi que les emballages et les ustensiles de cuisine (Blanchard *et al.*, 2003).

Les risques sanitaires liés aux phtalates sont en cours d'évaluation, mais néanmoins, selon le CSTEE (Comité Scientifique Européen sur la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement), plusieurs types de phtalates auraient des effets néfastes possibles sur le foie et les reins (DINP) et sur les testicules (DEHP). De manière générale, la toxicité aiguë des phtalates est particulièrement faible, mais ils peuvent induire d'autres effets sur le long terme.

A. Bioaccumulation

La bioaccumulation désigne l'accumulation d'une substance dans les tissus vivants à partir de toutes les formes d'exposition (respiration, alimentation, contact). Elle seule est mesurée dans les conditions du terrain tandis que la bioconcentration est obtenue dans des conditions expérimentales qui permettent d'exclure la bioamplification résultant de l'ingestion d'organismes déjà contaminés.

La bioconcentration est limitée par la biodégradation et théoriquement, elle doit diminuer au fur et à mesure que l'on s'élève dans le degré de différenciation des organismes. Les différents facteurs de bioconcentration (Kb) mesurés ($L.kg^{-1}$ de poids frais) suivent cette tendance dans leur globalité. Ils sont présentés pour 3 phtalates dans plusieurs classes d'organismes aquatiques (tableau 6). Des variations peuvent provenir des conditions expérimentales (température ambiante, nourriture *ad libitum* ou non, exposition statique ou à flux constant, etc….). Il faut également tenir compte de la teneur des organismes en lipides qui majore la concentration de ces composés hydrophobes. Par ailleurs, considérant les différents phtalates, les capacités de bioconcentration augmentent d'un facteur 1000 avec l'accroissement du nombre de leurs carbones (Staples *et al* ., 1997).

	Concentration dans l'eau ($\mu g.L^{-1}$)	$Kb = \frac{\text{concentration organisme } (\mu g.kg^{-1})}{\text{concentration dans l'eau } (\mu g.L^{-1})}$		
		Insecte (larve)	Mollusque	Poisson
DEHP	0,3	*Chironomus* - 264		
	19		*Physa* - 315	
	30			*Salmonidé* – 1,6
	0,1			*Cyprinidé* - 1
DnBP	0,15	*Chironomus* – 0,7		
	50			*Centrarchidé* – 172
	25			*Cyprinidé* – 3,6
BBP	1,4		*Physa* - 100	
	9,7			*Centrarchidé* - 663

Tableau 6. Bioaccumulation des phtalates dans les organismes aquatiques.

B. Effets perturbateurs endocriniens

Les phtalates sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens comme certains pesticides, détergents ou plastifiants pouvant à ce titre entraîner des troubles de la reproduction, de l'immunité et du développement (Lund, 2000). Les perturbateurs endocriniens ont pour caractéristiques d'avoir des effets semblables à ceux du 17β-oestradiol, mais aussi des effets anti-oestrogénes ou bien des effets anti-androgènes (Jobling *et al., 1995 ;* Moore, 2000). Il existe cependant des différences d'effets tant sur le plan de la fertilité que sur celui du développement selon le phtalate étudié.

C. Effets cancérigènes

L'étude comparée des métabolismes de l'Homme et des Rongeurs a montré que les effets constatés chez ces derniers n'étaient pas transposables à l'Homme, qui ne développe pas de peroxysomes dont on sait qu'ils sont responsables chez le rat de la cancérisation.
Le 22/02/2000, l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC), membre de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), principale autorité mondiale sur le cancer, a reconnu cette différence de comportement entre les Rongeurs et l'Homme, et a déclaré le DEHP comme non classable parmi les substances cancérogènes pour l'Homme.
De même, le DINP n'est pas considéré comme cancérogène potentiel pour l'Homme car les effets observés sur l'animal ne sont pas extrapolables à l'Homme.

D. Exposition

Les phtalates peuvent partiellement migrer ou être libérés du polymère vers d'autres milieux par contact (aliments), extraction (lavage de dallages en PVC) ou pertes à chaud (calandrage). Les principales voies d'exposition sont l'inhalation, l'ingestion et le contact.

L'ingestion

En dehors des milieux professionnels en contact avec ces produits, la plus forte source d'exposition provient de l'ingestion d'aliments susceptibles d'avoir adsorbé ou absorbé ces composés à partir des matériaux d'emballages ou lors de leur manipulation. En raison de leur solubilité dans les graisses, les phtalates ont tendance à se concentrer dans le beurre, la margarine ou le fromage. Peakall (1975) a estimé que les articles contenant des matières plastifiées par les phtalates perdaient environ 1 % par année de leur teneur en phtalate lorsqu'ils étaient en contact avec des liquides et 0.1 % par année de celle-ci quand ils étaient en contact avec l'air.

L'ingestion de phtalates se fait principalement par les aliments. La contamination au niveau alimentaire à lieu principalement lors de la migration depuis les emballages. Pour le DnBP, des analyses ont été effectuées au cours de deux campagnes menées par l'IPCS et Health Canada. L'ingestion *via* la contamination alimentaire est ainsi estimée à 7 $\mu g.kg^{-1}$ de poids corporel.j^{-1} par l'IPCS et à 1,9 $\mu g.kg^{-1}$ de poids corporel.j^{-1} par Health Canada (Moore, 2002). Pour le BBP, l'ingestion est estimée à 2 $\mu g.kg^{-1}$ de poids corporel.j^{-1}, pour les enfants ces valeurs seraient 3 fois plus importantes (Moore, 2002).

L'inhalation

En raison de leur très faible pression de vapeur saturante, les phtalates ne présentent pas de risque immédiat pour la santé par inhalation, dans les conditions usuelles. Cependant, des aérosols à forte teneur peuvent être émis au voisinage des postes de travail où les phtalates se trouvent utilisés à chaud et sous pression. Ceci survient fréquemment lors de leur mise en œuvre industrielle (fabrication de films, d'articles finis), et représente généralement la source majeure de l'exposition professionnelle. Cette dernière peut atteindre de 1 à 10 $mg.m^{-3}$ sur 8 heures pour les postes les plus exposés. Lors de la fabrication, l'exposition est moindre car la plupart des étapes ont lieu en circuit fermé.

Le consommateur est exposé par inhalation mais à de faibles concentrations. En effet, Rudel *et al.* (2003), a trouvé dans l'air ambiant des habitations, des concentrations totales gazeuses allant de 77 $ng.m^{-3}$ pour le DEHP, à 220 $ng.m^{-3}$ pour le DnBP et 590 $ng.m^{-3}$ pour le DEP.

Contact

Le contact cutané avec les phtalates purs peut se produire pour les ouvriers exposés à la fabrication. L'exposition des consommateurs n'est notable que si les concentrations des phtalates dans les articles manipulés sont élevées et si les temps de contact sont prolongés. Il faut aussi tenir compte de l'exposition lors de certains procédés médicaux (transfusion de dérivés sanguins, hémodialyse….).

auteur	type de prélèvement	composé étudié	concentration
Khaliq M.A., Alam M.S., Srivastava S.P. (1992), "Implications of physico-chemical factors on the migration of phthlate esters from tubing commonly used for oral/nasal feeding". Bull. Env. Cont. Tox., 48: 572 - 578.	tube servant aux intubations orales et nasales	DnBP	54 mg/g

Tableau 7. Concentrations du DnBP dans du matériel médical

De nombreuses études ont été réalisées concernant la concentration de DEHP transmise au patient lors d'une dialyse (4 heures) et les résultats obtenus varient beaucoup.

Lors d'une étude, Faouzi *et al.* (1999) a déterminé que la quantité de DEHP retenu par le patient pendant une dialyse de 4 heures, varie de 3,6 à 59,6 mg. De même, Kambia *et al.* (2001), a trouvé une valeur variant de 12,5 mg à 42,72 mg toujours pour le DEHP. Gibson *et al.* (1976) a trouvé une valeur variant de 9 à 150 mg par dialyse, Pollack *et al.* (1985) a estimé que le patient recevait entre 23,8 mg et 360 mg de DEHP.

De manière générale, la contamination par voie percutanée est plus lente.

Cas du DnBP

Les principales voies d'exposition au DnBP, pour la population sont, par ordre d'importance, l'alimentation, l'air intérieur des habitations et l'eau de boisson.

Alimentation	7 µg/kg p.c./j
Air intérieur des habitations	0,12 µg/kg p.c./j
Eau de boisson	< 0,02 µg/kg p.c./j
Air ambiant	0,26 - 0,36 ng/kg p.c./j
Total	7,12 µg/kg p.c./j

Tableau 8. Mise en évidence des principales voies d'exposition au DnBP.

7. Toxicité

Les phtalates sont des produits chimiques fabriqués en quantités importantes. En raison de leurs risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement, cinq d'entre eux ont été placés sur les trois premières listes prioritaires pour l'évaluation des risques conformément au règlement 793/93 concernant les substances existantes. Les évaluations des risques liés à ces cinq substances sont réalisées par des Etats membres « rapporteurs » (les 5 phtalates étudiés sont le DEHP, pour lequel le rapporteur est la Suède ; le DINP pour lequel le rapporteur est la France ; le DIDP pour lequel le rapporteur est la France ; le DBP pour lequel le rapporteur est les Pays-Bas ; le BBP pour lequel le rapporteur est la Norvège).

A. Doses toxiques

Les seuils de tolérance sont fonction de l'espèce étudiée, du mode d'administration et du composé considéré. La toxicité aiguë peut s'exprimer de manière classique par les doses létales (DL). Mais cette valeur n'étant pas assez représentative de la réalité, des expériences ont été effectuées dans des circonstances se rapprochant des conditions réelles ce qui a permis de déterminer des doses seuils.

DMP	par voie intrapéritonéale, pour les Rongeurs	1,4 g.kg-1
DnBP		3,6 g.kg-1
DEHP		14 g.kg-1
DIDP	par voie orale, pour les Rongeurs	>60 g.kg-1
	par voie cutanée, pour les Rongeurs	> 9,7 g.kg-1
DnBP	par voie orale, chez le rat	8 - 20 g.kg-1 m.c.

	par voie orale, chez la souris	5 - 16 g.kg-1m.c.	
	par voie cutanée, chez le lapin	> 4 g.kg-1 m.c.	
DEHP	par voie orale, chez la souris et le rat	> 25 000 ng.kg m.c.	Woodward, 1988
	par voie orale, chez le lapin	33 900 ng.kg-1 m.c.	Shaffer et al., 1945
	par voie orale, chez le cobaye	26 000 ng.kg-1 m.c.	Krauskopf, 1973

Tableau 9. Valeurs de DL50 pour différents phtalates

Les plus fortes concentrations sans effet ont été définies comme la « no observed effect concentration » (NOEC) aux Pays-Bas (Verhaar, 1994) et la « predicted no effect concentration » (PNEC) aux Etats-Unis (USEPA, 1995).

		PNEC	
DMP	dans les eaux de surface, pour les organismes aquatiques	4780 $\mu g.L^{-1}$	Staples *et al.*, 2000
BBP		60 $\mu g.L^{-1}$	
DEHP	sédiments	100 $mg.kg^{-1}$p.s.	

Tableau 10. Valeurs de PNEC pour différents phtalates.

La « Lowest Adverse Effect Level » (LOAEL) et la « lowest published toxic dose » (TDL_0) représentent, quant à elles, les plus basses concentrations produisant un effet nocif.

		TDLo
DMP	reproduction des Rongeurs, par injection intrapéritonéale	338 $mg.kg^{-1}$
DnBP		1017 $mg.kg^{-1}$
DEHP		10 $g.kg^{-1}$

Tableau 11. Valeurs de TDLo pour différents phtalates

B. Toxicité aiguë de certains phtalates

DEHP

La toxicité du DEHP est faible. Expérimentalement, l'ingestion de 5 g (75 mg/kg) ou de 10 g (150 mg/kg) par des volontaires n'a entraîné que des troubles digestifs mineurs (nausées, diarrhées et douleurs abdominales).

DnBP

Le DnBP a une action irritante modérée sur la peau et les muqueuses. Du fait de sa faible volatilité, on a dénombré très peu d'intoxications professionnelles.

DINP

Les données disponibles chez l'animal montrent que le DINP présente une toxicité aiguë faible quelle que soit la voie d'exposition ainsi qu'une absence de potentiel irritant (pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires). L'exposition répétée par voie orale entraîne chez les Rongeurs des effets hépatiques et rénaux non confirmés chez le primate.

Il n'existe aucune donnée concernant les effets du DINP lors d'expositions professionnelles. Les seuls éléments dont on dispose indiquent qu'il n'est pas irritant ou allergisant. En effet, aucune irritation n'a été déclenchée lors d'un essai pratiqué avec la substance non diluée sur quinze volontaires humains et aucune réaction n'a été observée dans un essai de sensibilisation (Repeated Insult Patch Test) réalisé sur des volontaires humains.

DIDP

Le DIDP administré par voie orale est rapidement mais incomplètement absorbé. L'absorption dermique est faible, par inhalation une absorption sous forme d'aérosols n'est pas exclue. Le DIDP et ses métabolites sont rapidement excrétés *via* les urines et les fèces sans accumulation dans les tissus.
Chez l'animal, le DIDP présente une faible toxicité aigue quelle que soit la voie d'exposition (orale, dermique ou inhalatoire) et une absence de potentiel irritant et sensibilisant cutané. L'organe cible identifié après exposition répétée par voie orale est le foie.

Des « Patch Tests » réalisés chez des volontaires humains n'ont pas entraîné de réactions de sensibilisation. Aucune anomalie significative n'a été notée au cours du suivi de travailleurs de l'industrie du PVC, exposés entre autre au DIDP.

C. Seuils de tolérance

Certains pays ont adopté, pour certains phtalates, des valeurs limites d'exposition professionnelle.

Le Royaume-Uni a fixé une valeur limite à 5 $mg.m^{-3}$ (moyenne pondérée sur 8 heures) pour le DINP et le DIDP, les autres phtalates étant toujours en cours d'évaluation. La Suède en a fixé deux, l'une à 3 $mg.m^{-3}$ (moyenne sur 8 heures), et l'autre, à 5 $mg.m^{-3}$ (valeur à court terme) pour des phtalates tels que le DINP ou aucune limite n'avait été établie.

L'ACGIH (American Conference of Governemental Industrial Hygienists) a fixé une valeur limite pour le DnBP et le DEHP à 5 $mg.m^{-3}$ (pour une moyenne de 8 heures par jour et sur une semaine de 40 heures).

Une récente étude Suédoise sur le DEHP, s'inscrivant dans le cadre de travaux communautaires, confirme l'idée selon laquelle l'exposition de l'homme à ce phtalate peut altérer la fertilité. Le DEHP a ainsi été classé dans la 2ème catégorie des substances toxiques pour la reproduction.

L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a édicté une recommandation dans les eaux potables à 8 $\mu g.L^{-1}$ pour le DEHP, qui est le plus rencontré dans les eaux.

L'USEPA (United States Environmental Protection Agency) et l'AWWA (American Water Works Association) ont édicté une norme à 6 $\mu g.L^{-1}$ pour ce même composé.

Au Canada, une norme est prévue pour les phtalates dans les eaux de surface.

A ce jour, sept états membres (Autriche, Danemark, Espagne, Grèce, Finlande, Italie, Suède) ainsi que la Norvège, ont notifié des réglementations nationales interdisant l'emploi des phtalates dans la fabrication d'articles en PVC.

Les industries recherchent des moyens pour remplacer le DEHP par d'autres phtalates de plus hauts poids moléculaires (donc moins solubles, tels que le DINP ou le DIDP) ou par d'autres plastifiants appartenant à des familles chimiques différentes (comme les citrates).
D'autres plastifiants sont envisagés pour être utilisés dans le PVC, notamment l'adipate de di-éthylhexyl (emballages en contact avec certains aliments), les phosphates d'alkyl-aryle (ignifugeants dans les câbles), les trimellitates de trialkyle (câbles fonctionnant à chaud) ou des polyesters polymérisés (pour leur durabilité élevée).

Trois états membres du Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement (CSTEE) ont commencé à élaborer des stratégies de gestion des risques ayant pour objectif global de réduire l'utilisation des phtalates. La Suède, a présenté un projet de loi sur les objectifs du pays en matière de qualité de l'environnement, visant à réduire l'utilisation du DEHP. Le Danemark, a adopté un plan d'action visant à réduire l'utilisation de phtalates de 50 % au cours des 10 prochaines années. La durabilité du PVC souple a également été évaluée par l'Agence Fédérale de l'Environnement d'Allemagne, qui recommande l'abandon du PVC souple dans les applications pour lesquelles il existe des alternatives plus sûres, en raison de la libération permanente de plastifiants, en particulier de phtalates dans l'environnement.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES D'ÉTUDE ET D'ANALYSE

Nos prélèvements ont été effectués à Paris, en milieu urbain ainsi qu'en milieu rural (Boissise et la Ferté sous Jouarre, en Seine et Marne) de janvier 1986 à janvier 1987. Nous avons travaillé sur trois types de prélèvements :

- l'eau de la Seine, prélevée au niveau de l'Université à Jussieu
- les retombées atmosphériques totales (dépôts de temps sec et de temps humide) prélevées sur le toit de l'Université à Jussieu mais aussi à Boissise ainsi qu'à la Ferté-sous-Jouarre,

pour nous permettre d'analyser les concentrations dans l'eau du réseau fluvial et les pluies ainsi que l'influence du milieu rural ou urbain.
Nous avons travaillé sur 3 phtalates à chaque fois : le di-n-butylphtalate (DnBP), le butylbenzylphtalate (BBP), le di-éthylhexylphtalate (DEHP) ; ainsi que sur un insecticide, le lindane (γHCH) qui est un polluant ponctuel saisonnier (d'avril à mai) ; et des PCB (les dosages de PCB sont donnés sous la forme de 3 mélanges indrustriels AROCLOR 1242 (42 % de Cl en masse de X composés), AROCLOR 1254 (X' composés) et AROCLOR 1268(X" composés). Nous avons travaillé sur la concentration en PCB totaux en équivalent AROCLOR (42+54+68).

1. Types de prélèvement

A. Eau de la Seine, Paris

Le prélèvement a été effectué à Jussieu, au centre de Paris, sur une période s'étendant de janvier 1986 à Janvier 1987.
Ils ont été effectués de manière hebdomadaire mais certains ont été effectués tous les deux jours lors des variations importantes du niveau de la Seine.

Le prélèvement

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des flacons en verre, bouchés par un bouchon vissant comportant un joint en téflon ou en autre matière recouverte d'une feuille d'aluminium. Le volume est de 500 mL pour la réalisation d'un dosage ; toutefois, il est préférable de disposer d'un volume de 1 ou 2 L pour la réalisation d'une double détermination phase aqueuse - phase particulaire. Les échantillons ont été traités dès que possible, sinon conservés à 4°C dans un délai n'excédant pas 48 h, afin de réduire les pertes par adsorption sur les parois du flacon.

En effet, Pepe et Byrne (1980) ont démontré que les pertes d'hexachlorobiphényles en solution dans l'eau distillée à 20°C étaient respectivement, suivant le verre ou le plastique utilisés, de 30 et 65% après 48 h et même de 70 et 91% après 144 h. Ainsi, il est recommandé lors de prélèvements pour analyse d'eau brute, d'ajouter un volume de solvant identique à celui de la première extraction.

L'extraction (eau)

Les extraits ont été réalisés sur 500 mL d'eau brute. Pour la détermination des polluants dans la phase aqueuse et dans la phase particulaire, 500 mL d'eau débarrassée des particules solides ont été obtenus par centrifugation à 6000 g pendant 15 min. Selon Witkowsxi *et al.* (1988) une centrifugation de 30 min à 4000 tour/min permet l'élimination d'environ 99% des particules solides. Cette technique élimine les risques d'adsorption sur filtre notamment cause d'erreur dans la détermination des concentrations en PCB dissous et adsorbés. La détermination de la concentration en PCB adsorbés par différence entre leurs concentrations dans l'eau brute et dans l'eau centrifugée donne des valeurs très proches de

celle obtenue par analyse des particules (Horzempa et Di Toro, 1983, a), ce qui a été vérifié (Chevreuil *et al.* 1987).

Les culots de centrifugation après séchage pendant une nuit à 105°C ont été récupérés et stockés en dessiccateur soit pour la détermination du carbone organique particulaire, soit pour extraction directe des organochlorés sur les matières en suspension.

Cette procédure est recommandée pour les eaux naturelles dont la concentration MES est supérieure à environ 150 mg/L.

Les 500 mL d'eau (brute ou centrifugée) ont subi trois extractions successives en ampoule à décanter, par agitation mécanique de 40 min. avec 50 mL d'un mélange de solvant (hexane 85%, dichlorométhane 15%). Le dichlorométhane assure une meilleure reproductibilité en renforçant le pouvoir d'extraction de l'hexane (de Alencastro et Tarradellas, 1983).

Les extraits ont été séchés par quelques grammes de sulfate de sodium anhydre et concentrés comme indiqué précédemment à 5 mL. Le rendement théorique d'extraction ainsi obtenu sur de l'eau bi distillée avec ajout d'Aroclor 1254 était de 96%, Bush *et al.* (1985) obtiennent un rendement similaire soit 95%.

Suivant l'origine des échantillons et la présence de substances interférentes, une purification sur 5 g de Florisil désactivé peut s'avérer nécessaire. Cette méthode n'est pas absolue mais elle améliore le plus souvent l'analyse chromatographique en pratiquant des élutions simples. On ne pratique pas d'élutions fractionnées pour séparer les substances analysées dans l'extrait car les résultats sont trop aléatoires.

Les extraits d'effluent ne sont purifiés sur Florisil qu'après avoir été traités par 1 mL d'acide sulfurique (fumant à 7%), après agitation de quelques minutes dans un tube à fond conique. La phase solvatée est récupérée après décantation, l'acide étant éliminé avec une pipette Pasteur. Les extraits sont finalement concentrés entre 1 et 5 mL.

L'extraction liquide des échantillons aqueux peut être remplacée pour les eaux sans MES par une chromatographie d'adsorption sur résine Amberlite XAD2 (Lebel et William, 1980 ; Bruchet *et al.*, 1983 ; Daignault *et al.*, 1988).

Les rendements d'extraction avec l'XAD_2 seraient similaires à ceux de l'extraction par un solvant soit 95% en moyenne selon Cuiu *et al.* (1986). Toutefois, les rendements seraient inférieurs pour les PCB avec XAD_4, soit seulement 76% d'après Musty et Nickless (1974).

L'expérimentation sur l'XAD_4 a montré que la faiblesse du rendement provenait de la difficulté à éluer les produits adsorbés et plus particulièrement les PCB (Chevreuil, 1978).

A signaler également un rendement satisfaisant avec la mousse de polyuréthane qui permet d'obtenir un rendement moyen de 94% avec une reproductibilité de 7% (Gessler *et al.* 1971).

L'extraction (particules en suspension)

L'extraction des MES d'eau naturelle ou d'effluent est réalisable à partir de 50 mg de matière sèche homogène (Coplan et Gohmann, 1982). Aux MES on a ajouté dans un tube jaugé, 2 mL de mélange hexane-dichlorométhane. L'extraction est injectable en plaçant le tube dans une cuve à ultrason durant 30 min.

Pour les milieux peu pollués, l'extrait est auparavant purifié par ajout d'1 mL d'H_2SO_4 concentré.

B. Retombées atmosphériques totales : en milieu urbain

Les prélèvements ont été effectués sur la terrasse de l'Université de Jussieu à Paris, sur la période de janvier 1986 à janvier 1987.

en milieu rural

Les prélèvements ont été effectués sur deux sites différents situés en milieu rural. Le premier se situe à Boissise (Melun) et le second à la Ferté sous Jouarre (77). Pour ces deux prélèvements la pluie a été prélevée sur une période s'étendant de janvier 1986 à décembre 1986.

Le prélèvement

Le prélèvement était hebdomadaire. Les retombées atmosphériques ont été recueillies sous forme de dépôts totaux avec une jauge de Owen et concernent à la fois les dépôts secs et les pluies. Ces retombées atmosphériques totales sont composées des matières en suspension dans l'air et de la pluie.

L'eau a été ainsi récupérée dans des flacons en aluminium (le verre étant trop fragile) qui, auparavant, ont été nettoyés avec de l'acétone puis de l'hexane. On ne peut pas utiliser de matières plastiques, les phtalates pouvant entrer dans leur composition.
Dès la récupération des retombées atmosphériques, nous avons effectué des mesures de résistivité (pour en déduire la minéralisation approximative), de pH et de température.

L'extraction

Les phtalates ont été extraits de l'eau des précipitations grâce à un solvant. Le solvant est un mélange d'hexane (85%) et de dichlorométhane (15%).
Pour les retombées atmosphériques totales nous avons pris 3,6 litres auxquels nous avons ajouté 1/10eme du volume en solvant.
Chaque prélèvement a été agité grâce à un agitateur mécanique pendant 20 minutes. Ensuite il a été mis à décanter dans une ampoule à décanter. La séparation des phases se fait en 10 minutes environ. On obtient deux phases : le solvant (avec les phtalates) et l'eau.
Après décantation nous avons récupéré le solvant (plus léger que l'eau donc dans la phase supérieure).
L'eau récupérée a subit encore 2 extractions (ajout de solvant puis agitation et décantation). Le solvant récupéré a été stocké dans un ballon.
Ce dernier a été mis dans un évaporateur rotatif. Dans le ballon nous avons ajouté du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) ce qui nous a permis d'obtenir un volume final de solvant de 5 à 10 mL.
Le sulfate de sodium anhydre, une fois calciné au four à 400°C, permet d'absorber les traces d'eau restée dans le solvant.
Le solvant a alors été transvasé dans un tube conique (sans Na_2SO_4) et le ballon a été rincé à l'hexane (3 fois). Le solvant a été à nouveau concentré dans le tube grâce à l'évaporateur rotatif, jusqu'à l'obtention d'un volume final de 0,5 mL.
Puis, nous avons ajouté deux copeaux de cuivre ainsi qu'une à deux gouttes de mercure (H_g) pour enlever les sulfures. Nous les avons laissé 24 heures dans l'échantillon.
Les extraits obtenus ont été stockés à l'abri de la lumière et à une température de 4°C environ (dans un réfrigérateur).

2. Analyse

L'analyse a été faite par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD). La chromatographie en phase gazeuse est composée d'un four, d'une colonne, d'un injecteur on-colonne et d'un détecteur ECD.

Figure 5. Chromatographie en phase gazeuse

L'échantillon a été injecté (3µL) dans la précolonne (5 mètres, en verre inerte) et est arrivé ensuite dans la colonne de 50 m de long et de diamètre interne 0,22 mm.
Dans la colonne l'échantillon a été vaporisé puis il a circulé jusqu'au détecteur grâce à un gaz vecteur : l'hélium (1,7 mL/minute).
Le détecteur fonctionne à une température de 300°C avec un courant de 15 V et une période de 0,1 µs. Le détecteur est composé d'une anode et d'une cathode. La cathode est une source radioactive ($_{63}Ni$) qui émet un rayonnement β^- dans une chambre où circule un courant d'argon méthané (90/10 à 30 mL/min). Une réaction a lieu entre le méthane (CH_4) et le rayonnement β, qui permet la libération de 3 électrons. Ces électrons sont libres et sont attirés par l'anode ce qui crée un courant électrique de base.
Des dérivés halogénés contenant du chlore capturent une partie des électrons libres ce qui provoque une chute de courant. Sur le chromatogramme on observe un pic. Chaque pic correspond à un composé.

Le four a été programmé de 60 à 290°C. Cette évolution de température se fait par paliers successifs. :

- augmentation de 60°C à 160°C avec une pente de 30°C par minute
- passage de 160°C à 220°C avec une pente de 12°C par minute
- arrivée à la température finale de 290°C avec une pente de 2°C par minute.

Le palier à 290°C dure 15 minutes. L'analyse dure 60 minutes.
Cette programmation du four permet d'obtenir une meilleure résolution des pics du chromatogramme et une diminution du temps d'analyse.

L'analyse s'est déroulée de la façon suivante :

1- un cycle à vide, ce qui permet de nettoyer la colonne
2- une injection d'hexane. Le pic du solvant nous donne l'état de la colonne et du détecteur (usure).
3- injections du standard dans l'hexane pour calibrer l'appareil
4- analyse des échantillons.

Les pics des différents composés du standard sont caractérisés par leurs temps de rétention qui permettent de les identifier dans les échantillons inconnus. Les concentrations sont déterminées par comparaison avec les hauteurs de pic des standards.

3. Résultats

Les concentrations de phtalates dans la pluie et dans l'eau de la Seine ont été exprimées en µg/L.
Le degré de signification des différentes corrélations a été exprimé par le coefficient r de Pearson et lu dans la table de Fischer et Yates (Scherrer, 1984).

TROISIEME PARTIE

RESULTATS - DISCUSSION

.

1. Cycle hydrologique de la Seine

A. Cycle hydrologique en 1986

Il est caractérisé par deux crues de moyenne importance en janvier et en mars dont les débits maximaux journaliers à Paris-Austerlitz sont respectivement de 679 et 574 $m^3.s^{-1}$. Elles sont suivies au printemps d'une période de forte crue dont le débit maximum atteint près de 1000 $m^3.s^{-1}$. L'étiage débute en août et se poursuit jusqu'en octobre avec un débit d'étiage absolu de 45 $m^3.s^{-1}$. Jusqu'à la fin de l'automne les débits ont compris entre 200 et 300 $m^3.s^{-1}$.

B. Résultats (Annexe 2)

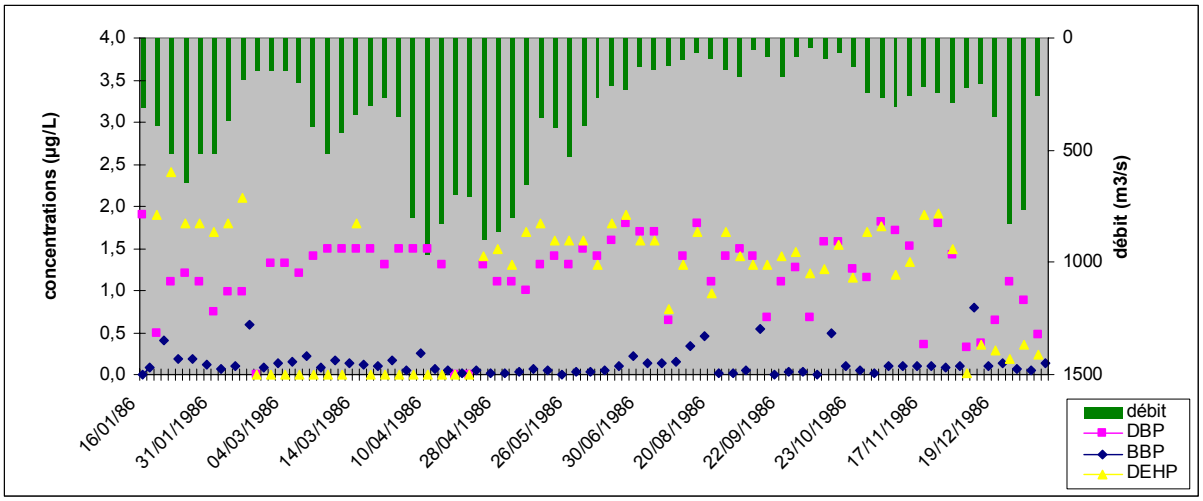


Figure 6. Concentrations en phtalates dans l'eau de la Seine et débit de celle-ci à Paris, de janvier 1986 à janvier 1987.

De manière générale, le DBP et le DEHP sont les phtalates les plus abondants dans l'eau de la Seine. En effet, il y a un facteur 10 entre les concentrations en DBP et DEHP et celles en BBP. De manière générale, le DBP et le DEHP évoluent de la même manière en fonction du débit de la Seine.
La présence de DEHP et de DBP est peu influencée par les variations de débit du fleuve.

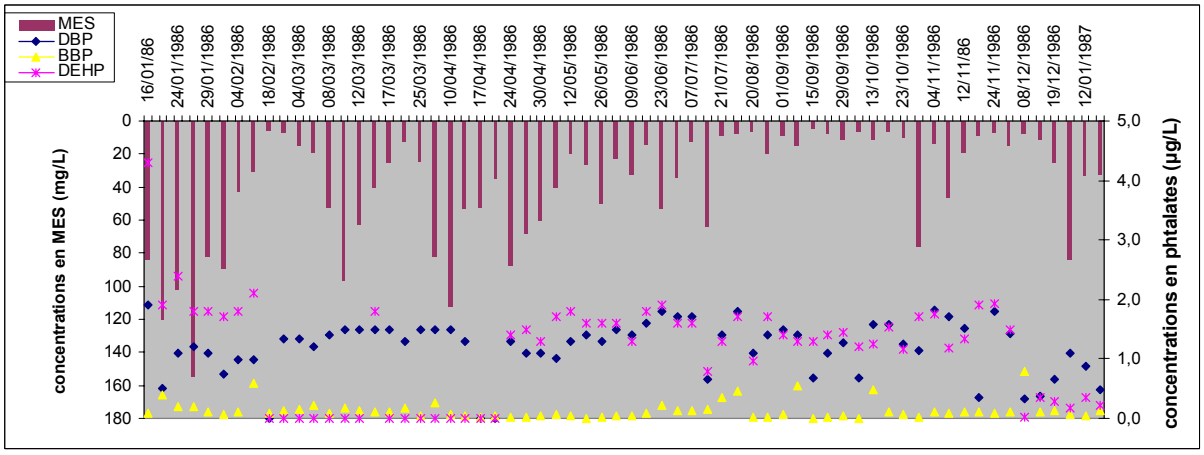


Figure 7. Concentrations en phtalates et en MES (matières en suspension) dans l'eau de la Seine à Paris, de janvier 1986 à janvier 1987.

La présence de DBP et de DEHP ne semble pas influencée par la teneur en MES du fleuve.
Les figures 6 et 7, nous permettent de penser que la présence de DEHP et de DBP est issue d'apports directs dans le fleuve par rejet dans la Seine ou dans l'un de ses affluents puisque les concentrations en DEHP et DBP sont indépendantes du débit et de la teneur en MES.

2. Etude du ruissellement urbain

Nos échantillons ont été recueillis au cours de l'année 1986, du 1er janvier au 31 décembre: deux en milieu rural (Boissise et la Ferté) et un en milieu urbain (Paris).

A. En fonction des précipitations

Pour Paris, les valeurs figurent en annexe 9.

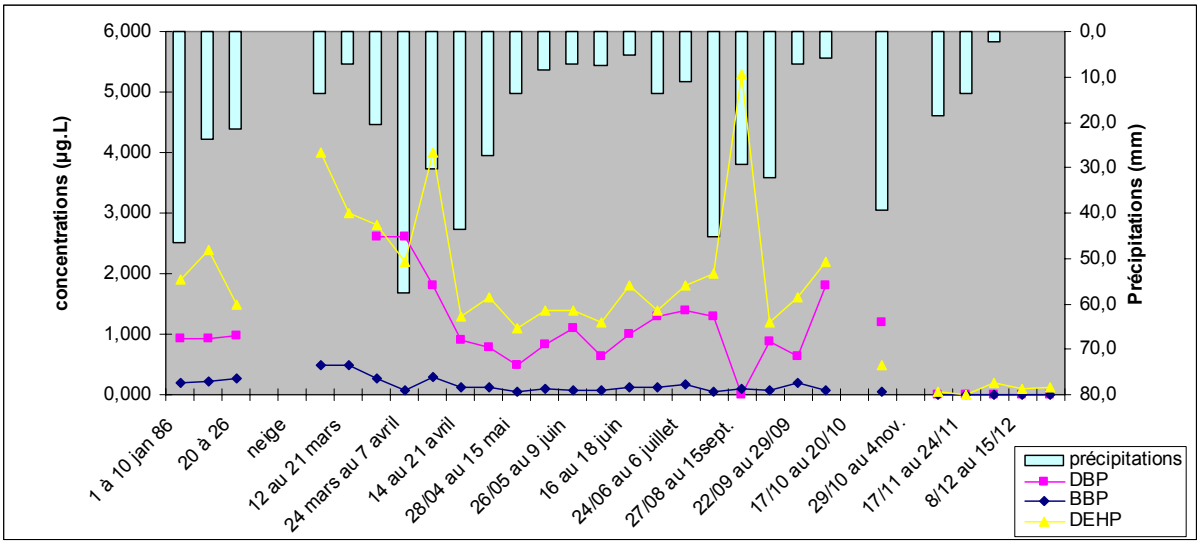


Figure 8. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et pluviométrie à Paris, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Pour Boissise, les valeurs figurent en annexe 10.

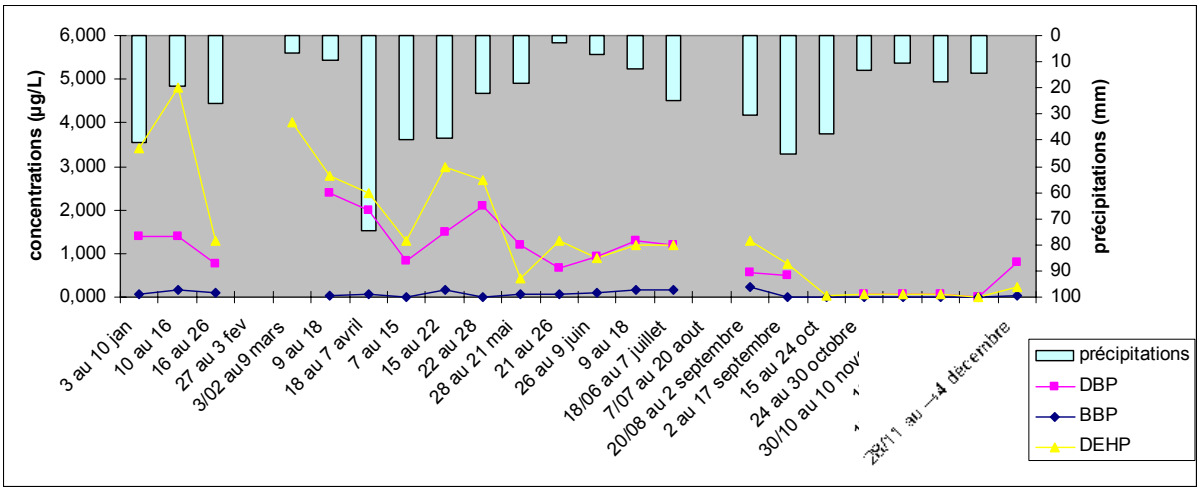


Figure 9. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et pluviométrie à Boissise, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Pour la Ferté sous Jouarre, les valeurs figurent en annexe 11.

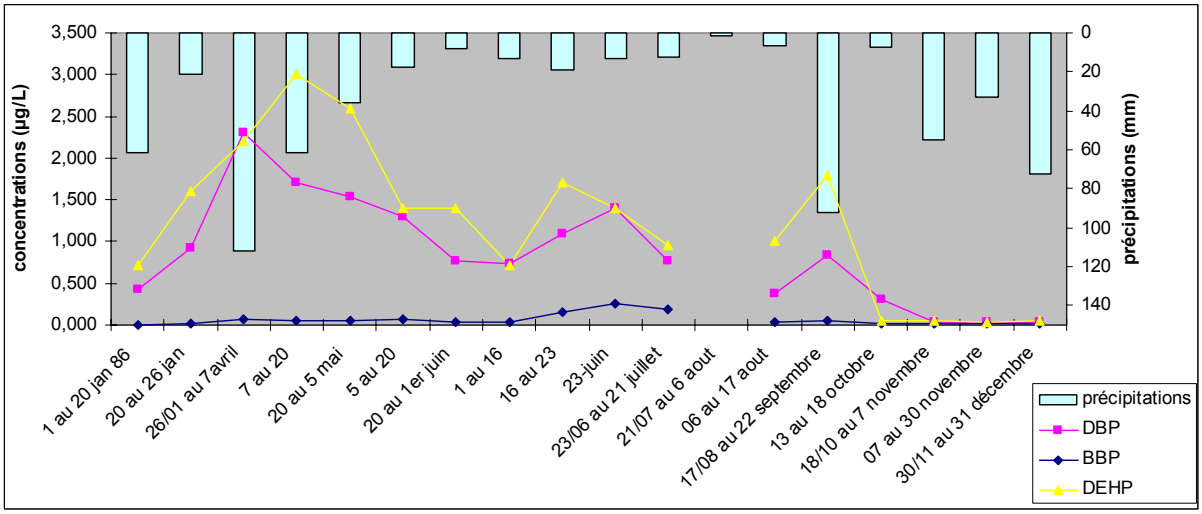


Figure 10. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et pluviométrie à la Ferté sous Jouarre, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Concernant les résultats il apparaît que la concentration totale en phtalates ou que la concentration de chaque composé augmente avec la pluviométrie ceci implique que contrairement à d'autres polluants il n'y aurait pas de phénomène de dilution par réduction du stock atmosphérique. De plus, de fortes précipitations captent davantage d'aérosols particulaires, le dépôt serait donc contrôlé par celui des particules (il aurait fallu étudié le pourcentage de phtalates en phase particulaire et dissoute pour ces pluies afin de pouvoir confirmer cette hypothèse).

B. En fonction des variations de températures

Pour Paris, les valeurs figurent en annexe 9.

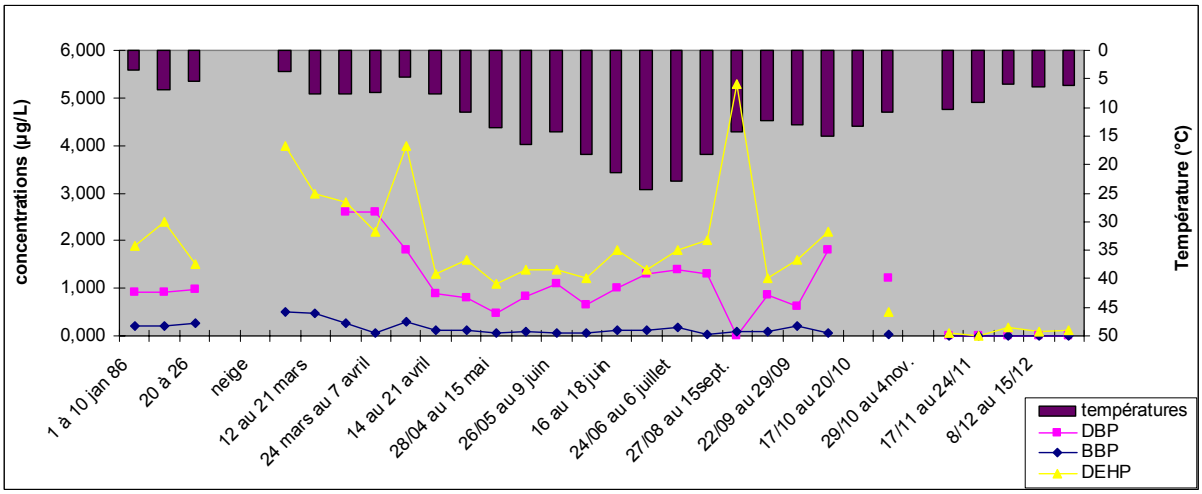


Figure 11. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et température à Paris, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Pour Boissise, les valeurs figurent en annexe 10.

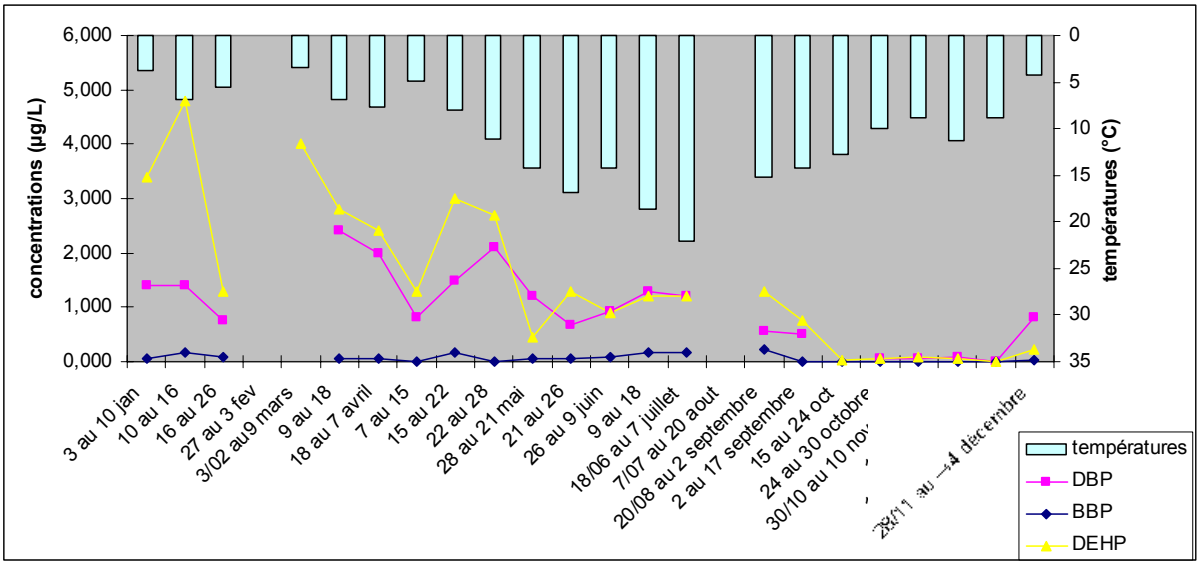


Figure 12. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et température à Boissise, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Pour la Ferté sous Jouarre, les valeurs figurent en annexe 11.

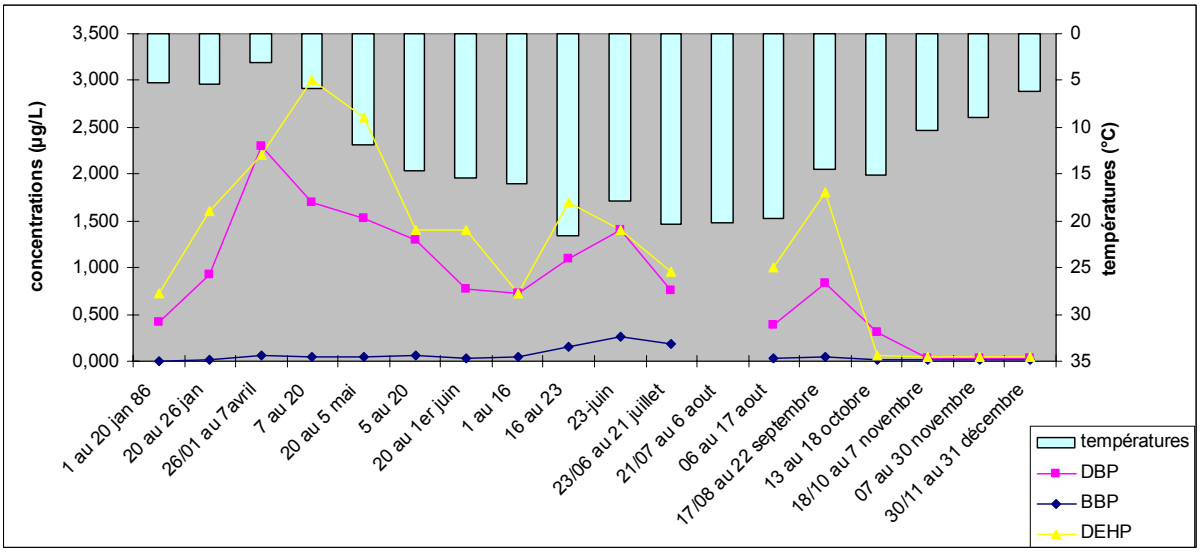


Figure 13. Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques totales et température à la Ferté sous Jouarre, du 1er janvier au 15 décembre 1986.

Il est reconnu que la concentration en phtalates dans les dépôts totaux, en été et en milieu urbain est plus élevée que celle mesurée en hiver et en milieu rural (Environnement Agency of Japan 1986).

Nous observons une évolution parallèle de la concentration des différents phtalates dans les retombées totales et de la température.

Deux phénomènes contrôlent cette évolution. D'une part la concentration des composés est plus faible en période froide et d'autre part les basses températures favorisent le lessivage des particules tandis que les températures élevées favorisent l'évaporation.

Conclusion

Notre étude concerne l'évolution de 3 phtalates dans le compartiment atmosphérique ainsi que dans les eaux de surface, sur une durée de 12 mois en 1986 en relation avec les conditions météorologiques (température, pluviométrie) et hydrologiques (débit, MES).

Les concentrations en phtalates dans les eaux de surface (réseau fluvial), ne semblent pas liées aux conditions hydrologiques du fleuve mais à des apports ou rejets réguliers dans celui-ci.

Un phénomène de dilution n'a pas pu être mis en évidence concernant les retombées atmosphériques, mais le dépôt serait contrôlé par celui des particules.

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude, la prédominance du DEHP et du DBP dans l'environnement, ce qui confirme l'importance de leur utilisation dans l'industrie des matières plastiques.

BIBLIOGRAPHIE

- Atwater J.W., Jasper S.E., Parkinson P.D., Mavinic D.S. (1990). Organic contaminants in Canadian coal wastewaters and associated sediments. *Water Pollut. Res. J. Can*. **25**, 187-200.
- Barron M.G., Albio P.W.& Hayton W.L. (1995). Biotransformation of di (2-ethylhexyl) phthalate by Rainbow trout. *Environ. Toxicol.Chem.* **14**, 873-876.
- Blanchard M., Garban B., Ollivon D., Teil MJ., Tiphagne K., Chevreuil M. (2003). Sources, devenir et écotoxicité des phtalates dans l'environnement. Comparaison avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles. Laboratoire Hydrologie et Environnement, UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 17 p.
- Behnke W., Nolting F., Zetzsch C. (1987). An aerosol smog chamber for testing abiotic degradation. *Pestic. Sci. Biotechnol. Proc. of Sixth International Congress pesticide Chemistry.* R. Greenhalgh and T.R. Roberts Eds.Blackwell Publ., Oxford, UK, pp. 401-404.
- Chu I., Dick D., Bronaugh R., Tryphonas L. (1996). Skin reservoir formation and bioavailability of dermally administered chemicals in hairless guinea pigs. *Fds Chem. Toxic.* **34**, 267-276.
- CMA (Chemical Manufacturers Association) « Generation of Environmental Fate and Effects Data Base on 14 Phthalate Esters », Summary Report – Environmental Studies – Phase I, Phthalate Esters Program Panel, Washington, DC (1984).
- David R.M., Moore M.R., Finney D.C., Guest D. (2000). Chronic toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate in rats. *Toxicol. Sci.* **55**, 433-443.
- Davis B.J., Maronpot R.R., Heindel J.J. (1994-2) Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats. *Toxicol. Applied Pharmacol.*, **128**, 216-2333.
- DeWolfe W., DeBruijn J.H.M., Seinen W., Hermens J.L.M. (1992). Influence of biotransformation on the relationship between bioconcentration factors and octanol water partition coefficients. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1197-1201.
- Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E.,Pavlou S.P.,Allen H.E., Thomas N.A.& Paquin P.R.(1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals by using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 1541-1586.
- Ejlertsson J., Svensson B. (1995). A review of the possible degradation of polyvinyl chloride (PVC) plastics and its components, phthalic acid esters and vinyl chloride, under anaerobic conditions prevailing in landfills. *Dept of Water and Environmental Studies*. Linkoping University, Sweden, 20 pp.
- Ema M., Kurosawa R., Amano H., Ogawa Y. (1995-b). Developmental toxicity evaluation of mono-n-butyl phthalate in rats. *Toxicol. Lett.* **78**, 101-106.
- Ema M., Harazono A., Miyawaki E., Ogawa Y. (1996). Developmental toxicity of mono-n-benzyl phthalate, one of the major metabolites of the plasticizer n-butyl benzyl phthalate, in rats. *Toxicol. Lett.* **786**, 19-25.
- EPA (2002) National primary drinking water standards 816-F-02-013. Site web : www.epa.gov/safewater.

- Faouzi M. A., Dine T., Gressier B., Kambia K., Luyckx M., Pagniez D., Brunet C., Cazin M., Belabed A., Cazin J. C. (1999). Exposure of hemodialysis patient to di(2-ethylhexyl) phthalate. *Int. J. Pharma*. **180,** 113-121.
- Fromme H., Küchlert T., Otto T., Pilz K., Müller J., Wenzel A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research* **36**, 1429 – 1438.
- Germain A., Langlois C. (1988). Contamination des eaux et des sédiments en suspension du fleuve Saint Laurent par les pesticides organochlorés, les biphényles polychlorés et d'autres contaminants organiques prioritaires. *Water Pollut. Res. J. Canada* **23**, 602-614.
- Giam C.S., Chan H.S., Neff G.S., Atlan E.L. (1978). Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant. *Science* **199**, 419-421.
- Gibson T. P., Briggs W. A., Boone B. J. (1976). Delivery of di(2-ethylheyl) phthalate to patients during hemodialysis. *J. Lab. Clin. Med.* **87**, 519-524.
- Guidotti M., Colasanti G., Chinzari M., Ravaioli G., Vitali M. (1998). Investigation on the presence of aromatic hydrocarbons, policyclic aromatic hydrocarbons, persistent organochloride compounds, phthalates and the breathable fraction of atmospheric particulate in the air of rieti urban area. *Annali di chimica **88**, by societa chimica.*
- Harris C.A., Henttu P., Parker M.G. & Sumpter J.P. (1997). The estrogenic potential of phthalate esters in vitro. *Environ. Health Persp*. **105**, 802 –811.
- Hervé-Bazin B., Laudat-Hesbert A., Mahieu C., Dornier G. (2001). Le point des connaissances sur les phtalates. *Travail et sécurité* : (Paris), 604, 1 – 4.
- Hoyer P. (2001). Reproductive toxicology : current and future directions. *Biochemical Pharmacology* **62**, 1557 -1564.
- Howard P.H. (1989). Large production and priority pollutants. *Handbook of Environmental fate and exposure data for organic chemicals.* Vol. I, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI.
- Howard P.H., Banerjee S., Robillard K.H. (1985). Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficient and vapor pressure of commercial phthalates esters. *Environ. Tox. Chem.* **4**, 653-661.
- IPSC (Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques). (1992). Diethylhexyl Phtalate. Critère d'hygiène de l'environnement n° 131, Organisation Mondiale de la Santé, Genève. 141 pp.
- Jegou B. (1996). Les hommes deviennent-ils moins fertiles ? *La Recherche*, **288**, 60-64.
- Jobling S., Reynolds T., White R., Parker M.G. Sumpter J.P. (1995). A variety of environmentally persistent chemicals including some phthalate plasticizers are weakly estrogenic. *Environ. Health Persp*. **109**, 582 – 587.
- Johnson B.T., Heitkamp M.A., Jones J.R. (1984). Environmental and chemical factors influencing the biodegradation of phtalic acid esters in freshwater sediments. *Env. Pollut*. **8**, 101-118.
- Kambia K., Dine T., Azar R., Gressier B., Luyckx M., Brunet C. (2001). Comparative study of the leachability of di(2-ethylhexyl) phthalate and tri(2-ethylhexyl) trimellitate from haemodialysis tubing. *Int. J. Pharma.* **229**, 139-146.

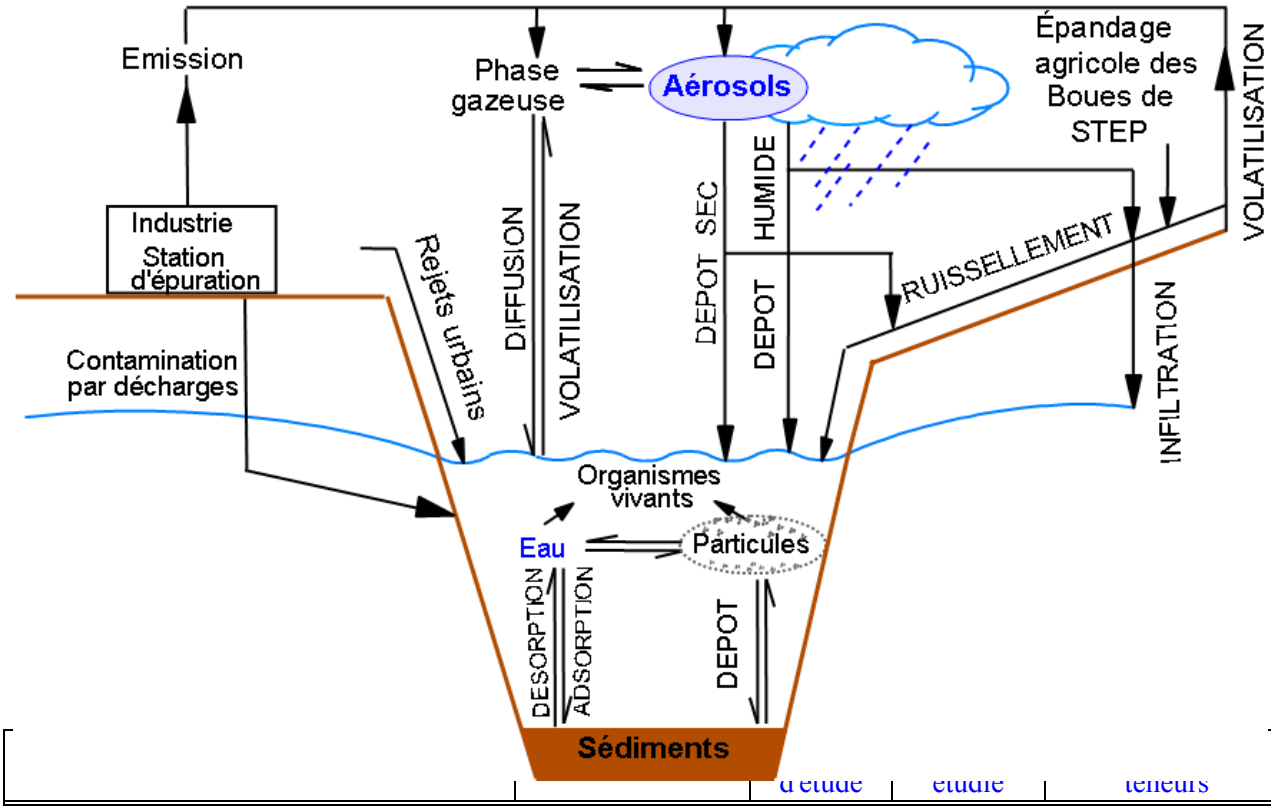
- Kohli J., Ryan J.F., Afghan B.K. (1989). « Phthalate esters in the aquatic environment », in : Analysis of trace organics in the aquatic environment, Chau B.K. and Chau A.S.Y., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, p. 243 – 281.
- Krauspropf L.G. (1973). « Studies on the toxicity of phthalates via ingestion », *Env. Health Perspect.* **3**, 61-72.
- Lahoussine V. (2000). Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile de France. Thème : l'alimentation en eau potable. Rapport d'étude de l'Université de Paris-Sud, 46 p.
- Livre vert, Problèmes Environnementaux du PVC. Commission des Communautés Européennes. 26/07/2000, Bruxelles.
- Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation sur le Phtalate de Dibutyle (1993).
- Lund T.(2000) Note d'information sur les perturbateurs endocriniens. Commission de la santé publique et de la politique des consommateurs. Parlement Européen, 1999-2004.
- Moore J., Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P., Golub M ;, Henderson R., Hinberg I., Little R., Seed J., Shea K., Tabacova S., Tyl R., William P. & Zacharewski T. (2002). NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction : phhtalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phthalate. *Reproductive Toxicology*. **5450**, 1-39.
- Moore J., Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P., Golub M., Henderson R., Hinberg I., Little R., Seed J., Shea K., Tabacova S., Tyl R., William P. & Zacharewski T. (2002). NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction : phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of butyl benzyl phthalate. *Reproductive Toxicology*. **5454**, 1-36.
- Moore N.P. (2000) The oestrogenic potential of phthalate esters. *Reproductive Toxicology* **14**, 183-192.
- Mylchreest E., Cattley R.C., Foster P.M.D. (1998). Male reproductive tract malformations in rat following gestational and lactational exposure to di(n-butyl) phthalate : an antiandrogenic mechanism ? *Toxicol. Sci*. **43**, 47-60.
- Norrgren L., Blom A., Andersson, P.L., Börjeson H., Larsson D.G.J., Olsson P.-E. (1999). Effects of potential xenooestrogens (DEHP, nonylphenol and PCB) on sexual differentiation in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Ecosystem Health and Management* **2**, 311-317.
- OMS (1998) Addendum to Vol.2 Health criteria and other supporting information (pp ; 281-283. Geneva, WHO.
- Peakall D.B. (1975). Phthalate esters: occurrence and biological effects. *Residue Rev.* 54, 1-41.
- Pollack G. M., Buchanan J. F., Slaughter R. L., Kohli R. K., Shen D.D. (1985). Circulating concentrations of di(2-ethylhexyl) phthalate and its de-esterified phthalic products following plasticizer exposure in patients receiving hemodialysis. *Toxicol. Appl. Pharmacol,* **79**, 257-267.
- Poon R., Lecavalier P., Mueller M., Valli V.E. Procter B.G. & Chu I. (1997). Subchronic oral toxicity of di-n-octyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate in the rat. *Food Chem. Toxicol.* **35**, 225-239.

- Richburg J.H., Boekelheide K. (1996) Mono(2-ethylhexyl) phthalate rapidly alters both Sertoli cell, vimentin filaments and germ cell apoptosis in young rats testes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **137**, 42-50.
- Rodier J., Analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer). Dunod ; 7e édition ; 1984.
- Rudel R. A., Camann D. E., Spengler J. D., Korn L. R., Brody J. G. (2003). Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. **37,** 4543-4553.
- Russel D.J. & Mc Duffie B. (1986). Chemodynamic properties of phhtalates : partitioning and soil migration. *Chemosphere*. **15**, 1003-1021.
- Schmitzer J.L., Scheunert I., Korte F. (1988). Fate of bis(2-ethylhexyl) [^{14}C]phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems. *J. Agric. Food Chem.* **36**, 210-215.
- Scholtz N. (1994 a). Bestimmung der biologischen abbaubarkeit von vestinol im modifizierten sturm test, ST-90/94 W, Huls, A.G. Marl Germany.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P. M., Imboden D.M. (1992). In Environmental organic chemistry. (Eds John Wiley & sons, NY).
- Shaffer C.B., Carpenter C.P., Smyth H.F. (1945). Acute and subacute toxicity of DEHP with note upon its metabolism. *J. Indust. Hyg. Toxicol.* **27**, 130-135.
- Sharpe R.M., Fisher J.S., Millar M.M. Jobling S., Sumpter J.P. (1995). Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production *Environ. Health Persp.* **103**, 113-122.
- Shelton D. R., Boyd S. A., Tiedje J. M. (1984). Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Env. Sci. Technol*. **18**, 93-97.
- Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J. (1997). The environmental fate of phthalates esters : a literature review. *Chemosphere* **35**, 667-749.
- Strachan W.M.J., Eisenrich S.J. (1988) Mass balance of toxic chemicals in the Great Lakes : the role of atmospheric deposition. *International Joint Commission Workshop Reporty*, Windsor, Ontario, Canada.
- Sultan C., Balaguer P., Terouanne B., Georget V., Paris F., Jeandel C., Lumbroso S. & Nicolas J.C. (2001). Environmental xenoestrogens, antiandrogens and disorders of male sexual differentiation. *Molecular and Cellular Endocrinology* **178**, 99-105.
- Teil MJ., Ollivon D., Blanchard M., Garban B., Chevreuil M. (2003). Dépôts atmosphériques en polluants organiques persistants (hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles) et en phtalates. Laboratoire Hydrologie et Environnement, UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 20 p.
- Thuren A., Larsson P. (1990). Phthalate esters in the swedish atmosphere. *Environ. Sci. Technol*. **24**, 554-559.
- US Environmental Protection Agency (1995) Final water quality guidance for the Great Lakes System. US Environmental Protection Agency. Federal ;Register, **60**, (56) : 15366.
- Verhaar H.J.M., van Leeuwen C.J., Bol J., Hermens J.L.M. (1994). Application of QSARs in risk management of existing chemicals. SAR and QSAR. *Environ. Res.* **2**, 39-58.

- Vitali M., Guidotti M., Maclienti G., Cremisini C. (1997). Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environnement international* **23**, 337-347.
- Wofford H.W ., Wilsey C.D., Neff G.S., Giam C.S., Neff J.M. (1981). Bioaccumulation and metabolism of phthalate esters by oysters, brown shrimp and sheephead minnows. *Ecotoxicol.Environ. Safety* **5**, 202-210.
- Wolfe N.L., Burns L.A., Steen W.C. (1980 b). Use of linear free energy relationship and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment. *Chemosphere* **9**, 393-402
- Woodward K.N. (1988). Phthalate esters toxicity and metabolism. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, Vol. I & II.
- Les dossiers de l'INRS. info@inrs.fr
- ACS Publication : www.pubs.acs.org
- Sciences direct : www.sciencedirect.com
- Société Française de Chimie : www.sfc.fr

ANNEXES

Annexe 1
Cycle biogéochimique des phtalates



a method for the determination of phthalate esters in sewage sludge including chromatographiic separation from polychlorinated biphenyls, pesticides and polyaromatic hydrocarbons". *Analyst*, 115: 117.	STEP, Allemagne	1989	DnBP	2,3 - 26 mg/kg p.s.
Webber M.D., Lesage S. (1989), "Organic contaminants in Canadian municipal sludges", *Waste Manage. Res.*, 7: 63-82.	STEP, CANADA	1980-1985	DnBP	0,2 - 430 mg/kg p.s.
			DEHP	3 - 215 mg/kg p.s.

Annexe 2. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans les boues de station d'épuration.

auteur	zone étudiée	année d'étude	type de prélèvement	composé étudié	concentration
Kordel W., Muller J. (1992) "Occurrence of phthalic acid esters in soil and plants nearby phthalate-emitting sources and by sewage sludge treatment". Schmallenberg-Grafshaft, Germany, Fraunhofer Institute for Environmental Chemistry and Ecotoxicology.	Site isolé d'une contamination industrielle, Allemagne	1991	sols	DnBP	< 0,005 - 0,185 mg/kg p.s.
	Zone industrielle, Allemagne				< 0,005 - 0,560 mg/kg p.s.
Fallon M.E., Horvath F.J. (1985) "Preliminary assesment of contaminants in soft sediments of the Detroit River". *J Great Lakes Res.* 11: 373 - 378.	Rivière Détroit, USA	1982	sédiments	DnBP	< 0,1 - 0,65 mg/kg p.s.
Rogers I.H., Hall K.J. (1987), "Chlorophenols and chlorinated hydrocarbons in starry flounder (*Platichthys stellatus*) and contaminants in estuarine sediments near a large municipal outfall". *Water pollut. Res*. 22: 197 - 210.	Exutoire d'égouts dans l'estuaire du fleuve Fraser en COLOMBIE BRITANNIQUE	1982	sédiments	DnBP	0,07 - 0,45 mg/kg p.s.
Malisch R., Schulte E., Acker L. (1981). "Organochlorine paesticides, polychlorinated biphenyls and phthalate in Rhine and Neckar sediments". *Chem. Ztg.*, 105: 187 - 194.	Neckar River, Allemagne	1979	sédiments	DnBP	0,09 - 0,3 mg/kg p.s.
LWA (1993) Report on the quality of the Rhine. Dusseldorf, Northrhine-Westfalia Office for Water and Waste	Rhin, Allemagne	1991-1992	sédiments	DnBP	0,14 - 2,2 mg/kg p.s.
	Weser River, Allemagne				0,03 - 0,34 mg/kg p.s.
Parkman H., Remberger M. (1995) "Phthalates in Swedish sediments". Stockholm, Swedish Environmental Research Institute.	Site isolé d'une contamination industrielle, SUEDE	1994	sédiments	DnBP	1 - 8 µg/kg p.s.
	Zone industrielle, SUEDE				ND - 182 µg/kg p.s.

Atwater J.W., Jasper S.E., Parkinson P.D., Mavinic D.S. (1990), "Organic contaminants in canadian coal wastewaters and associated sediments", *Water Pollut. Res. J. Can.*, 25: 187 - 200.	Mines à charbon, CANADA	1982 - 1984	sédiments	DEHP	5 - 30 mg/kg p.s.

Annexe 3. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans les sols.

auteur	zone étudiée	année d'étude	type de prélèvement	composé étudié	concentration
Hoff R.M., Chan K.W. (1987), "Measurement of polycyclic aromatic hyfrocarbons in the air along the niagara river", *Environ. Sci. Technol.*, 21: 556-561.	Niagara River, Ontario, CANADA	1982	Phase gazeuse	DnBP	0,6 à 3,2 ng/m3
			Phase particulaire	DnBP	1,8 à 6,2 ng/m3
		1983	Phase gazeuse	DnBP	1 à 8 ng/m3
			Phase particulaire	DnBP	3,6 à 8,8 ng/m3
Cautreels *et al.*, (1977), "Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase", *Atmospheric Env.*, 12: 1133-1141.	Zone résidentielle, Antwerp, Belgique	1975	Phase particulaire	DnBP	24 - 74 ng/m3
			Phase particulaire	DnBP	19 -36 ng/m3
IPCS (1993) Environmental health criteria 170: Assessing human health risks of chemicals: Derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, International Program on Chemical Safety, 73 p.	Barcelone, ESPAGNE	1992	Air ambiant Inhalation journalière = 22 m3 air Poids moy. = 64 kg pour 4h/24 de séjour	DnBP	0,26 - 0,36 ng/kg poids corporel/j.
California environmental protection agency (1992), "Monitoring of phthalates and PAHS in indoor and outdoor air samples in Riverside, California. Final report, Vol. 2.	Californie, USA	1990	Air intérieur V =22 m3, Poids moy. = 64 kg pour 20h/24 de séjour	DnBP	120 ng/kg p.c. /j.

Otson R., Benoit F.M., (1985), "Surveys of selected organics in residential air" in Indoor Air Quality in Cold Climates, Walkinshaw D.S., An Air Pollution Control Association Speciality Conference, 224-236.	Montréal, CANADA	1983 - 1984	Air intérieur des immeubles durant été/ automne 1983 et hiver 1984	DEHP	3,10 µg/m^3
Thomas G.H., (1973),"Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples", *Env. Health Perspect.*, 3: 23 - 28.	Incinérateur municipal à Hamilton, Ontario, CANADA		Air ambiant	DEHP	300 ng/m^3

Annexe 4. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans l'air.

auteur	zone étudiée	année d'étude	type de prélèvement	composé étudié	concentration
LWA (1993) Report on the quality of the Rhine. Dusseldorf, Northrhine-Westfalia Office for Water and Waste	Rhin	1991-1992	Phase solide	DnBP	1,2 à 7,8 mg/kg p.s.
MEO, "Municipal- Industrial Strategy for Abatement (MISA), Twelve month Monitoring data report, Organic chemical manufacturing sector (1/10/89 to 30/09/90)", Direction des ressources en eau (1992 a)	Rivière Saint Clair en aval d'usines de fabrication de produits chimiques organiques	1989-1990		DEHP	6,1 - 7,1 µg/L
Niagara River Data Interpretation Group (NRDIG), "Joint evaluation of upstream/downstream niagara river monitoring data, 1988-1989", préparé par le Data Interpretation Group, River Monitoring Comittee, une publication conjointe d'Environnement Canada, de l'Environmental Protection Agency, du ministère de l'Environnement de l'Ontario et du NY State Department of Environmental Conservation (1990).	Fort Erié	88-89		DEHP	28,63 ng/L
	Niagara on the Lake	88-89		DEHP	38,48 ng/L

Germain A., Langlois C., (1988), "Contamination des eaux et des sédiments en suspension du fleuve Saint-Laurent par les pesticides organochlorés, les biphényles polychlorés et d'autres contaminants organiques prioritaires", Water *Pollut. Res. J. Canada*, 23: 602-614.	Fleuve Saint-Laurent, Montréal, CANADA	1987		DEHP	78 ng/L
Spink D., Alberta Environment (1986). (unpublished data).	Source d'approvisionnement en eau potable de l'Alberta, CANADA	1985-1986		DEHP	3,0 µg/L
CCREM (Canadian Council of Resource and Environmental Ministers) (1987) "Canadian water quality guidelines. Winnipeg, Manitoba, Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Resources and Environmental Ministers", 182-187.	Usine de produits chimiques organiques, Ontario, CANADA		eaux usées et effluents	DnBP	ND - 61 µg/L
CCREM (Canadian Council of Resource and Environmental Ministers) (1987) "Canadian water quality guidelines. Winnipeg, Manitoba, Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Resources and Environmental Ministers", 182-187.	Zone industrielle, Ontario, CANADA		eaux usées et effluents	DnBP	ND- 94 µg/L
CCREM (Canadian Council of Resource and Environmental Ministers) (1987) "Canadian water quality guidelines. Winnipeg, Manitoba, Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Resources and Environmental Ministers", 182-187.	Usine pétrochimique, rivière Saint Clair.		eaux usées et effluents	DnBP	1-100 µg/L
Environnement Canada, "L'industrie textile canadienne et l'environnement - Une évaluation", Direction des programmes industriels, rapport SPE 5/TX/1 (1989).	Effluents d'usines textiles canadiennes	1985-1986	Effluents liquides	DnBP	158 µg/L

Munro J.R., Foster M.G., Pawson T., Stelzig A., Tseng T., King L. (1985), "Saint Clair river point source survey 1979-1980", ministère de l'Environnement de l'Ontario et Environnement Canada.	Effluents d'usines de produits chimiques canadiennes	1979-1980	Effluents liquides	DnBP	1-100 µg/L
MEO, "Municipal- Industrial Strategy for Abatement (MISA), Twelve month Monitoring data report, Organic chemical manufacturing sector (1/10/89 to 30/09/90)", Direction des ressources en eau (1992 a)	Usines de produits chimiques organiques, Ontario, CANADA	1989-1990	Rejets d'effluents liquides sur une moyenne de 12 mois	DnBP	1,7 kg/j
MEO, "Municipal- Industrial Strategy for Abatement (MISA), Draft. Twelve month Monitoring data report, Inorganic chemical sector (1/12/89 to 30/11/90 and 1/02/90 to 31/01/91)", Direction des ressources en eau (1992 a)	Usines de produits chimiques inorganiques, Ontario, CANADA	1989-1990 et 1990-1991	Rejets d'effluents liquides sur une moyenne de 12 mois	DnBP	0,06 kg/j
Beak Consultants, "Evaluation of acute and chronic toxicity of Ontario sewage treatment plant effluents", rapport préparé pour le ministère de l'Environnement de l'Ontario par Beak Consultants Limited (1991).	Ontario, CANADA		Effluents d'eau d'égout de municipalité	DnBP	3,0 µg/L
Environnement Canada, "L'industrie textile canadienne et l'environnement - Une évaluation", Direction des programmes industriels, rapport SPE 5/TX/1 (1989).	Effluents d'usines de textiles canadienne	1985 - 1986	Effluents liquides	DEHP	40 µg/L
Munro J.R., Foster M.G., Pawson T., Stelzig A., Tseng T., King L.. "Saint Clair river point source survey 1979-1980", ministère de l'Environnement de l'Ontario et Environnement Canada (1985).	Effluents d'usines de produits chimiques canadiennes	1979 - 1980	Effluents liquides	DEHP	1-100 µg/L
MEO, "Municipal- Industrial Strategy for Abatement (MISA), Twelve month Monitoring data report, Organic chemical manufacturing sector (1/10/89 to 30/09/90)", Direction des ressources en eau (1992 a)	Industries de produits chimiques organiques, Ontario, CANADA	1989 - 1990	Rejets d'effluents liquides sur une moyenne de 12 mois	DEHP	1,6 kg/j

MEO, "Municipal- Industrial Strategy for Abatement (MISA), Draft. Twelve month Monitoring data report, Inorganic chemical sector (1/12/89 to 30/11/90 and 1/02/90 to 31/01/91)", Direction des ressources en eau (1992 a)	Industries de produits chimiques inorganiques, Ontario, CANADA	1989 - 1990 et 1990 - 1991	Rejets d'effluents liquides sur une moyenne de 12 mois	DEHP	0,6 kg/j
Atwater J.W., Jasper S.E., Parkinson P.D., Mavinic D.S., (1990), "Organic contaminants in canadian coal wastewaters and associated sediments", Water Pollut. Res. J. Can., 25: 187 - 200.	CANADA	1982 - 1984	Eaux usées issues de mines de charbon	DEHP	> 10 µg/L

Annexe 5. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans les eaux de surface.

auteur	zone étudiée	année d'étude	type de prélèvement	composé étudié	concentration
Keith L.H., Garrison A.W., Allen F.R., Carter M.H., Floyd T.L., Pope J.D., Thruston A.D. (1976) "Identification of organic compounds in drinking water from thirteen U.S. cities". In: Keith L.H. ed. "Identification and analysis of organic pollutants in water". Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Sc. Publishers Inc., pp 329-373.	Alimentation en eau potable, USA	1974		DnBP	0,01 - 0,1 µg/L
Shibuya S. (1979) "Phthalic acid esters as one of the marker environmental pollutants - occurrence in the water and aquatic environment in Shizuoka Prefecture. Numazu Kogyo Kota Semmon Gakko Kenkyu Hokoku, 14: 63-72.	Shizuoka, JAPON	1974	eau du robinet	DnBP	0,8 - 1 µg/L
Ishida M., Suyama K., Adachi S. (1980) "Background contamination by phthalates commonly encountered in the chromatographic analysis of lipid samples". *J. Chromat.*, 189: 421-424.	JAPON	1978	eau du robinet	DnBP	1,9 - 2,5 µg/L

IPCS (1993) Environmental health criteria 170: Assessing human health risks of chemicals: Derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, International Program on Chemical Safety, 73 p.	Californie, USA	1992	Eau de boisson 1,4 L/j/pers. (poids = 64kg)	DnBP	< 0,02 µg/kg p.c./j

Annexe 6. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans l'eau de boisson.

auteur	zone étudiée	année d'étude	type de prélèvement	composé étudié	concentration
Ishida M., Suyama K., Adachi S. (1980) "Background contamination by phthalates commonly encountered in the chromatographic analysis of lipid samples". *J. Chromat.*, 189: 421-424.	JAPON	1978	Papier aluminium	DnBP	0,13 - 1,62 mg/kg
Britsh Ministry of Agriculture Fisheries and Food (1987)	ANGLETERRE	1986	Chocolat industriel	DnBP	8 - 32 mg/kg
			sucre industriel		13 mg/kg
			gâteaux		11 mg/kg
			plats épicés		3,9 - 11 mg/kg
			viande		6 - 10 mg/kg
			sandwiches		2 mg/kg
Cocchieri R.A. (1986) "Occurrence of phthalate esters in Italian packaged foods", *J. Food Prot.*, 49: 265-266.	ITALIE	1985	fromage	DnBP	0,84 µg/g
			viande		1,09 mg/kg
			soupe de légumes		2,06 mg/kkkg
			chips		2,80 mg/kg
			lait pasteurisé		0,07 mg/kg
Howard P.H. (1989), "Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals". Chelsea, Michigan, Lewis Publishers Inc., 574 pp.	JAPON		viande	DnBP	100 µg/kg
			poisson		180 µg/kg

Lewis Publishers Inc., 574 pp.					
Page B.D., Lacroix G.M. (1995) "The occurrence of phthalate esters and di-26ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian paskaging and food sampled in 1985 - 1989: a survey". *Food Addit. Contam.*, 12: 129 - 151.	CANADA	1985 - 1989	Beurre	DnBP	1,5 mg/kg
			poisson d'eau douce		0,5 mg/kg
			pomme de terre en robe des champs		0,63 mg/kg
			salade de chou		0,11 mg/kg
			bananes, ananas		0,12 - 0,05 mg/kg
			margarine		0,64 mg/kg
			sucre blanc		0,2 mg/kg
			dessert en gelée		0,09 mg/kg
IPCS (1993) Environmental health criteria 170: Assessing human health risks of chemicals: Derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, World Health Organization, International Program on Chemical Safety, 73 p.	CANADA	1992	Conso. variée d'un adulte, d'un poids moy. = 64 kg	DnBP	7 µg/kg p.c./j.
SBSC (Santé et Bien-être Social Canada), "Market basket survey of foods from Halifax", Division de la recherche sur les aliments, Direction des aliments, Direction générale de la protection de la santé, Ottawa, Ontario (1992). (résultats inédits)	Halifax, CANADA	1986	lait écrémé	DEHP	0,01 µg/g
			beurre		3,4 µg/g
			poisson d'eau douce		0,1 µg/g
			volaille		2,6 µg/g
			céréales de blé		0,02 µg/g
			pain au blé entier		1,5 µg/g
			beignets et doonuts		3,4 µg/g
			salade de chou		0,14 µg/g
			tomates fraiches		0,09 µg/g
			concombres		0,17 µg/g

			agrumes		0,05 µg/g
			jus de raisin en bouteille		0,04 µg/g
			margarine		1,24 µg/g

Annexe 7. Données de la littérature concernant les concentrations de différents phtalates dans des aliments sous emballage plastique.

Eau brute/eau centrifugée eau de seine paris							pesticides chlorés		PCB			
16/01/86	DBP (µg/L)	% particulaire / dissous	Benzyl (µg/L)	% particulaire / dissous	DEHP (µg/L)	% particulaire / dissous	γHCH (µg/L)	pp' DDE (µg/L)	Arochlor (µg/L)	MES (mg/L)	%C org. dans les MES	Débit de la Seine à Paris Austerlitz m^3/s
E.B.	1.900	31 % / 69 %	0.080		4.300	58% / 42%	0.016	0.001	0.990	84.0	6.2	311
E.C.	1.300		0.080		1.800		0.016	0.001	0.047			
21/01/1986												
E.B.	0.500		0.400	77,5% / 22,5%	1.900	37% / 63%	0.021	0.001	0.140	120.0	4.3	389
E.C.	0.500		0.090		1.200		0.014	0.001	0.060			
24/01/1986												
E.B.	1.100	18 % / 82 %	0.190	63% / 37%	2.400	25% / 75%	0.035	0.002	0.244	102.0	4.87	517
E.C.	0.900		0.070		1.800		0.032	0.001	0.120			
27/01/1986												
E.B.	1.200		0.190	ND	1.800	44% / 56%	0.020	0.001	0.750	155.0	5.53	644
E.C.	1.200				1.000		0.020	< 0,001	0.034			
29/01/1986												
E.B.	1.100		0.120		1.800	28% / 72%	0.013	0.001	0.050	82.0	4.94	512
E.C.	1.100		0.120		1.300		0.013	< 0,001	0.041			
31/01/1986												
E.B.	0.750		0.070		1.700	30% / 70%	0.009	< 0,001	0.028	89.0	4.2	513
E.C.	0.750		0.070		1.200		0.009	< 0,001	0.022			
04/02/1986												
E.B.	0.980		0.100		1.800	11% / 89%	0.007	< 0,001	0.031	43.0	5.6	367
E.C.	0.980		0.100		1.600		0.007	< 0,001	0.028			

11/02/1986												
E.B.	0.980		0.600				0.025	< 0,001	0.062	31.0	6.7	184
E.C.	0.980		0.600		2.100		0.024	< 0,001				
18/02/1986												
E.B.	>1,4		0.087		>2		0.025		0.170	5.6	11.4	144
E.C.	>1,4				>2		0.020	< 0,001	0.093			
25/02/1986												
E.B.	1.330		0.130		>2		0.021	< 0,001	0.056	7.1	18.2	145
E.C.	1.330		0.130		>2		0.021	< 0,001				
04/03/1986												
E.B.	1.330		0.150		>2		0.045	< 0,001	0.051	15.0	15.5	145
E.C.	1.330		0.150		>2,0		0.045	< 0,001				
06/03/1986												
E.B.	1.200		0.220		>2,0		0.030	< 0,001	0.078	19.0	18.8	198
E.C.	1.200		0.220		>2,0		0.025	< 0,001	0.062			
08/03/1986												
E.B.	1.400		0.085		>2		0.022	< 0,001	0.090	52.0	7	392
E.C.	1.400		0.085		>2		0.019	< 0,001	0.051			
10/03/1986												
E.B.	1.500		0.170		>2		0.015	< 0,001	0.110	96.0	4.81	514
E.C.	1.500		0.170		>2		0.015	< 0,001	0.088			
12/03/1986												
E.B.	1.500		0.130		>2		0.029	< 0,001	0.092	62.0	5.91	422
E.C.	1.500		0.130		>2		0.024	< 0,001				
14/03/1986												
E.B.	1.500		0.120		1.800		0.014	< 0,001	0.062	40.0	6.18	346
E.C.	1.500		0.120		1.800		0.014	< 0,001	0.056			
17/03/1986												
E.B.	1.500		0.110		>2		0.018	< 0,001	0.036	25.2	6.92	301
E.C.	1.500		0.110		>2		0.018	< 0,001				
20/03/1986												
E.B.	1.300		0.170		>2		0.022	< 0,001	0.100	13.0	8.13	267
E.C.	1.300		0.170		>2		0.022	< 0,001	0.075			
25/03/1986												

E.B.	1.500		0.050		>2		0.040	< 0,001	0.091	24.5	8.2	348
E.C.	1.500		0.050		>2		0.040	< 0,001	0.089			
08/04/1986												
E.B.	1.500		0.260	77,7% / 22,3%	>2		0.031	< 0,001	0.086	82.0	5	801
E.C.	1.500		0.058		>2		0.031	< 0,001	0.052			
10/04/1986												
E.B.	1.500		0.072		>2		0.025	< 0,001	0.080	112.0	4.9	969
E.C.	1.500		0.072		>2		0.025	< 0,001	0.064			
14/04/1986												
E.B.	1.300		0.050		>2		0.019	< 0,001	0.031	53.0	4.04	824
E.C.	1.300		0.050		>2		0.019	< 0,001	0.028			
17/04/1986												
E.B.	>1,4		0.022		>2		0.022	< 0,001	0.064	52.0	4.76	701
E.C.	>1,4		0.022		>2		0.015	< 0,001	0.044			
21/04/1986												
E.B.	>1,4		0.052		>2		0.025	< 0,001	0.073	35.0	4.2	703
E.C.	>1,4		0.052		>2		0.025	< 0,001	0.065			
24/04/1986												
E.B.	1.300		0.017	17,7% / 82,3%	1.400		0.025	< 0,001	0.088	88.0	3.14	898
E.C.	1.300		0.014		1.400		0.022	< 0,001	0.073			
28/04/1986												
E.B.	1.100		0.014		1.500		0.024	< 0,001	0.091	68.0	4.05	862
E.C.	1.100		0.014		1.500		0.024	< 0,001	0.059			
30/04/1986												
E.B.	1.100		0.034		1.300		0.028	< 0,001	0.057	60.0	6	803
E.C.	1.100		0.034		1.300		20.023	< 0,001	0.050			
05/05/1986												
E.B.	1.000		0.065	13,8% / 86,2%	1.700		0.028	< 0,001	0.081	40.0	7.44	657
E.C.	1.000		0.051		1.700		0.028	< 0,001	0.059			
12/05/1986												
E.B.	1.300		0.044		1.800		0.036	< 0,001	0.070	20.0	7.36	354
E.C.	1.300		0.044		1.800		0.034	< 0,001	0.066			
20/05/1986												
E.B.	1.400		0.008		1.600		0.042	< 0,001	0.072	26.0	8.92	401

E.C.	1.400		0.008		1.600		0.042		0.048			
26/05/1986												
E.B.	1.300		0.028		1.600		0.032	< 0,001		50.0	5.52	529
E.C.	1.300		0.028		1.600		0.032					
02/06/1986												
E.B.	1.500		0.034		1.600		0.030	< 0,001	0.030	23.0	6.67	385
E.C.	1.500		0.034		1.600		0.026		0.027			
09/06/1986												
E.B.	1.400		0.044		1.300		0.020	< 0,001	0.050	32.0	6.6	265
E.C.	1.400		0.044		1.300		0.020		0.035			
16/06/1986												
E.B.	1.600		0.097		1.800		0.028	< 0,001	0.058	14.0	10	208
E.C.	1.600		0.097		1.800		0.028		0.053			
23/06/1986												
E.B.	1.800		0.220		1.900		0.030	< 0,001	0.180	53.0	13.2	228
E.C.	1.800		0.220		1.900			< 0,001	0.068			
30/06/1986												
E.B.	1.700		0.130		1.600		0.028	< 0,001	0.092	34.0	8.53	127
E.C.	1.700		0.130		1.600		0.028		0.084			
07/07/1986												
E.B.	1.700		0.140		1.600		0.026	< 0,001	0.083	13.0	9.15	139
E.C.	1.700		0.140		1.600		0.026		0.068			
11/07/1986												
E.B.	0.650		0.160		0.780		0.011	< 0,001	0.022	64.0	8.54	121
E.C.	0.650		0.160		0.780							
21/07/1986												
E.B.	1.400		0.340		1.300		0.025	< 0,001	0.110	8.3	23.62	96
E.C.	1.400		0.340		1.300		0.025		0.084			
06/08/1986												
E.B.	1.800		0.450		1.700		0.072	< 0,001	0.055	7.9	9.84	62
E.C.	1.800		0.450		1.700							
20/08/1986												
E.B.	1.100		0.023		0.970		0.033	0.003	0.121	6.1	20.84	91
E.C.	1.100		0.023		0.970				0.080			

27/08/1986												
E.B.	1.400		0.025		1.700		0.022	0.002	0.082	20.1	7.31	138
E.C.	1.400		0.025		1.700				0.067			
01/09/1986												
E.B.	1.500		0.055		1.400		0.023	0.003	0.144	8.4	10.56	171
E.C.	1.500		0.055		1.400				0.116			
08/09/1986												
E.B.	1.400		0.550		1.300		0.022	< 0,001	0.112	15.0	10.12	52
E.C.	1.400		0.550		1.300				0.083			
15/09/1986												
E.B.	0.680		<0,02		1.300		0.017	0.002	0.148	5.0	12.79	81
E.C.	0.680		<0,02		1.300				0.118			
22/09/1986												
E.B.	1.100		0.029		1.400		0.024	< 0,001	0.175	7.7	10.89	171
E.C.	1.100		0.029		1.400		0.024		0.143			
29/09/1986												
E.B.	1.270		0.037		1.450		0.023	0.003	0.102	11.2	11.65	83
E.C.	1.270		0.037		1.450				0.071			
06/10/1986												
E.B.	0.670		<0,02		1.200		0.017	< 0,001	0.111	6.2	16.02	46
E.C.	0.670		<0,02		1.200				0.073			
13/10/1986												
E.B.	1.580		0.490		1.250		0.039	< 0,001	0.090	11.3	10.87	91
E.C.	1.580		0.490		1.250		0.028		0.068			
20/10/1986												
E.B.	1.580		0.110		1.540		0.020	< 0,001	0.098	6.5	11.37	61
E.C.	1.580		0.110		1.540		0.020		0.083			
23/10/1986												
E.B.	1.250		0.055	54,6% /	1.160		0.033	< 0,001	0.099	10.0	11.5	124
E.C.	1.250		0.025	45,4%	1.160		0.022		ND			
29/10/1986												
E.B.	1.150		0.020		1.700		0.030	< 0,001	0.248	76.0	6.87	239
E.C.	1.150		0.020		1.700		0.030	< 0,001	0.170			
04/11/1986												

E.B.	1.820		0.100		1.760		0.019	< 0,001	0.181	13.4	8.93	267
E.C.	1.820		0.100		1.760		0.006		0.062			
07/11/1986												
E.B.	1.710		0.096		1.180		0.014	< 0,001	0.111	46.6	5.57	304
E.C.	1.710		0.096		1.180		0.014		0.096			
12/11/86												
E.B.	1.520		0.101		1.340		0.012	< 0,001	0.107	18.8	7.43	252
E.C.	1.520		0.101		1.340				0.078			
17/11/1986												
E.B.	0.350		0.100		1.900		0.013	0.003	0.211	9.0	9.45	219
E.C.	0.350		0.100		1.900				0.111			
24/11/1986												
E.B.	1.800		0.078		1.920		0.016	< 0,001	0.096	7.2	11.1	242
E.C.	1.800		0.078		1.920				0.090			
01/12/1986												
E.B.	1.420		0.100		1.500		0.017	< 0,001	0.109	15.1	7.3	283
E.C.	1.420		0.100		1.500		0.009	< 0,001	0.072			
08/12/1986												
E.B.	0.320	ND	0.790	ND	0.016	ND	0.010	< 0,001	0.137	7.5	12.44	225
E.C.									0.099			
15/12/1986												
E.B.	0.380	ND	0.104	ND	0.360	ND	0.014	0.003	0.237	10.9	ND	202
E.C.									0.160			
19/12/1986												
E.B.	0.650	ND	0.139	ND	0.295	ND	0.034	< 0,001	0.256	25.0	ND	351
E.C.									0.136			
05/01/1987												
E.B.	1.100	ND	0.070	ND	0.180	ND	0.010	< 0,001	0.094	84.0	ND	826
E.C.												
12/01/1987												
E.B.	0.880	ND	0.050	ND	0.350	ND	0.005	< 0,001	0.521	33.0	ND	763
E.C.									0.196			
26/01/1987												

E.B.	0.480	ND	0.130	ND	0.230	ND	0.006	< 0,001	0.278	32.0	ND	255
E.C.									0.180			

Annexe 8. Concentrations de 3 phtalates, d'un PCB et de deux insecticides dans les eaux de la Seine au cours de l'année 1986.

Résultats analyses eaux de pluie Paris(Terrasse Jussieu)

	Phtalates					Pluies (mm)	Température (°C)
	DBP	Benzyle	DEHP	γHCH	Arochlor		
1 à 10 jan 86	0.930	0.200	1.900	0.042	0.120	46.600	3.41
10 au 20/01	0.930	0.220	2.400	0.031	0.230	23.700	6.79
20 à 26	0.980	0.280	1.500	0.033	0.062	21.500	5.37
27à 3 fev/86	ND	ND	ND	ND	ND		
neige	ND	ND	ND	ND	ND		
→12 mars	ND	0.500	4.000	ND	0.380	13.700	3.81
→21 mars	ND	0.480	3.000	ND	0.140	7.0	7.65
→24 mars	2.600	0.280	2.800	0.032	0.060	20.600	7.75
→7 avril	2.600	0.068	2.200	0.004	0.068	57.400	7.46
→14 avril	1.800	0.300	4.000	0.024	0.110	30.400	4.58
→21 avril	0.900	0.130	1.300	ND	0.050	43.600	7.75
→28 avril	0.790	0.120	1.600	ND	0.031	27.300	10.91
→15 mai	0.480	0.050	1.100	ND	0.023	13.800	13.56
→26 mai	0.840	0.088	1.400	0.032	0.030	8.600	16.4
→9 juin	1.100	0.070	1.400	0.040	0.057	7.100	14.2
→16 juin	0.640	0.073	1.200	ND	0.059	7.500	18.26
→18 juin	1.000	0.120	1.800	ND	0.065	5.100	21.46
→24 juin	1.300	0.110	1.400	0.042	0.061	13.700	24.46
→6 juillet	1.400	0.180	1.800	0.040	0.110	11.100	22.91
6 aout au 27	1.300	0.039	2.000	0.033	0.085	45.300	18.27
27/08 au 15sept.	0.000	0.090	5.300	0.022	0.079	29.400	14.35
15/09 au 22/09	0.870	0.084	1.200	0.028	0.063	32.300	12.32
22/09 au 29/09	0.630	0.200	1.600	0.020	0.087	7.300	13.11
15oct. au 17/10	1.800		2.200	0.021	0.080	5.900	14.93
17/10 au 20/10	ND	ND	ND	ND	ND		13.22
20/10 au 29/10	1.200	0.044	0.500	<0,001	0.050	39.400	10.89
29/10 au 4nov.	ND	ND	ND	ND	ND		
7/11 au 17/11	<0,001	<0,001	0.060	<0,001	0.060	18.400	10.34
17/11 au 24/11	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0.020	13.700	9.06
24/11 au 4 dec	<0,001	<0,001	0.190	0.022	0.120	2.200	5.97
8/12 au 15/12	<0,001	<0,001	0.100	0.015	0.069		6.3
15/12 au 5 jan 87	<0,001	<0,001	0.115	<0,001	0.034		6.06

Annexe 9. Analyses de l'eau de pluie à Paris (1986), concentrations en µg.L^{-1}.

Résultats analyses eaux de pluie à Boissise

	Phtalates					Pluies (mm)	Températures (°C)
	DBP	Benzyle	DEHP	γHCH	Arochlor		
3 au 10 jan	1.400	0.064	3.400	0.026	0.120	41.100	3.71
10 au 16	1.400	0.160	4.800	0.029	ND	19.100	6.85
16 au 26	0.750	0.084	1.300	0.040	0.059	26.100	5.62
27 au 3 fev	ND	ND	ND	ND	ND		
→9 mars	ND	ND	4.000	ND	0.240	6.900	3.38
9 au 18	2.400	0.048	2.800	0.020	0.064	9.500	6.89
18 au 7 avril	2.000	0.068	2.400	0.017	0.054	74.400	7.73

7 au 15	0.820	<0,020	1.300	0.032	0.018	39.800	4.96
15 au 22	1.500	0.160	3.000	0.036	0.068	39.000	7.97
22 au 28	2.100	<0,020	2.700	0.140	0.073	21.900	11.17
28 au 21 mai	1.200	0.050	0.440	ND	0.030	18.100	14.26
21 au 26	0.660	0.068	1.300	ND	0.038	2.500	16.9
26 au 9 juin	0.930	0.093	0.910	0.036	0.037	7.100	14.19
9 au 18	1.300	0.180	1.200	0.040	0.110	12.600	18.66
→7 juillet	1.200	0.180	1.200	0.048	0.052	24.800	22.01
→20 aout	ND	ND	ND	ND	ND		
→2 septembre	0.550	0.220	1.300	ND	0.020	30.400	15.22
→17 septembre	0.500	<0,020	0.770	ND	0.008	45.200	14.21
15 au 24 oct	ND	<0,020	0.025	0.014	0.046	37.400	12.7
→30 octobre	0.062	<0,020	0.052	0.017	0.040	13.200	9.96
→10 novembre	0.054	<0,020	0.075	0.015	0.045	10.700	8.81
12 au 17 nov	0.075	0.014	0.054	0.033	0.042	17.800	11.28
→28 novembre	<0,020	<0,020	<0,020	0.001	0.022	14.400	8.82
→4 décembre	0.800	0.030	0.220	0.022	0.160	0.000	4.18

Annexe 10. Analyses de l'eau de pluie à Boissise (1986), concentrations en µg.L^{-1}.

Eau de pluie Ferté sous Jouarre

	Phtalates						
	DBP	Benzyl	DEHP	γHCH	Arochlor	Pluies (mm)	Températures (°C)
1 au 20 jan 86	0.420	<0,020	0.720	0.040	0.022	61.7	5.18
20 au 26 jan	0.930	0.010	1.600	0.065	0.039	21.500	5.37
→7avril	2.300	0.062	2.200	0.030	0.050	111.600	3.08
7 au 20	1.700	0.052	3.000	0.036	0.031	61.500	5.86
20 au 5 mai	1.530	0.046	2.600	0.049	0.045	36.000	11.87
5 au 20	1.300	0.068	1.400	0.044	0.043	17.300	14.6
20 au 1er juin	0.770	0.034	1.400	0.052	0.055	8.100	15.38
1 au 16	0.730	0.042	0.720	0.032	0.260	13.100	15.99
16 au 23	1.100	0.150	1.700	ND	0.046	18.800	21.51
23-juin	1.400	0.260	1.400	ND	0.084	13.100	17.9
→ 21 juillet	0.760	0.180	0.950	ND	0.052	12.200	20.39
→6 aout	ND	ND	ND	ND	ND	1.500	20.24
→17 aout	0.380	0.028	1.000	ND	0.029	6.900	19.75
→22 septembre	0.840	0.047	1.800	ND	0.063	92.000	14.53
13 au 18 octobre	0.310	0.023	0.054	0.270	0.044	7.400	15.15
→7 novembre	0.035	0.010	0.049	0.150	ND	54.800	10.32
→30 novembre	0.033	0.013	0.042	0.044	0.032	32.800	8.93
→31 décembre	0.032	0.009	0.053	0.091	0.024	72.500	6.12

Annexe 11. Analyse de l'eau de pluie à la Ferté- sous-Jouarre (1986), concentrations en µg.L^{-1}.