

# Présence des phtalates et des PBDE dans l'air, les retombées atmosphériques et les boues urbaines en Ile-de-France

Khawla Tlili<sup>1\*</sup>, Pierre Labadie<sup>1\*</sup>, Martine Blanchard<sup>2</sup>, Marie-Jeanne Teil<sup>2</sup>, Annie Desportes<sup>2</sup>, Catherine Bourges<sup>2</sup>, Fabrice Alliot<sup>2</sup>, Marc Chevreuil<sup>2</sup>

<sup>1</sup> : UMR Sisyphe / CNRS, UPMC Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

<sup>2</sup> : EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR Sisyphe, UPMC Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75005 Paris

\*contact : pierre.labadie@upmc.fr

## 1 Objectifs scientifiques

Dans le cadre du PIREN-Seine, l'importance du rôle de l'atmosphère dans les apports en contaminants à l'échelle régionale a été étudiée pour plusieurs familles de micropolluants organiques semi-volatils tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB). Depuis 2008, nous nous sommes attachés à étudier la contamination de l'air ambiant et les flux de dépôt atmosphérique en milieu urbain dense (Paris centre) pour deux familles de micropolluants considérés comme des perturbateurs endocriniens : les éthers de biphényle polybromés (PBDE) et les phtalates.

Les PBDE sont des composés très utilisés dans le domaine de l'industrie pour prévenir les incendies. Ces composés, employés comme retardateurs de flammes bromés (RFB), entrent ainsi dans la composition de nombreux produits de consommation (textile, appareils électroniques, plastique...). Ces molécules présentent une analogie structurale prononcée avec les hormones thyroïdiennes et sont donc fortement suspectées d'être des perturbateurs endocriniens. Malgré leur faible pression de vapeur saturante, ils sont considérés comme étant « semi-volatils » et peuvent être transportés par la voie atmosphérique sur de longues distances et atteindre des écosystèmes dits « éloignés » tel que l'Arctique. Les PBDE sont ainsi détectés dans la plupart des compartiments environnementaux, biotiques ou abiotiques. Le fait que ces composés répondent aux critères de persistance, bioaccumulation et toxicité (PBT) a suscité l'intérêt de la communauté scientifique depuis une dizaine d'années, alors même que ces composés sont employés depuis la fin des années 1960.

D'autre part, nous nous sommes également intéressés aux phtalates, qui sont utilisés dans l'industrie des polymères en tant que plastifiants. Leur production mondiale s'élève à 3 millions de tonnes par an, dont le quart est représenté par le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) (Hervé-Bazin et al., 2001). Ils sont intégrés à divers polymères comme le chlorure de polyvinyle (PVC) ou le polyéthylène téréphtalate (PET). Leurs applications sont multiples, principalement dans le bâtiment et les travaux publics. Ils entrent aussi dans la composition des emballages alimentaires, des cosmétiques, du matériel médical à usage unique et des enrobages de médicaments (Hauser et al., 2004).

L'utilisation diversifiée de ces composés semi-volatils dans de nombreux produits de consommation engendre la possibilité de leur présence dans l'environnement, notamment via la volatilisation passive depuis ces produits. Il apparaît donc important de déterminer les niveaux de contamination des PBDE et les phtalates dans l'air ambiant et d'étudier les dépôts atmosphériques afin d'élaborer par la suite un bilan des apports par voie atmosphérique et le comparer aux apports par épandage des boues urbaines sur une parcelle agricole.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail étaient de caractériser l'état de contamination de l'atmosphère par les PBDE et les phtalates et de déterminer également les apports atmosphériques

totaux et de temps de pluie. En parallèle, trois échantillons de boues urbaines issues de différentes filières de traitement mises en œuvre par le Syndicat intercommunal d'assainissement de l'agglomération parisienne (SIAAP) ont été analysés. Il s'agissait de procéder à une première estimation, à l'échelle d'une parcelle agricole, de l'importance relative des apports atmosphériques de PBDE/phtalates et des apports via les amendements en boues urbaines. Les molécules de PBDE et des phtalates ciblées sont les suivantes :

- BDE-28, -47, -100, -99, -154, -153, -183, -209

- Di-méthyl phthalate (DMP), di-éthyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DnBP), butyl-benzyl phthalate (BBP), di-éthyl-hexyl phthalate (DEHP) et di-n-octyl phthalate (DnOP).

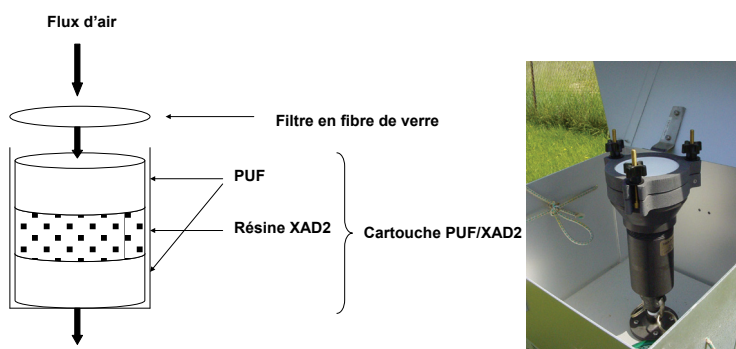
## 2 Méthodologie

### 2.1 Echantillonnage et traitement des échantillons atmosphériques

Le prélèvement d'échantillons d'air ambiant et de retombées atmosphériques a été réalisé de mai 2008 à mai 2009, sur le site de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris centre) et avec un pas de temps de deux semaines.

#### 2.1.1 Air extérieur : Phase gazeuse & particulaire :

Un préleveur grand-volume (Tisch Environmental Inc) a été utilisé pour échantillonner la phase gazeuse et particulaire de l'air extérieur (en moyenne 1400 m<sup>3</sup>).



*Figure 1 : Schéma du système de prélèvement Grand Volume et tête d'échantillonnage*

Cet air est filtré sur un filtre en fibres de verre de porosité 0,7  $\mu\text{m}$  (Whatman GF/F) pour l'échantillonnage des aérosols. Un second médium filtrant est utilisé pour échantillonner la phase gazeuse : deux pains de mousse de polyuréthane (PUF de volume 240 cm<sup>3</sup>) séparés par 25g d'un média granulé (XAD-2) Figure 1. La résine XAD-2 est un copolymère (polystyrène-divinylbenzène) recommandé pour l'échantillonnage de la phase gazeuse en raison de sa surface spécifique élevée (330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Cette résine est nettoyée avant utilisation, par extraction au soxhlet durant 4 jours avec de l'acétonitrile (3 cycles par heure) puis avec un mélange hexane/éther (8 :2, v/v) pendant deux jours (3 cycles). De même, la mousse de polyuréthane est également nettoyée avant utilisation. Après rinçage à l'eau puis à l'acétone, les blocs de mousse subissent une extraction au soxhlet (24 heures avec 800 ml

d'acétone, 5 à 6 cycles par heure). Ces blocs de mousse sont ensuite essorés, puis séchés sous vide dans un dessiccateur connecté à une pompe à air. Une seconde extraction est réalisée avec 800 ml du mélange hexane/éther (8:2, v/v) pendant 24 heures à raison de 3 cycles par heure. L'objectif de ces différentes étapes de nettoyage est l'obtention de blancs analytiques compatibles avec les niveaux environnementaux.

### 2.1.2 Retombées atmosphériques : dépôts totaux

Pour les dépôts totaux, les échantillons sont prélevés à l'aide d'un pluviomètre en inox de 1m de diamètre (0.78 m<sup>2</sup>), puis filtrés sur filtre en fibre de verre Whatman GF/F, (seuil de coupure 0.7 µm), calcinés à 400°C durant 4 h avant utilisation. Les filtres correspondant à un volume filtré de 4 L serviront à l'analyse de la phase particulaire (après séchage au sulfate de sodium calciné à 400°C durant 4 h). On notera que la verrerie utilisée pour ces opérations est en premier lieu rincée abondamment à l'eau chaude, puis lavée avec un détergent (Extran MA Merck) (0,5% dans l'eau). Après rinçage à l'eau, la verrerie est lavée en lave vaisselle, rincée à l'acétone puis calcinée (400°C pendant 4 h).

### 2.1.3 Retombées atmosphériques : dépôts de temps de pluie

Ces échantillons sont prélevés à l'aide de deux préleveurs « Wet and Dry », équipés d'un dispositif de détection des événements pluvieux ; ce type de préleveur permet d'échantillonner le dépôt de temps de pluie seul (surface du collecteur : 0,05 m<sup>2</sup>). Les échantillons, récupérés toutes les deux semaines, sont traités de manière similaire aux échantillons du dépôt total.

## 2.2 Traitement des échantillons

Avant tout traitement, des étalons internes sont ajoutés aux échantillons (BDE-77, <sup>13</sup>C-BDE-209 et dipentyl phtalate). Ces échantillons subissent ensuite différentes étapes de traitement décrites par la

Figure 2.

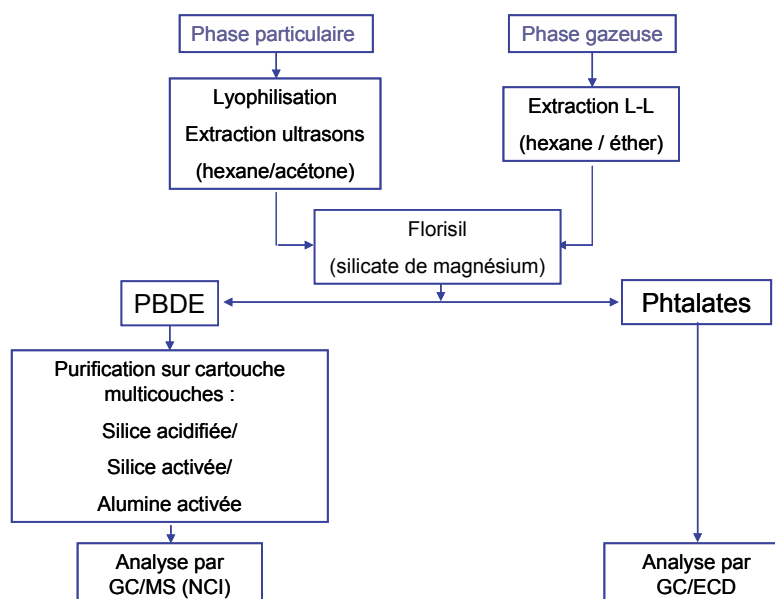


Figure 2 : Résumé des étapes de traitement des différents types d'échantillons

## 2.3 Echantillonnage et traitement des boues

Trois boues urbaines issues de différentes filières de traitement mises en œuvre par le SIAAP : Seine Aval (Achères), Seine Grésillons (Triel-sur-Seine), Seine Centre (Colombes). Les échantillons de boues, prélevés en mars 2009, ont été traités de la même façon que la phase particulaire de l'air (Figure 2).

## 3 Résultats et discussion

### 3.1 Phtalates

#### 3.1.1 Air ambiant

##### a) Variation temporelle de la concentration

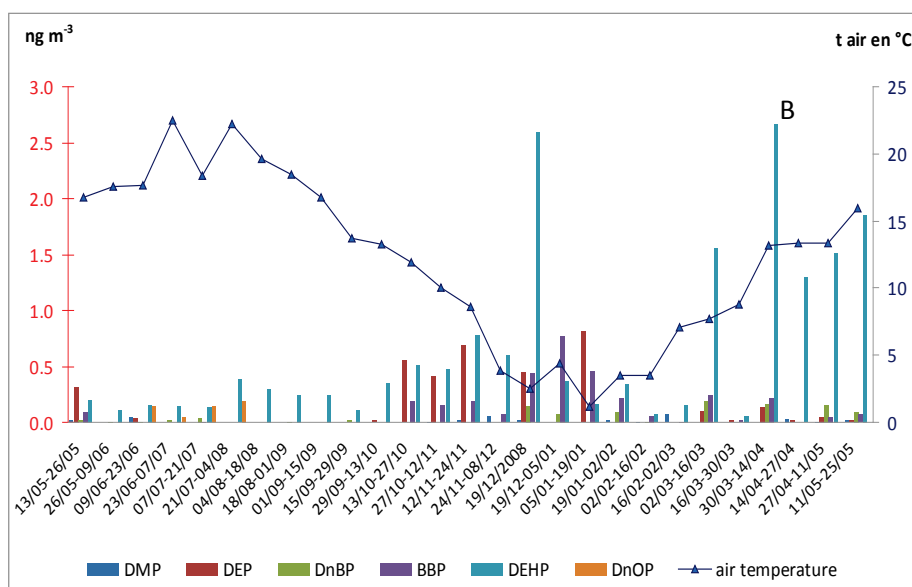
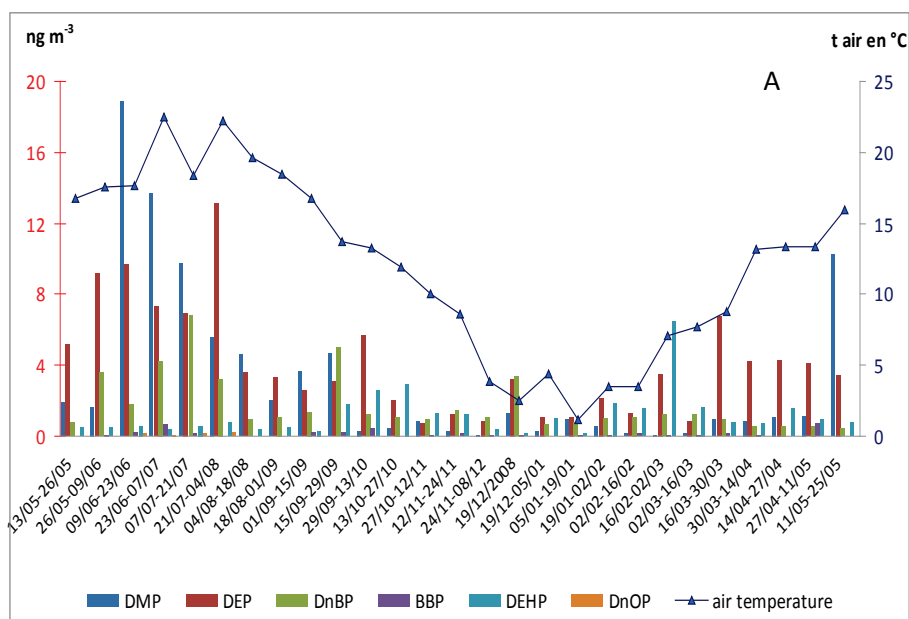
Pour cette étude, 27 prélèvements d'air extérieur sur le campus de l'UPMC ont été réalisés. Le Tableau 1 indique les concentrations en phtalates mesurées sur 1 an, de mai 2008 à mai 2009.

*Tableau 1 : Concentrations atmosphériques totales en phtalates*

Phtalates (ng m <sup>3</sup> )	moyenne	médiane	min	max
DMP	2.927	1.11	0.11	18.89
DEP	4.251	3.53	0.86	13.11
DnBP	1.824	1.09	0.55	6.86
BBP	0.267	0.21	0.00	0.78
DEHP	1.811	1.66	0.31	6.60
DnOP	0.111	0.08	0.01	0.22

Les concentrations observées en phase gazeuse et en particulaire sont représentés sur les 2 figures ci-après (Figure 3 A et B). Les mêmes remarques concernant les incidences respectives des phtalates dans chacune des phases selon leurs caractéristiques moléculaires, sont retrouvées. En phase gazeuse, les concentrations ont été jusqu'à 4 fois plus élevées pour les composés les plus légers en période estivale (24°C) qu'en période hivernale (2°C), en relation avec la volatilisation facilitée par les températures élevées.

Les corrélations entre les concentrations et la température pour le DMP et le DEP, sont significatives à  $p < 0.001$  ( $n=27$ ). En phase particulaire, au contraire, les plus fortes concentrations sont observées pour les composés les plus lourds (DEHP) en période hivernale, les basses températures favorisant leur adsorption.



**Figure 3 : Evolution annuelle des concentrations en phtalates : en phases gazeuse (A) et particulaire (B)**

*b) Profil moléculaire*

Le profil de répartition des phtalates montre une prépondérance du DEP, suivi du DnBP et le DEHP ne vient qu'en troisième position. Rudel et al. (2003) ont décrit également une prévalence de DEP mais dans l'air intérieur d'habitations aux Etats-Unis. Des concentrations du même ordre que les nôtres en DnBP et en DEHP dans l'air extérieur en zone urbanisée de Suède, ont été mesurées : 0.23 à 49.9 ng.m<sup>-3</sup> et 0.28 à 77.7 ng.m<sup>-3</sup>, respectivement (Thurén et Larsson, 1990). Cependant à Paris en 2002-2003, nos concentrations atmosphériques moyennes de DEHP ont été plus élevées : 17,5 ng.m<sup>-3</sup> (Teil et al., 2006). A cet égard, Clara et al. (2010) ont rapporté une chute de la consommation de DEHP en Europe, de 42% à 21%, de 1999 à 2006, celui-ci étant remplacé par du DiNP et du DiDP.

## 3.2 PBDE

### 3.2.1 Phase gazeuse de l'air

#### a) Variation temporelle de la concentration

La concentration totale des PBDE  $\Sigma$  8 PBDE : BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 et -209) dans la phase gazeuse de l'air ambiant à Paris centre varie de quelques pg à 39,5 pg.m<sup>-3</sup>, avec une médiane de 11,3 pg.m<sup>-3</sup> (n=27). Dans une étude faite au Canada (Gouin et al. 2006), cette variabilité a pu être observée à l'échelle journalière, la concentration en BDE-47 dans la phase gazeuse variant entre < 0,4 et 10,0 pg.m<sup>-3</sup>. Gouin et al. (2006) ont montré que cette fluctuation pouvait être expliquée par la variabilité journalière de la température (12,8 - 18,3°C). Chen et al. (2009) ont avancé la même explication pour la fluctuation diurne de la concentration des PBDE (phase particulaire et gazeuse) où la température moyenne pour un échantillon varie de 32 (journée) à 28 °C (la nuit).

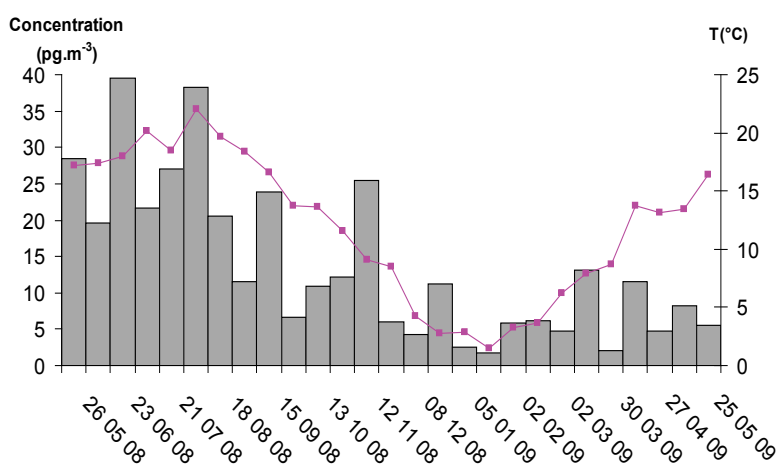


Figure 4 : Evolution temporelle de la température (trait rose) et de la concentration de  $\Sigma$  8 PBDE dans la phase gazeuse de l'air

Pour déterminer l'influence de la température sur les concentrations des PBDE dans la phase gazeuse, nous avons utilisé la relation de Clausius Clapeyron entre la pression partielle (Pa) en phase gazeuse et la température (K) :  $\ln P = f(1000/T)$ .

On observe une corrélation entre les pressions partielles de la plupart des PBDE légers (n Br < 7) et la température (exemple du BDE-47, figure 5a) ; la pression partielle est ainsi directement proportionnelle à la température. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres études (Gouin et al. 2005; Hoh et Hites 2005; Cetin et Odabasi 2008; St-Amand et al. 2008). Gouin et al. (2005) ont expliqué cette dépendance thermique de la concentration par l'importance de la volatilisation des PBDE de leurs sources d'émission pendant les mois chauds.

En revanche, comme le montre la Figure 5 b il n'y a pas de relation entre la pression partielle du BDE-209 la température ( $r^2 = 0,18$ )

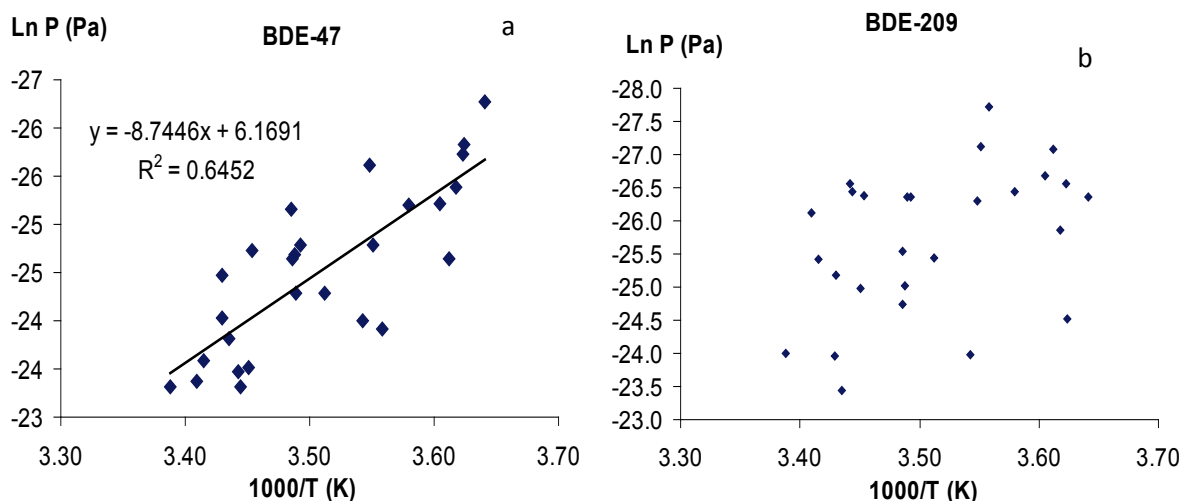


Figure 5 : Relation entre la température et la pression partielle (a) de  $\Sigma$  BDE-47 et (b) de BDE-209 dans la phase gazeuse de l'air

### b) Profil moléculaire

Le congénère dominant dans la phase gazeuse de l'air est le BDE-47 (49%) suivi par les BDE-209, -28, -99, -100, -153, -154 et -183 (Figure 6).

Plusieurs études (Shen et al. 2006; Mariani et al. 2008; Venier et Hites 2008) ont également rapporté que le BDE-47 était le congénère prédominant, quel que soit le milieu étudié et la saison considérée. Cependant, les congénères qui viennent en second lieu ne sont pas les mêmes dans toutes les études réalisées. Par exemple une étude canadienne montre également que le profil moléculaire de la phase gazeuse de l'air est dominé par le BDE-47 mais les autres composés les plus abondants sont le BDE-99 suivi par le BDE-100 (Su et al. 2007). En réalité, de nombreux facteurs peuvent intervenir au niveau du profil moléculaire des PBDE dans la phase gazeuse de l'air, telles que la nature du site d'échantillonnage (urbain, rural...) ou bien la formulation commerciale la plus utilisée localement.

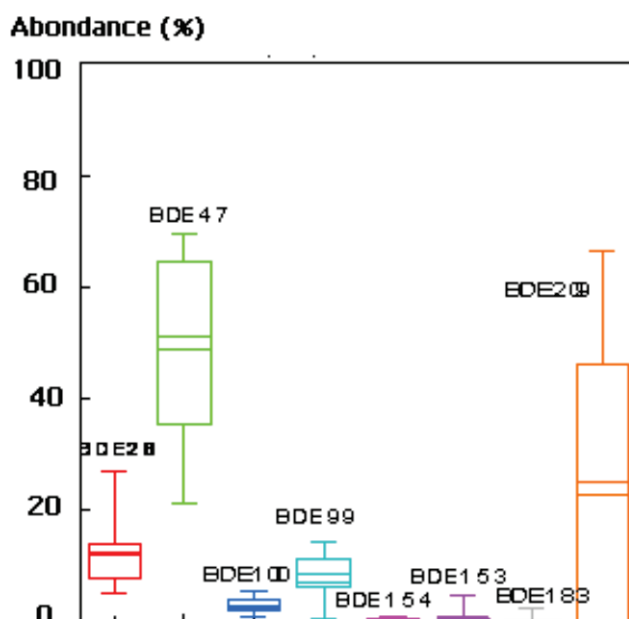


Figure 6 : Abondance relative de 8 PBDE dans la phase gazeuse de l'air

### 3.3 Phase particulaire de l'air

#### a) Variation temporelle de la concentration

La concentration totale de  $\sum 8$  PBDE dans la phase particulaire de l'air obtenue pendant la période d'échantillonnage varie de 5 pg à 180 pg.m<sup>-3</sup> avec une médiane de 12,5 pg.m<sup>-3</sup> (n=27).

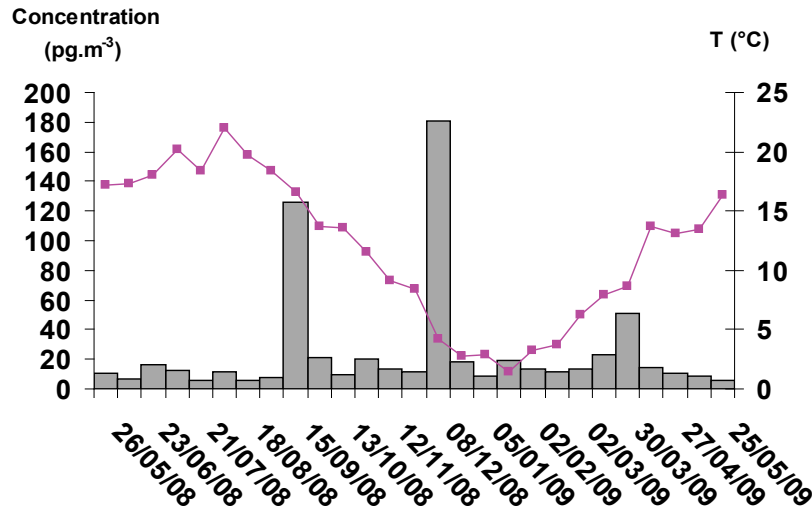


Figure 7 : Evolution temporelle de la température et de la concentration de  $\sum 8$  PBDE dans la phase particulaire de l'air

La concentration des PBDE associés aux aérosols solides présente des variations importantes (Figure 7) au cours de la période d'échantillonnage. De telles variations ont été observées en Italie (de quelques pg à plus de 15 pg.m<sup>-3</sup> dans la phase particulaire de l'air) (Mariani et al. 2008). Aucune variation saisonnière n'est observée si l'on prend en compte les 8 PBDE étudiés car le BDE 209 (largement majoritaire, cf. paragraphe « profil moléculaire ci-après) masque les tendances observées pour les congénères les plus légers. On observe en effet que les variations des concentrations en phase particulaire des congénères dont le degré de bromation varie de 3 à 6 sont liées à la température ( $R^2 = 0,56$  et  $p < 0,01$ ).

#### b) Profil moléculaire

L'abondance relative des 8 PBDE étudiés dans la phase particulaire de l'air pendant la période d'échantillonnage est présentée dans la Figure 8.

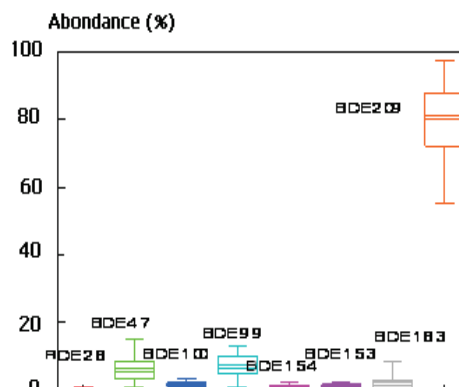
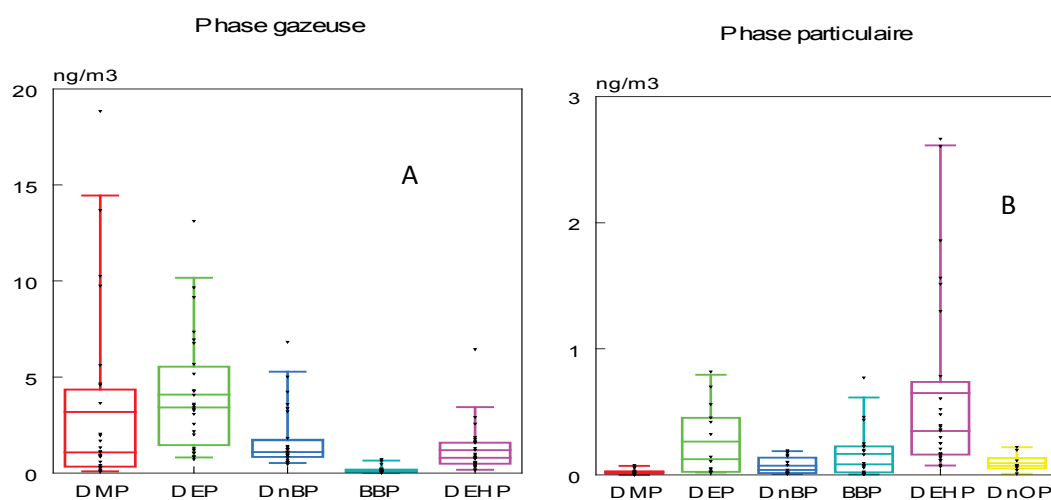


Figure 8 : Abondance relative de 8 PBDE dans la phase particulaire de l'air

Le BDE-209 est le congénère dominant dans cette phase avec une abondance moyenne de 80%, suivi par le BDE-99, puis le BDE-47. D'autres études faites en Chine, en Turquie, en Suède ont trouvé des résultats similaires à ceux de la présente étude (Agrell et al. 2004; Chen et al. 2006; Cetin et Odabasi 2008). Ces résultats sont liés à la faible volatilité du BDE-209, composé majoritaire dans les compartiments environnementaux abiotiques.

### 3.4 Répartition phase gazeuse / phase particulaire de l'air

#### 3.4.1 Phtalates



**Figure 9: Répartition moyenne des phtalates en phase gazeuse (A) et en phase particulaire (B)**

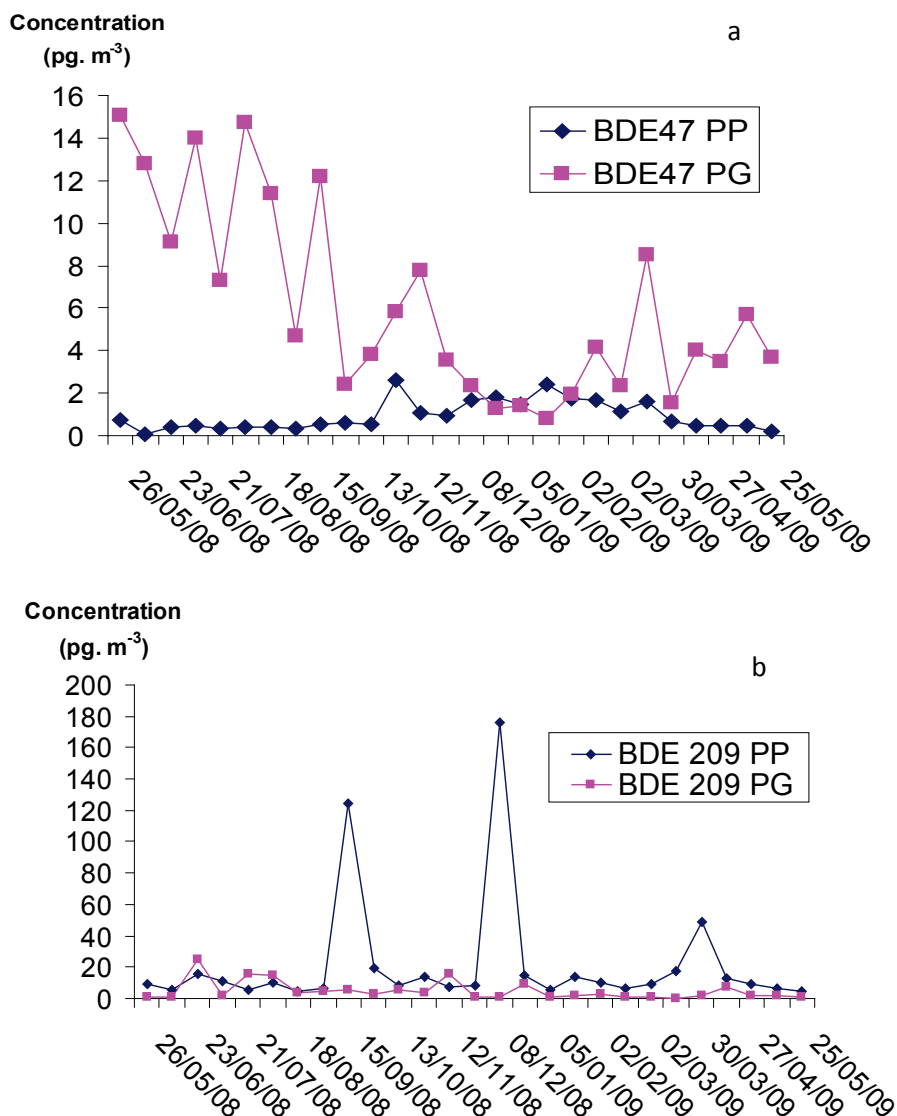
Les phtalates ont été plus abondants en phase gazeuse qu'en phase particulaire, d'un facteur 2 à 3 (Figure 9). Les composés les plus légers (DMP et DEP) et, globalement, les phtalates possédant des chaînes alcoyles de moins de 6 C, sont davantage représentés en relation avec leur pression de vapeur saturante plus élevée (Figure 9A). La remarque inverse s'applique à la phase particulaire avec la teneur en DEHP majoritaire (Figure 9 B).

**Tableau 2 : Evolution de la répartition des composés en phase gazeuse en relation avec leur pression de vapeur saturante**

composé	pression vapeur saturante mmHg	% composé en phase gazeuse
DMP	$2 \cdot 10^{-3}$	90.9
DEP	$1 \cdot 10^{-3}$	89.0
DnBP	$2.7 \cdot 10^{-5}$	93.6
BBP	$5 \cdot 10^{-6}$	48.1
DEHP	$1 \cdot 10^{-7}$	64.9
DnOP	$1 \cdot 10^{-7}$	0

### 3.4.2 PBDE

Les résultats obtenus au niveau de cette étude montrent que les 7 BDE les plus légers sont présents à 70% dans la phase gazeuse de l'air, contrairement au BDE-209 présent à seulement 17% dans cette même phase. Pour mieux visualiser la répartition des PBDE entre les deux phases, nous avons présenté sur la Figure 10 l'évolution temporelle des deux congénères dominants dans la phase gazeuse et particulaire de l'air (BDE-47 et BDE-209 respectivement).



**Figure 10 : Evolution temporelle des concentrations de BDE-47 (a) et du BDE-209 (b) dans les phases gazeuse et particulaire de l'air ambiant**

Le BDE-47 et le BDE-209 sont présents dans les deux phases, à des proportions variables. Néanmoins, le BDE-47 est majoritairement présent en phase gazeuse du fait de son caractère semi-volatil, tandis que le BDE 209 est lui majoritairement présent en phase particulaire, principalement du fait de son caractère peu volatil. Par ailleurs, le BDE-47 a également comme origine des sources secondaires (échanges surface-air), largement influencées par la température, contrairement au BDE-209 qui provient plutôt de sources primaire (ex : poussière) (Ter Schure et al. 2004a). Cette différence d'origine peut également contribuer à expliquer la répartition de ces deux congénères entre les deux phases.

D'autre part, pour étudier la répartition des congénères légers (tri - hexa bromés) entre les deux phases de l'air nous avons utilisé le coefficient de partage ( $K_p$ ) donné par la formule (1) où F et A sont les concentrations particulaire et gazeuse respectivement données en  $\text{pg.m}^{-3}$  tandis que PTS est la matière particulaire totale en suspension ( $\mu\text{m.m}^{-3}$ ) (Hoh et Hites 2005).

$$K_p = \frac{F / PTS}{A} \quad (1)$$

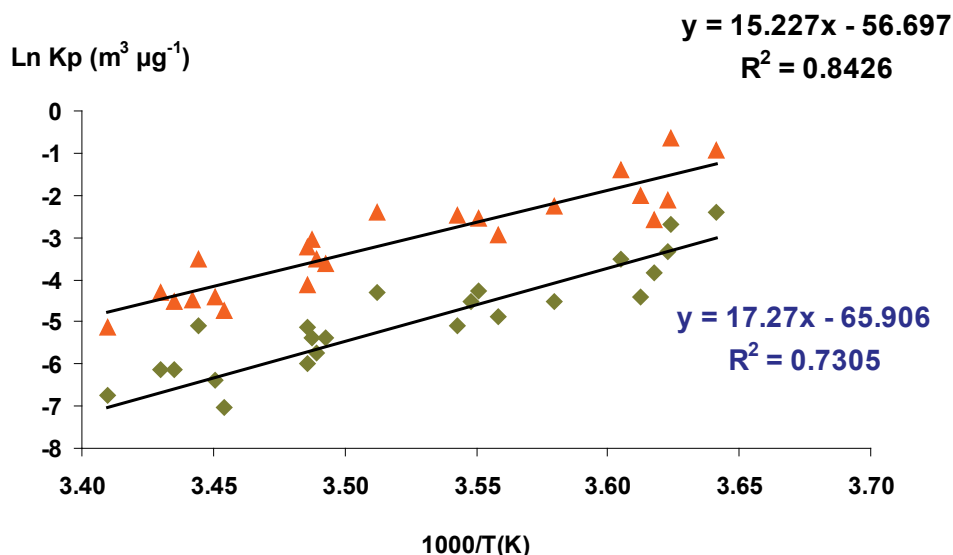


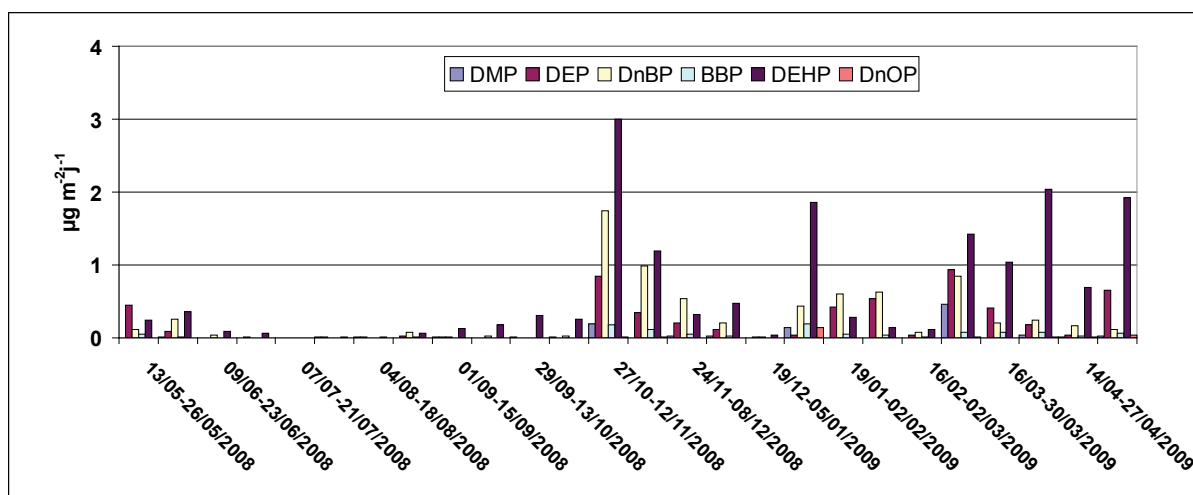
Figure 11 : Relation entre  $\text{Ln } K_p$  et  $1000/T$  pour le BDE-47 et le BDE-99

Outre la concentration en aérosols solides,  $K_p$  est également en fonction de la température (MacDonald et al. 2005) ; la Figure 11 présente ainsi  $\text{Ln } K_p = f(1000/T)$  pour les deux principaux PBDE en phase gazeuse (BDE-47 et BDE-99). Pour ces deux composés, nous avons trouvé une forte dépendance de  $\text{Ln } K_p$  en fonction de la température, sur la plage de température observée durant notre étude (275 à 293 K) :  $R^2 = 0,72$  et  $R^2 = 0,84$  respectivement, avec  $p < 0,05$  (Pearson). Des résultats similaires ont été trouvés par Hoh et al. (2005), avec dans le cas du BDE-47 et du BDE-99 une forte corrélation entre  $\text{Ln } K_p$  et la température ambiante ( $R^2 = 0,74-0,79$ ).

### 3.5 Dépôts atmosphériques

#### 3.5.1 Phtalates

Dans les retombées atmosphériques totales intégrées par périodes de 15 jours, les flux des différents phtalates ont été suivis tout au long l'année. Dans l'ensemble, les flux ont été jusqu'à 30 fois plus faible pendant la période chaude (Figure 12). Ce résultat est en accord avec les observations de Guidotti et al. (2000). La constante de la loi de Henry est alors plus élevée et le passage vers l'aérosol, réduit. Au contraire, par températures basses, ce passage des phtalates vers l'aérosol est facilité, ce qui augmente le lessivage.



**Figure 12 : Evolution annuelle des flux journaliers de phtalates ( $\mu\text{g m}^{-2}\text{j}^{-1}$ ) dans le dépôt atmosphérique total**

La répartition des phtalates entre phase dissoute et phase particulaire sont indiqués dans le tableau ci-dessous

**Tableau 3 : Répartition des phtalates dans la phase particulaire et la phase soluble des dépôts atmosphériques totaux**

	Conc. $\mu\text{g/L}$	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	DiBP
phase particulaire	moyenne	0.015	0.026	0.070	0.020	0.615	0.005	0.066
	max	0.083	0.088	0.315	0.093	2.921	0.030	0.258
	min	0.000	0.003	0.001	0.000	0.004	0.000	0.002
phase soluble	moyenne	0.094	0.303	0.292	0.014	0.334	0.004	1.014
	max	0.248	0.762	1.812	0.046	2.126	0.004	2.354
	min	0.001	0.109	0.042	0.002	0.047	0.004	0.193

### 3.5.2 PBDE

#### a) Flux de dépôt total :

Le flux moyen de  $\sum 8$  PBDE dans le dépôt total est de  $18,2 \text{ ng. m}^{-2}. \text{j}^{-1}$  ( $n=25$ ). Ce résultat est du même ordre de grandeur que le flux déterminé par Moon et al. (2007) sur un site urbain en Corée ( $16,9 \text{ ng. m}^{-2}. \text{j}^{-1}$ ,  $n=12$ ). Il est important de noter que ces auteurs ont uniquement considéré la phase particulaire du dépôt total et qu'ils ont analysé les mêmes congénères que dans notre étude. Ce résultat est également en bon accord avec le flux déterminé par Ter Schure et al. (2004b), pour les mêmes congénères et dans la même phase et sur un site urbain en Suède ( $21,3 \text{ ng. m}^{-2}. \text{j}^{-1}$  avec  $n=24$ ).

Le flux total de  $\sum 7$  PBDE est relativement constant sur l'année ( $0,32 - 2,44 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ), tandis que celui du BDE-209 est beaucoup plus variable ( $4,9 - 92,3 \text{ ng.m}^{-2}. \text{j}^{-1}$ ).

Les variations temporelles des hauteurs de précipitations et du flux de PBDE (dépôt total) pourraient suggérer l'existence d'une relation entre ces deux variables. Cependant, une analyse des données par régression linéaire indique l'absence de corrélation ( $R^2=0,021$  avec  $p > 0,05$  Pearson). En effet, le dépôt total est la résultante du dépôt de temps sec et du dépôt de temps de pluie ; par conséquent, la variation temporelle du volume de pluie ne suffit pas à expliquer la fluctuation temporelle du flux total de PBDE. On notera enfin que le flux de dépôt total n'est pas corrélé à la contamination de l'air ambiant (test de Pearson,  $p > 0,05$ ).

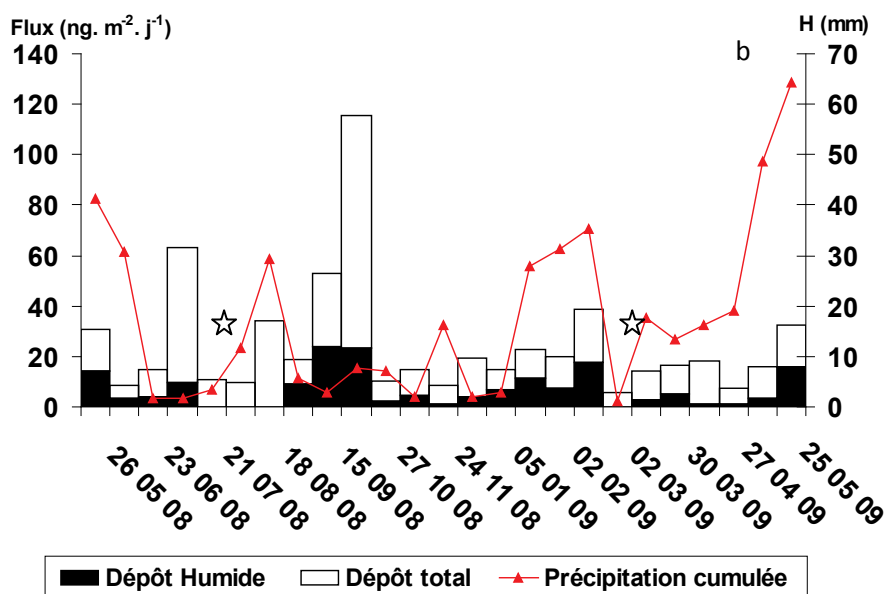
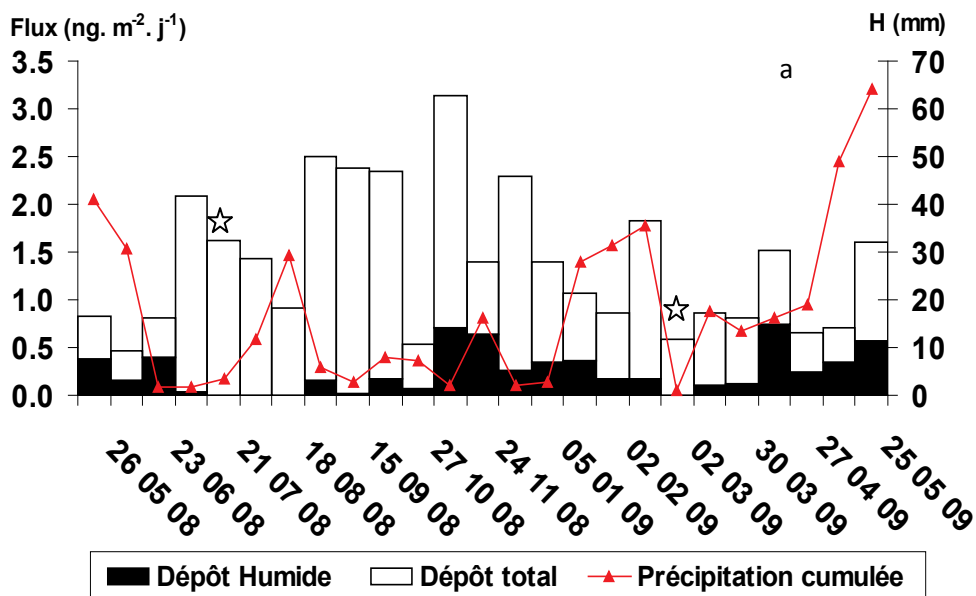


Figure 13 : Evolution temporelle de la pluie et du flux de dépôt total et humide : (a)  $\Sigma 7$  BDE (209 exclu) et (b) BDE-209 ; ☆ absence d'échantillon de dépôt humide

#### b) Flux de dépôt humide

Le flux moyen de  $\Sigma 8$  PBDE associé au dépôt humide est égal à 8,5 ng m<sup>-2</sup>. j<sup>-1</sup> (n=21) (Figure 13). Ces valeurs correspondent à la phase particulaire uniquement car les concentrations en phase dissoute étaient inférieures à la limite de quantification. Ter Schure et al. (2004b) ont trouvé un résultat du même ordre de grandeur sur un site urbain en Suède (flux moyen égal à 4,9 ng.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, n=12). Notre résultat est cependant plus faible que celui déterminé sur un site périurbain en Italie (Gambaro et al. 2009) : 20,9 ng.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> (n=7), pour les mêmes congénères (à l'exception notable du BDE-209). Aucune comparaison du flux moyen des PBDE dans la phase particulaire du dépôt humide avec la littérature n'était fournie par Gambaro et al. (2009).

Le flux de PBDE ( $\sum 8$  PBDE) dans le dépôt humide est en moyenne six fois moins important que celui du dépôt total (Figure 13). Ter schure et al (2004b) ont reporté un résultat du même ordre de grandeur que celui de notre étude, avec un flux de  $\sum 8$  PBDE (même congénères que notre étude) du dépôt humide une fois et demi moins important que celui du dépôt total.

### b) Profil dépôt atmosphériques

Le BDE-209 est le congénère dominant dans le dépôt total et humide suivi par les BDE-99, -47, -154, -100, -183, -153 et -28 comme le montre la Figure 14.

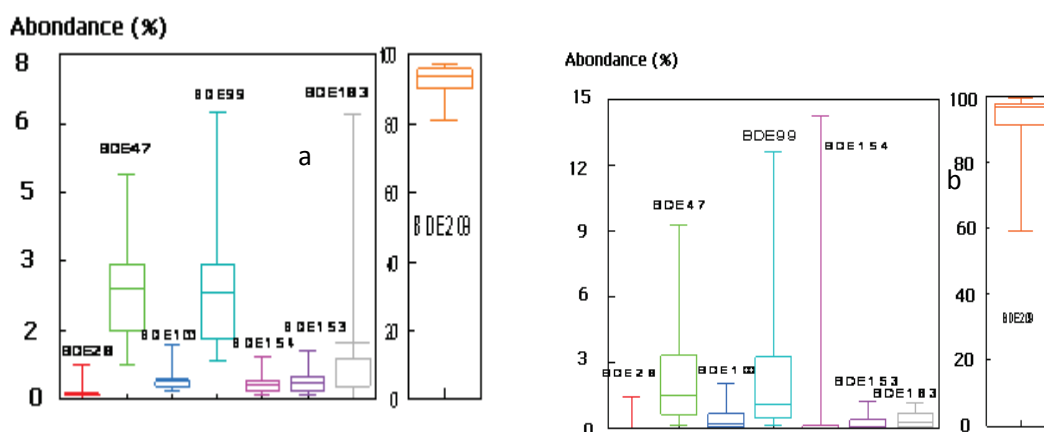


Figure 14 : Profil moléculaire du dépôt total (a) et humide (b)

La dominance du BDE-209 dans le dépôt total a été reportée par plusieurs études faites dans des sites urbains (Ter Schure et Larsson 2002; Moon et al., 2007)). On trouve ensuite le BDE 47 et le BDE 99, avec des abondances relatives voisines, en bon accord avec la littérature (Ter schure et al., 2002; Hayakawa et al., 2004). Des résultats similaires sont observés pour le dépôt de temps de pluie.

## 3.6 Boues urbaines

### 3.6.1 Phtalates

Les boues de trois stations d'épuration du SIAAP ont été étudiées. Le profil moléculaire des phtalates est comparable dans ces trois échantillons, le DEHP étant majoritaire Figure 15. Celui-ci, plus hydrophobe, est majoritairement éliminé par décantation tandis que les composés plus hydrophiles sont plus sensibles à la dégradation biologique dans les bassins d'aération. Au vu des résultats obtenus sur ces échantillons, les boues de la station des Grésillons sont plus contaminées, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment (Dargnat et al., 2009).

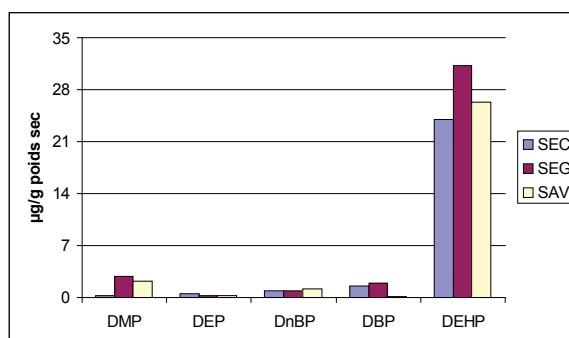


Figure 15 : Teneurs en phtalates dans les boues de 3 stations d'épuration (SEC, Colombes ; SEG, Les Grésillons et SAV, Seine-Aval)

### 3.6.2 PBDE

Les teneurs de  $\sum 8$  PBDE dans les trois types de boues varient entre 388 et 660 ng.g<sup>-1</sup> (poids sec) avec une moyenne de 514 ng.g<sup>-1</sup>.

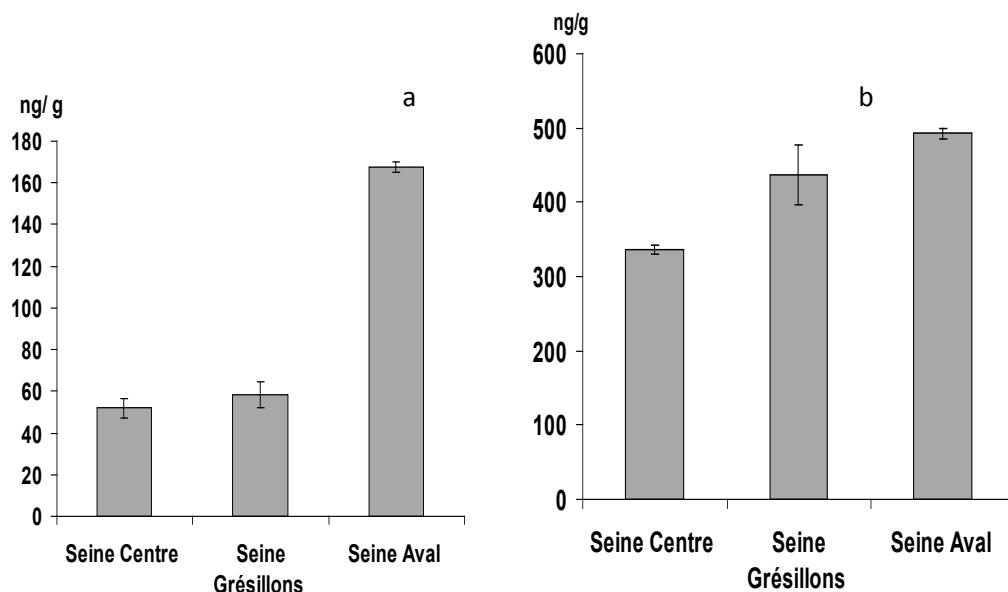


Figure 16 : Teneurs des boues en 7 PBDE (a) et en BDE 209 (b)

Des résultats similaires ont été obtenus en Allemagne sur des boues urbaines issues de 8 STEP de différentes capacités (186 à 781 ng.g<sup>-1</sup>, poids sec, avec une moyenne de l'ordre de 418 ng.g<sup>-1</sup>) (Knoth et al., 2007). Contrairement aux phtalates, les boues de Seine Aval semblent plus contaminées en PBDE que les autres types de boues. Les données dont on dispose ne nous permettent cependant pas de conclure pour le moment ; il sera nécessaire de répéter ces analyses.

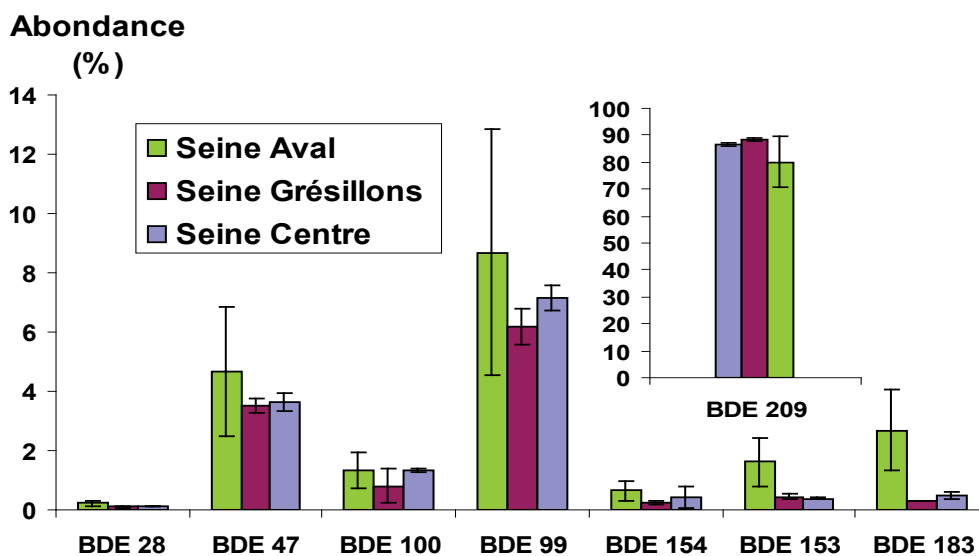


Figure 17 : Profil moléculaire de trois types de boues urbaines

Les trois types de boues ont un profil moléculaire similaire, marqué par la dominance du BDE-209, ce qui reflète l'utilisation des différentes formulations commerciales. Le BDE-209 est l'unique congénère dont l'utilisation est encore permise dans l'Union Européenne (à l'exception des équipements électriques et électroniques depuis 2008 (Directive RoHS (BSEF 2009))).

### 3.7 Importance relative des apports atmosphériques et des apports par épandage des boues urbaines

La fréquence d'épandage légal de boues de stations sur sols agricoles est de 1 fois tous les 10 ans. Nous avons donc comparé les apports par épandage de boues urbaines aux apports par les retombées atmosphériques totales sur la même période (Tableau 4). Les apports ont été 10 fois et 11 fois plus élevés par épandage que par les retombées atmosphériques totales pour les phtalates et les PBDE respectivement.

**Tableau 4 : Apport par épandage de boue et par dépôt atmosphérique total au sol agricole pendant 10 ans**

	Epandage µg/m2	Dépôt total atmosphérique µg/m2/10ans	Rapport boue/dépôt atmosphérique total
<b>DMP</b>	2689	139	19,4
<b>DEP</b>	531	758	0,7
<b>DnBP</b>	1483	1029	1,4
<b>BBP</b>	1823	156	11,7
<b>DEHP</b>	40768	2277	17,9
<b>DnOP</b>	n.d.	35	–
<b>Σ 6 phtalates</b>	47294	4394	10,8
<b>Σ 7 BDE</b>	139	4	33,0
<b>BDE-209</b>	633	65	10,0
<b>Σ 8 BDE</b>	772	69	11,0

Nous avons également tenté d'estimer l'impact de ces apports sur les teneurs en PBDE dans les sols agricoles. Les hypothèses retenues sont les suivantes : sol remanié sur 25 cm et masse volumique du sol égale à 2,5 g cm<sup>-3</sup>. Il s'agit d'une hypothèse haute ne prenant en compte ni la dégradation, ni le transport des PBDE associé aux infiltrations d'eau, ni les échanges sol/atmosphère. Ces résultats sont présentés dans le tableau 5.

**Tableau 5 : Estimation de la contamination du sol agricole sur 10 ans**

	Apport par épandage de boues urbaines	Apport par dépôt atmosphérique total pendant 10 ans
	ng/g sol agricole remanié	ng/g sol agricole remanié
<b>DMP</b>	4,30	0,20
<b>DEP</b>	0,80	1,20
<b>DnBP</b>	2,40	1,60
<b>BBP</b>	2,90	0,20
<b>DEHP</b>	65,20	3,60
<b>DnOP</b>	n.d	0,10
<b>Σ6 phtalates</b>	75,60	7,00
<b>Σ 7 BDE</b>	0,22	0,01
<b>BDE-209</b>	1,01	0,10
<b>Σ 8 BDE</b>	1,23	0,11

#### 4 Conclusions & perspectives

Cette étude a mis en évidence la présence dans l'air ambiant francilien de 7 congénères de PBDE dont l'utilisation est interdite au sein de l'union européenne depuis 2001 ; elle a également permis de démontrer que le BDE-209, seul congénère encore autorisé à l'emploi dans l'UE était largement majoritaire. Les niveaux observés varient entre quelques  $\text{pg.m}^{-3}$  et  $180 \text{pg.m}^{-3}$ .

Source de contamination à l'échelle du bassin versant, les retombées atmosphériques ont été également analysées durant cette étude. Nous avons pu mettre en évidence la présence des phtalates et des PBDE dans ces retombées atmosphériques. Les flux de dépôt total ont été estimés : de 5 à  $95 \text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour les PBDE et de  $0,01$  à  $5,9 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour les phtalates. Autre source potentielle de PBDE et de phtalates, les boues urbaines de trois STEP franciliennes ont été étudiées et des teneurs en phtalates et en PBDE élevées ont été observées, en bon accord avec la littérature.

Cette étude préliminaire nous a permis de montrer que les apports atmosphériques sont environ 10 fois moins importants que les apports par épandage des boues urbaines sur une parcelle agricole. Il s'agit cependant d'une première estimation qui devra être affinée. Ces résultats seront ainsi complétés par l'étude de la variation spatiale de la concentration des PBDE dans l'air extérieur en prélevant de nouveaux échantillons en milieu urbain, périurbain et rural. De nouveaux échantillons de boue seront également analysés, afin de mieux estimer la contribution des différentes sources de PBDE et de phtalates à l'échelle de l'Ile-de-France.

#### Remerciements

Nous tenons à remercier le SIAAP pour la collecte des échantillons de boues, Météo-France pour la fourniture des données météorologiques, le conseil Régional Ile-de-France pour le financement de l'allocation de recherche de K. Tlili (R2DS) et le programme PIREN-Seine pour le financement de ce projet.

## Références

- Agrell C., ter Schure A. F. H., Sveder J., Bokenstrand A., Larsson P. et Zegers B. N. (2004). "Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: Atmospheric concentrations." *Atmospheric Environment* 38(30): 5139.
- BSEF (2009). European regulation and brominated flame retardants.
- Cetin B. et Odabasi M. (2008). "Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey." *Chemosphere* 71(6): 1067.
- Chen D., Bi X., Zhao J., Chen L., Tan J., Mai B., Sheng G., Fu J. et Wong M. (2009). "Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an E-waste dismantling region." *Environmental Pollution* 157(3): 1051.
- Chen L.-G., Mai B.-X., Bi X.-H., Chen S.-J., Wang X.-M., Ran Y., Luo X.-J., Sheng G.-Y., Fu J.-M. et Zeng E. Y. (2006). "Concentration Levels, Compositional Profiles, and Gas-Particle Partitioning of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Atmosphere of an Urban City in South China." *Environmental Science & Technology* 40(4): 1190.
- Gambaro A., Radaelli M., Piazza R., Stortini A. M., Contini D., Belosi F., Zangrando R. et Cescon P. (2009). "Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon." *Chemosphere* 76(8): 1017.
- Gouin T., Harner T., Daly G. L., Wania F., Mackay D. et Jones K. C. (2005). "Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control." *Atmospheric Environment* 39(1): 151.
- Gouin T., Thomas G. O., Chaemfa C., Harner T., Mackay D. et Jones K. C. (2006). "Concentrations of decabromodiphenyl ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport." *Chemosphere* 64(2): 256.
- Hayakawa K., Takatsuki H., Watanabe I. et Sakai S.-i. (2004). "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan." *Chemosphere* 57(5): 343.
- Hoh E. et Hites R. A. (2005). "Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States." *Environmental Science & Technology* 39(20): 7794.
- Knoth W., Mann W., Meyer R. et Nebhuth J. (2007). "Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany." *Chemosphere* 67(9): 1831.
- Macdonald R. W., Harner T. et Fyfe J. (2005). "Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data." *Science of The Total Environment* 342(1-3): 5.
- Mariani G., Canuti E., Castro-Jiménez J., Christoph E. H., Eisenreich S. J., Hanke G., Skejo H. et Umlauf G. (2008). "Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments." *Chemosphere* 73(1, Supplement 1): S114.
- Moon H.-B., Kannan K., Lee S.-J. et Choi M. (2007). "Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea." *Chemosphere* 66(4): 585.
- Shen L., Wania F., Lei Y. D., Teixeira C., Muir D. C. G. et Xiao H. (2006). "Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere." *Environmental Pollution* 144(2): 434.
- St-Amand A. D., Mayer P. M. et Blais J. M. (2008). "Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill." *Atmospheric Environment* 42(13): 2948.
- Su Y., Hung H., Brice K. A., Su K., Alexandrou N., Blanchard P., Chan E., Sverko E. et Fellin P. (2009). "Air concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in 2002-2004 at a rural site in the Great Lakes." *Atmospheric Environment* In Press, Corrected Proof.
- Su Y., Wania F., Lei Y. D., Harner T. et Shoeib M. (2007). "Temperature Dependence of the Air Concentrations of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in a Forest and a Clearing." *Environmental Science & Technology* 41(13): 4655.

- Ter Schure A. F. H., Agrell C., Bokenstrand A., Sveder J., Larsson P. et Zegers B. N. (2004b). "Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition." Atmospheric Environment 38(30): 5149.
- Ter Schure A. F. H. et Larsson P. (2002). "Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund)." Atmospheric Environment 36(25): 4015.
- Ter Schure A. F. H., Larsson P., Agrell C. et Boon J. P. (2004a). "Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic sea." Environmental Science & Technology 38(5): 1282-1287.
- Venier M. et Hites R. A. (2008). "Flame Retardants in the Atmosphere near the Great Lakes." Environmental Science & Technology 42(13): 4745.