

Action 4.2.3 Transfert de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface

Blanchard M.¹, Teil M.-J., Motelay-Masséi A., Garban B., Ollivon D., Tiphagne K. et Chevreuil M.
¹ : Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes,
UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris
<mailto:Martine.Blanchard@ccr.jussieu.fr>

PIREN-Rapport-423-2004-01-29.doc

Action 4.2.3 Transfert de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface	1
1. Introduction	1
2. Matériel et Méthodes	2
2.1. Echantillonnage	2
2.1.1 Compartiment atmosphérique.....	2
2.1.2 Eaux de surface.....	3
2.2. Extraction et dosage.....	3
3. Résultats et discussion	4
3.1. Atmosphère.....	4
3.2. Retombées atmosphériques	5
3.3. Eaux de surface.....	8
4. Conclusions et perspectives	10
5. Références	10
6. Annexe.....	12

1. Introduction

Les phtalates ou di-esters de l'acide orthophtalique sont utilisés en grande quantité dans la fabrication des matières plastiques qui font partie de notre environnement quotidien : emballages alimentaires, fibres textiles, revêtements de surfaces d'habitation, matériel médical, cette liste n'étant pas exhaustive. Leur production mondiale a doublé depuis 30 ans : elle était de 3 millions de t en 2001 (Hervé-Bazin *et al.*, 2001). L'ensemble est largement dominé par le diéthylhexyl phtalate (DEHP) (1/4 de la fabrication), suivi par ordre d'importance décroissante, par le butylbenzyl phtalate (BBP), le di-n-butyl phtalate (DnBP) et enfin le diéthyl phtalate (DEP) et le diméthyl phtalate (DMP).

Or, ces composés semblent impliqués en particulier chez les Rongeurs, dans des effets perturbateurs endocriniens, dont les mécanismes sont actuellement étudiés (Sultan *et al.*, 2001 ; Akingbemi, 2003). Par ailleurs, ils semblent suspectés d'induire des processus de cancérogenèse et de mutagenèse (Moore, 2002) et représentent donc un danger potentiel pour l'ensemble de la biosphère.

Les phtalates sont dispersés dans l'environnement pendant leur fabrication, leur utilisation ou leur mise en décharge et du fait de leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur pression de vapeur saturante relativement élevée et leur coefficient de partage octanol/eau, ils subissent des processus de volatilisation dans le compartiment atmosphérique et de déposition sur les sols et les eaux de surface (Staples, 1997).

Dans l'objectif général d'élucider leur cycle biogéochimique, notre action en 2003, a particulièrement concerné le compartiment atmosphérique et les eaux de surface. D'une part, nous avons recherché les 6 phtalates suivants : DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP et DnOP dans le compartiment atmosphérique et étudié leur répartition entre phase gazeuse et particulaire. Ensuite, nous avons étudié les processus de dépôts atmosphériques secs ou humides en précisant les rôles respectifs des phases gazeuses ou dissoutes en regard des phases particulières. D'autre part, concernant les eaux de surface, ces composés ont été étudiés à différents sites de la Seine et deux

affluents, la Marne et l'Oise. Enfin, nous avons considéré les bilans des apports par l'atmosphère et les débits dans les rivières pour la période d'étude.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Echantillonnage

2.1.1 Compartiment atmosphérique

Notre étude a été menée au cours des différentes saisons, de mars 2002 à avril 2003. Différents types de prélèvements bimensuels ont été réalisés simultanément en milieu central urbain sur le toit de l'Université P. & M. Curie (Paris 5^{ème}).

D'une part, des prélèvements d'échantillons d'air ambiant d'un volume de 600 m³ environ, ont été effectués à l'aide d'un dispositif muni d'une pompe à haut débit. La phase particulaire a été retenue par un filtre en fibre de verre de porosité 0.45 µm. La phase gazeuse a été fixée sur deux résines Amberlite (Figure 1).

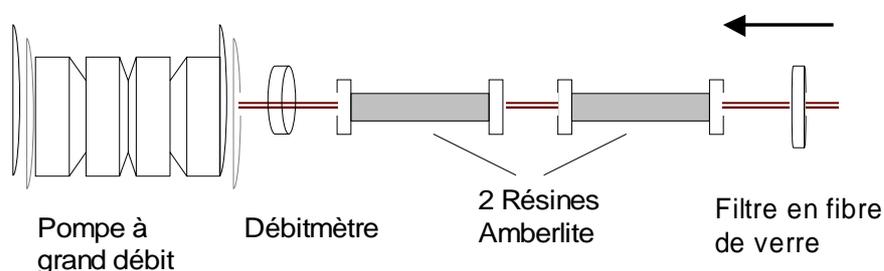


Figure 1. Dispositif de prélèvement de l'air ambiant.

D'autre part, des échantillons de retombées atmosphériques totales constituées des dépôts secs et humides, ont été recueillis par un système d'entonnoir en acier inoxydable relié à une bouteille d'aluminium dans une boîte isotherme. Simultanément, l'eau de pluie a été prélevée isolément par un dispositif muni d'un détecteur d'humidité. Dans les deux cas, le volume des échantillons a été de 3 L environ.

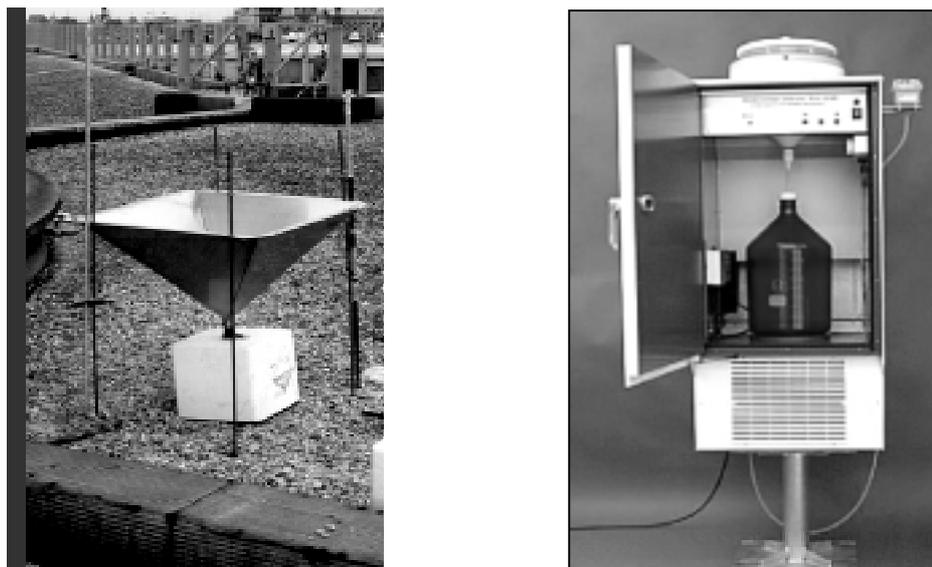


Figure 2. Préleveurs de retombées atmosphériques totales et d'eau de pluie.

2.1.2 Eaux de surface

Des prélèvements de 3 L ont été effectués en février 2003, dans la Seine et deux de ses affluents en région parisienne, depuis l'amont du confluent avec la Marne jusqu'à l'aval du confluent avec l'Oise (Figure 3). Le régime était de hautes eaux, hors crue (débits de la Seine : de $410 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en amont à $750 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en aval, de la Marne : $200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et de l'Oise : $180 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

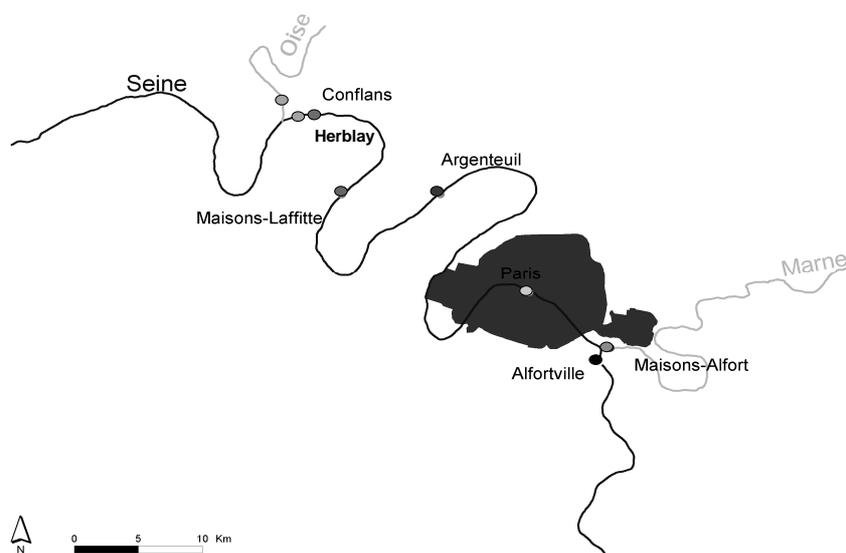


Figure 3. Localisation des sites de prélèvement.

2.2. Extraction et dosage

Les phtalates de l'air ambiant ont été d'une part, extraits des résines au Soxhlet pendant 5 jours par 300 mL d'un mélange hexane/ether diéthylique 90/10, puis transférés dans de l'hexane à un volume de 0.5 mL et d'autre part, extraits des filtres au ballon à reflux pendant 24 h, par 100 mL de dichlorométhane, transférés dans de l'hexane et concentrés à 0.5 mL.

Les phtalates des échantillons d'eau de pluie et d'eau de surface ont été extraits par un mélange hexane/dichlorométhane (85/15) puis transférés dans de l'hexane et concentrés à 0.5 mL.

Le dosage a été réalisé par CPGHR avec un standard externe (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP et DnOP). Les solvants étaient de qualité picograde. Des blancs ont été réalisés à chaque étape du traitement et tous ont été situés en dessous de la limite de détection (4 ng L^{-1}).

3. Résultats et discussion

3.1. Atmosphère

Les composés prépondérants dans le compartiment atmosphérique ont été le DnBP (valeur moyenne, 22.2 ng m^{-3}) suivi du DEHP (18.9 ng m^{-3}) (Figure 4). Cette distribution ne reflète pas celle de la production en Europe du fait de différents facteurs qui interviennent sur la dégradation des composés. En effet, la production des différents composés en Europe en tonnes par an s'élève à 400 000 – 500 000 pour le DEHP, 20 000 – 50 000 pour le BBP, 20 000 – 40 000 pour le DnBP et 10 000 – 20 000 pour le DEP + DMP (Harris *et al.*, 1997). La demi-vie du DnBP dans l'air est 3 fois plus élevée que celle du DEHP (Atkinson, 1988). Plus les composés ont des chaînes aliphatiques importantes, plus ils sont susceptibles d'être attaqués par des radicaux libres.

De plus, les sources précises d'apport de phtalates à l'atmosphère sont mal définies et peu documentées. Il peut s'agir de sources diffuses ou ponctuelles et qui ont lieu à différents stades: synthèse industrielle, utilisation ou rejet de produits usagés.

Nos résultats sont du même ordre que ceux de Thurén et Larsson (1990) dans une région urbanisée de Suède. Par contre, Giam et al (1978) ont trouvé des valeurs 4 à 15 fois plus faibles au dessus de l'océan atlantique.

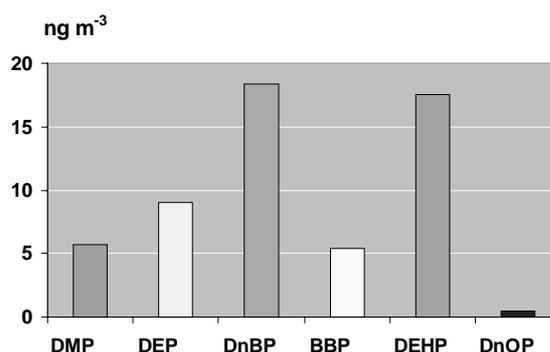


Figure 4. Concentration moyenne des phtalates dans le compartiment atmosphérique à Paris.

On observe une répartition différente des composés entre la phase gazeuse et particulaire avec une prépondérance des composés les plus légers en phase gazeuse. La phase gazeuse représente 94 à 65 % les composés à moins de 6 carbones par chaîne, du DMP au BBP sont principalement représentés dans la phase gazeuse tandis que dans la phase particulaire, le DEHP est prépondérant (Figure 5).

Ce comportement s'explique par leurs caractéristiques telles que le poids moléculaire (les capacités d'adsorption sur les particules sont d'autant plus importantes qu'il est élevé) ou la pression de vapeur saturante (qui diminue du plus léger au plus lourd et rend compte de la plus grande proportion de composés à chaînes carbonées courtes dans la phase gazeuse) (Tableau 1).

On a observé d'une part, entre les concentrations des composés en phase gazeuse et leur poids moléculaire, une corrélation inverse ($p < 0.01$) et d'autre part, entre les concentrations des composés et leur pression de vapeur saturante une corrélation directe ($p < 0.05$).

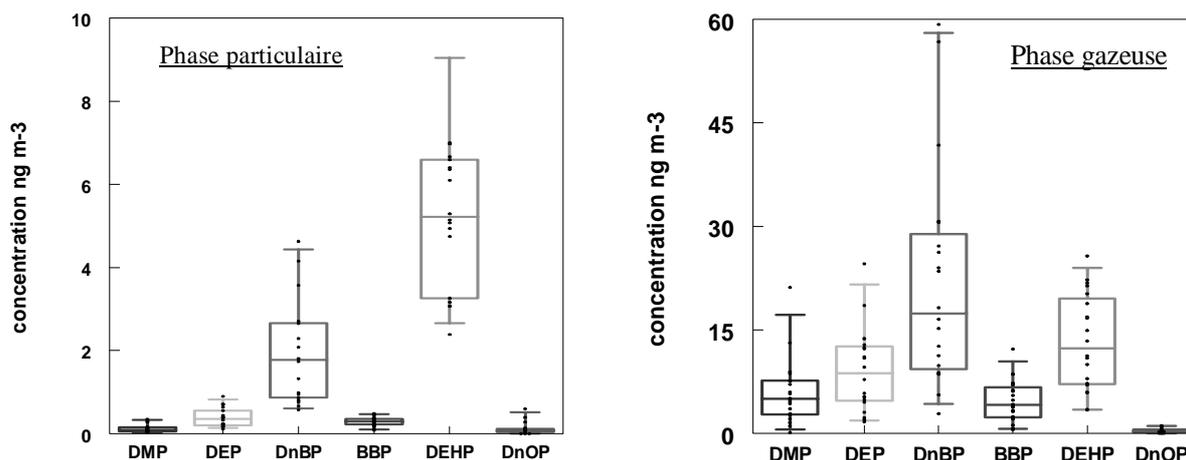


Figure 5. Répartition des phtalates entre la phase gazeuse et la phase particulaire de l'air.

Tableau 1. Répartition des phtalates dans la phase gazeuse (en %) en relation avec leur poids moléculaire et leur pression de vapeur saturante.

	phase gazeuse en %	Poids moléculaire g	Pression vapeur saturante mm Hg à 25°C
DMP	94	194.2	2.00E-03
DEP	94	222.2	1.00E-03
DnBP	87	278.4	2.70E-05
BBP	91	312.4	5.00E-06
DEHP	65	390.6	1.00E-07
DnOP	67	390.6	1.00E-07

3.2. Retombées atmosphériques

Le dépôt de composés présents dans l'atmosphère a lieu par temps sec et au cours des pluies.

Par temps sec deux mécanismes entrent en jeu : le dépôt gazeux et le dépôt particulaire (Sweetman et Jones, 2000).

Lors d'une pluie plusieurs processus successifs se produisent. Le processus de « cloud scavenging » qui correspond à la dissolution des produits sous forme gazeuse et le passage des particules dans l'aérosol liquide. Il est suivi du rain out qui consiste en une condensation des gouttelettes d'eau de l'aérosol autour des particules servant de nuclei. Son importance dépend de la nature physico-chimique des particules. Enfin le washout survient lorsque les gouttes ont atteint un poids suffisant et tombent par gravimétrie en entraînant avec elles d'autres particules qui s'adsorbent à surface (Gill et Graedel, 1983 ; Chate *et al.*, 2003).

Dans l'atmosphère, les composés sont soit gazeux, soit adsorbés. Ainsi dans l'eau de pluie, on retrouve à côté des composés dissous, des composés adsorbés et c'est l'ensemble qui est pris en compte dans notre étude. Le coefficient de lessivage total rend compte de l'ensemble des mécanismes de transfert de l'atmosphère vers la pluie. Il est défini par la formule suivante :

$$\text{Coefficient de lessivage total : } \frac{[\text{eau de pluie : soluble + particulaire}] \mu\text{g m}^{-3}}{[\text{air total : gazeux + particulaire}] \mu\text{g m}^{-3}}$$

La répartition des composés dans la pluie est comparable à celle de la phase gazeuse avec une prédominance du DnBP suivi du DEHP (Figure 6). Cette particularité a déjà été observée dans une autre zone anthropisée en Suède (Thurén et Larsson, 1990). Le coefficient de lessivage théorique s'exprime par la formule:

$$W_t = [1-\Phi] W_v + \Phi W_p = [1-\Phi] \frac{RT}{H} + \Phi W_p$$

W_v est le coefficient de lessivage gazeux

W_p est le coefficient de lessivage particulaire

W_t est le coefficient de lessivage total

R est la constante des gaz parfaits : $8.21 \cdot 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T est la température absolue en ° Kelvin

H est la constante de la loi de Henry en $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Φ est la fraction du produit adsorbée sur les particules et se calcule selon la formule suivante :

$$\Phi = \frac{c\theta}{P_0 + c\theta}$$

ou c est une constante (approximativement 0.13 pour de nombreuses molécules organiques), θ est la surface des particules par unité de volume et P_0 est la pression de vapeur saturante à la température de mesure (Staples, 1997).

En période chaude, la pression de vapeur saturante augmente de même que la constante de la loi de Henry et le passage vers l'aérosol est réduit. En revanche, par temps froid, la pression de vapeur étant réduite, le passage vers l'aérosol augmente avec pour conséquence des valeurs de coefficient de lessivage plus fortes. Ce phénomène a été observé par Thurén and Larsson (1990) en Suède, en particulier pour le DnBP et le DEHP.

La tendance globale est une diminution du coefficient de lessivage avec les chaînes carbonées. On remarque que la fourchette des valeurs expérimentales est plus étroite. D'autres études réalisées à la même température, indiquent des valeurs expérimentales comparables (Tableau 2).

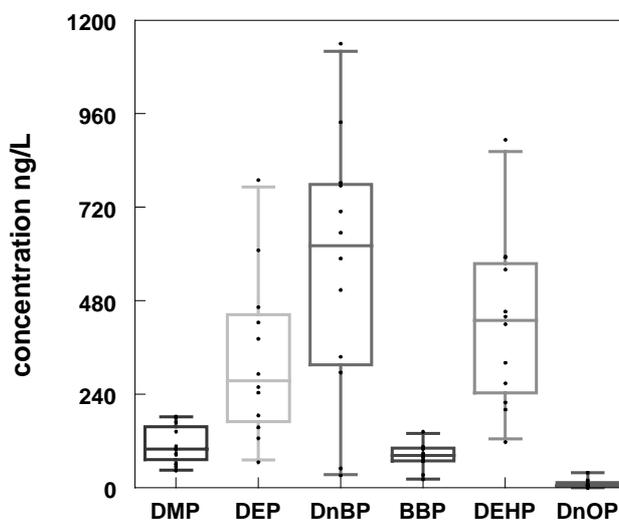


Figure 6. Concentrations en phtalates (ng L^{-1}) dans les eaux de pluie à Paris.

Tableau 2. Coefficient de lessivage total théorique et expérimental de notre étude. Comparaison avec la littérature.

Composé	Coefficient théorique à 25°C notre étude	à 9°C n=12 notre étude	Coefficient expérimental	
			à 8°C Ligocki <i>et al.</i> (1985)	0°C à 15°C Thurén and Larsson (1990)
DMP	200 640	91 120		
DEP	92 023	69 690		
DnBP	32 010	59 760	110 000	9 667
BBP	27 780	22 185		
DEHP	9 790	32 430	20 000	9 619
DnOP	9 130	18 290		

Au cours de l'année, nous observons une évolution saisonnière avec des valeurs en somme des 6 composés jusqu'à 5 fois plus faibles en été qu'en hiver (Figure 7).

Une tendance similaire a été observée par Guidotti *et al.* en 2000, pour un site en milieu urbain en Italie mais avec des valeurs plus élevées (Tableau 3).

L'évolution de chaque composé exprimée en log de leur concentration montre des corrélations significatives avec l'inverse de la température absolue. Le DnOP n'a pas été représenté car sa valeur était inférieure aux limites de détection dans un cas sur deux.

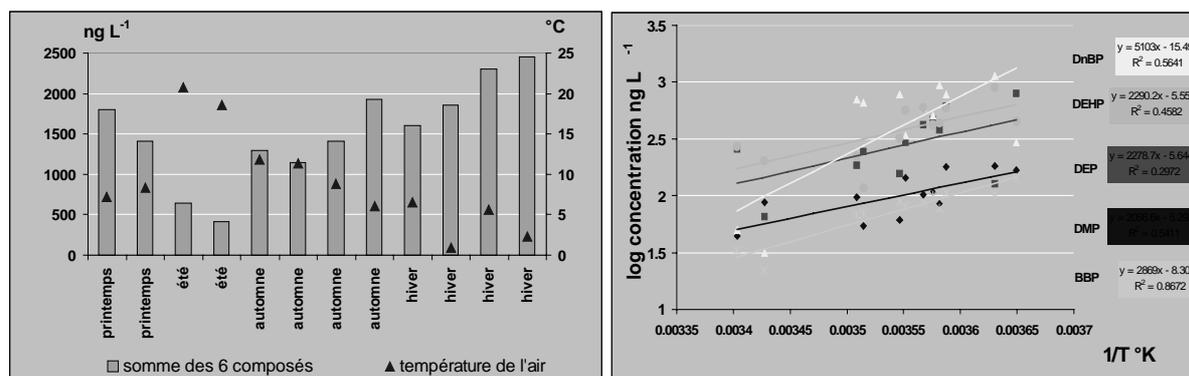


Figure 7. Evolution saisonnière des concentrations de phtalates dans les eaux de pluie. Corrélation entre log [concentration] et température en °K.

Tableau 3. Evolution des concentration en phtalates ($\mu\text{g L}^{-1}$) au cours des saisons.

	Paris (Σ 6)		Guidotti <i>et al.</i> , 2000 (Σ 8)	
			urbain	industriel résidentiel
printemps	1.6	8.2	7.8	11.4
été	0.53	3.2	7.6	6.7
automne	1.4	7.6	7.1	3.7
hiver	2.1	8.3	7.4	5.8

La comparaison des concentrations des composés dans les pluies et les retombées totales montre une contribution prédominante aux retombées totales, du DEHP et du DnOP qui sont les plus lourds (Figure 8). Cela met en évidence le rôle joué par les composés en phase particulaire dont l'importance augmente avec la longueur des chaînes carbonées.

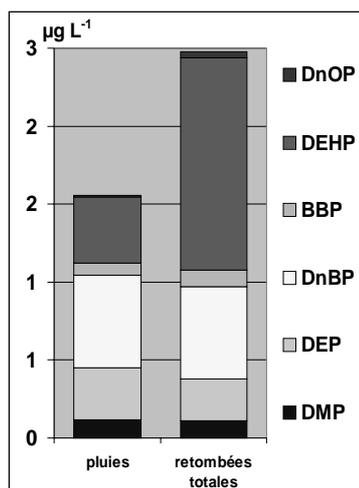


Figure 8. Répartition des composés dans la pluie et les retombées atmosphériques totales.

Le bilan des apports par les retombées atmosphériques totales et par les pluies sur l'ensemble de la période d'étude, a été calculé à partir des concentrations mesurées et des hauteurs de précipitations fournies par Météo-France (Tableau 4).

La participation du dépôt sec a été estimée par différence. Dans l'ensemble, les dépôts secs exprimés par la somme des 6 composés, contribuent environ pour moitié aux dépôts totaux et confirme le rôle important de la phase particulaire pour l'apport en composés les plus lourds (Tableau 4).

Tableau 4. Bilan annuel des dépôts atmosphériques en $\mu\text{g m}^{-2}$ à Paris.

	Pluies $\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$ <i>experimental</i>	Retombées totales $\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$ <i>experimental</i>	Dépôt sec $\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$ <i>calculé</i>
DMP	32.5	56	23.5
DEP	132	163	31
DnBP	312	326	15
BBP	24.5	54	30
DEHP	274	870	596
DnOP	3.7	11.5	7.8
$\Sigma 6$	778	1481	703

3.3. Eaux de surface

Les concentrations des composés aux différents sites de prélèvements sont indiquées dans le Tableau 5. Contrairement aux échantillons provenant du compartiment atmosphérique, l'ensemble des phtalates est dominé par le DEHP à tous les sites de la Seine et dans l'Oise. Seule la Marne présente des concentrations majoritaires de DnBP (Tableau 5). Ces observations confirment nos résultats antérieurs (Blanchard *et al.*, 2003).

L'évolution du niveau de pollution le long de la Seine indique clairement une élévation de la contamination aux sites de Herblay et Conflans en relation avec les rejets de la STEP de Seine-Aval.

De plus la Marne et l'Oise, correspondant à des zones traversées moins industrialisées, présentent des niveaux de pollution plus faibles.

Tableau 5. Concentration des phtalates en $\mu\text{g L}^{-1}$ dans la Seine et ses affluents.

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	$\Sigma 6$
Alfortville	0.029	0.802	0.333	0.043	0.505	0.000	1.714
AlexandreIII	0.000	0.006	0.089	0.010	0.216	0.000	0.321
Argenteuil	0.010	0.061	0.371	0.033	0.779	0.008	1.262
Maisons Laffitte	0.017	0.067	0.287	0.018	0.508	0.003	0.900
Herblay	0.181	0.225	0.516	0.053	1.157	0.018	2.150
ConflansRG	0.015	0.392	0.588	0.031	0.486	0.003	1.515
ConflansRD	0.034	0.421	0.582	0.027	0.556	0.008	1.628
Marne	0.034	0.198	0.794	0.031	0.365	0.007	1.429
Oise	0.014	0.304	0.441	0.023	0.402	0.005	1.189

Une analyse factorielle par classification ascendante hiérarchique a été réalisée avec le logiciel XL Stats afin de comparer les profils de composition en phtalates des différents sites étudiés (Escofier et Pagès, 1998). Il consiste à agréger progressivement les individus selon leur ressemblance mesurée à l'aide d'un indice de similarité. Dans ce cas nous avons utilisé la corrélation de Pearson qui donne la similarité dans l'intervalle $[-1, +1]$. La lecture de l'arbre obtenu est intuitive et s'apparente à celle d'un arbre généalogique. Moins il faut monter haut dans l'arbre pour relier deux sites de prélèvement et plus leur parenté est grande. Ainsi l'arbre met en évidence une étroite parenté entre les sites Alexandre III et Argenteuil (niveau de similarité : 0.996). Les liens de parenté sont encore très forts entre ces deux sites ainsi que Maisons Laffitte et Conflans RG (niveau de similarité : 0.984). Par contre, la Marne et le site d'Alfortville présentent des compositions en phtalates différentes (niveau de similarité : 0.539).

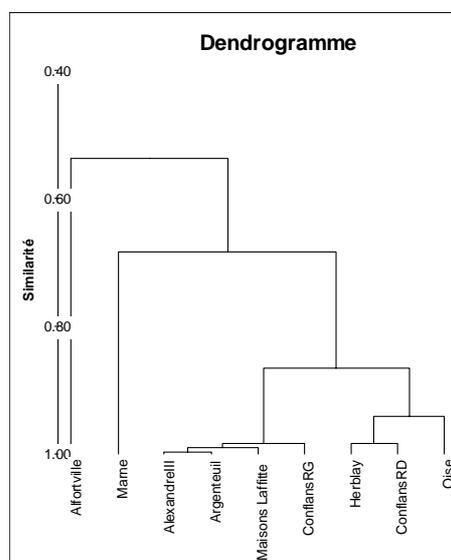


Figure 9. Dendrogramme de l'analyse des profils de phtalates.

Les débits journaliers du DnBP et du DEHP ont été estimés à partir des concentrations mesurées et du débit des rivières. Les valeurs dans la Seine se sont échelonnées de 11.9 à 38.1 kg jour^{-1} pour le DnBP et de 18 à 75 kg jour^{-1} pour le DEHP. Dans la Marne et l'Oise les valeurs ont été beaucoup plus faibles 13.7 et 3.4 kg jour^{-1} pour le DnBP, 6.3 et 7.3 kg jour^{-1} pour le DEHP, respectivement.

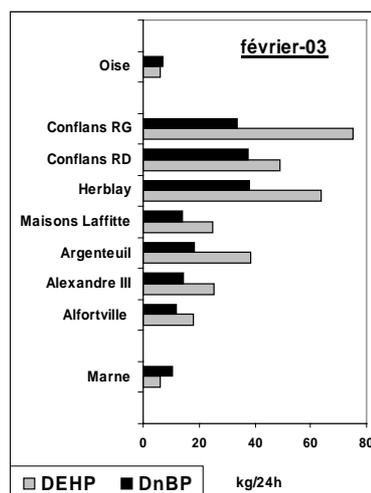


Figure 10. Evolution des débits de DnBP et de DEHP dans la Seine, la Marne et l'Oise.

Dans l'ensemble, le niveau de contamination des phtalates dans les retombées atmosphériques totales est environ 3 fois plus élevé que dans la Seine à Paris et 44 000 fois plus élevé que dans l'air.

Les contaminations des retombées atmosphériques totales par les HAP et par les PCB sont 10 et 1000 fois plus faibles que par les phtalates, respectivement.

4. Conclusions et perspectives

Dans l'atmosphère, deux composés ont montré des niveaux de présence prépondérants : le DnBP suivi du DEHP. La répartition des composés entre les différentes phases est contrôlée par un ensemble de facteurs qui interviennent de façon corrélative et concomitante. Les composés les plus légers sont volatilisés tandis que les plus lourds sont préférentiellement adsorbés sur les particules. La phase particulaire joue un rôle important lors du lessivage de l'atmosphère par la pluie. Les coefficients de lessivage décroissent avec l'augmentation du poids moléculaire des composés. L'étude des bilans de dépôts secs a confirmé cette observation. La variation saisonnière des concentrations des phtalates dans le compartiment atmosphérique est corrélée à l'évolution de la température.

Dans les eaux de surface, le profil de répartition des composés a été différent de celui de l'atmosphère rappelant celui de la production industrielle. Cependant rappelons que le niveau de contamination reste largement inférieur à la limite de tolérance préconisée aux Etats-Unis pour le DEHP dans l'eau potable : $6 \mu\text{g L}^{-1} \Sigma 6$ (EPA, 2002).

La suite de notre étude devra prendre en compte la recherche d'informations concernant les différentes sources de phtalates vers l'atmosphère et les rivières ainsi que leur caractéristiques spatio temporelles (ponctuelle ou diffuse, intermittente ou continue).

De même, du fait de leur rôle important, de futures investigations concernant les particules de l'air notamment leur taille et leur nature devront être développées.

Egalement, le risque toxique devra être considéré à travers des études de critères continus de concentrations.

5. Références

- Akingbemi B.T., Ge R., Klinefelter G.R., Zirkin B.R. et Hardy M.P. (2004). Phtalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances. *Cell Biology*. In press
- Atkinson E., 1988. Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 7, 435-442.

PIREN Seine Rapport 2003 : Action 4.2.3

- Blanchard M, Garban B, Ollivon D, Teil MJ, Tiphagne K et Chevreuil M. Sources, devenir et écotoxicité des phtalates dans l'environnement. Comparaison avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles. Rapport GDR PIREN-SEINE 2002, février 2003, Thème V, 18 p.
- Chate D.M., Rao P.S.P., Naik M.S., Momin G.A., Safai P.D. et Ali K. (2003). Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. *Atmospheric Environment*. **37**: 2477-2484.
- Escofier B. et Pagès J. (1998). Analyses factorielles simples et multiples. Dunod, Paris, pp. 284.
- Giam, C., Chan, HS., Neff, GS., and Atlan, EL., 1978. Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant. *Science* 199, 419-421.
- Gill P.S., Graedel T.E. (1983). Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, rain drops and snowflakes. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. **21**: 903-920.
- Guidotti, M., Giovinazzo, R., Cedrone, O., Vitali, M., 2000. Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. *Environment International* 26, 23-28.
- Harris CA., Henttu P., Parker M.G. et Sumpter JP. (1997). The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environmental Health Perspectives*. **105**: 802-811.
- Hervé-Bazin, B., Laudet-Hesbert, A., Mahieu C., Dornier G., 2001. Le point des connaissances sur les phthalates. *Travail & Sécurité* 604, 1-4.
- Ligocki, M., Leuenberger, C., and Pankow, JF., 1985a. Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atmospheric environment* 19, 1609-1617.
- Moore J., K.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., Williams, P., Zacharewski, T., 2002. NTP center for the evaluation of health risks to human reproduction : phtalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of butyl benzyl phtalate. *Reproductive Toxicology* 5450, 1-36.
- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters : a literature review. *Chemosphere* 35, 667-749.
- Sultan C., Balaguer P., Terouanne B., Georget V., Paris F., Jeandel C., Lumbroso S. et Nicolas J.C. (2001). Environmental xenoestrogens, antiandrogens and disorders of male sexual differentiation. *Molecular and Cellular. Endocrinology*. 178: 99-105.
- Sweetman AJ. And Jones KC., 2000. Declining PCB concentrations in the UK atmosphere evidence and possibles causes. *Environ. Sci. Technol.* 34, 863-869.
- Thurén, A., and Larsson, P., 1990. Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology* 24, 554-559.

6. Annexe

Concentrations des phtalates (moyenne, médiane, valeurs maximales et minimales) dans les phases gazeuse et particulaire (ng m^{-3}) et dans les particules ($\mu\text{g g}^{-1}$) de l'air à Paris.

	moyenne	mediane	max	min
Phase gazeuse	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}
DMP	6.3	5.0	21.2	0.1
DEP	10.3	8.7	24.6	1.7
DnBP	20.3	17.4	59.3	2.9
BBP	4.4	4.1	12.2	0.5
DEHP	13.5	12.3	25.7	3.4
DnOP	0.4	0.2	1.1	0.0
Σ6	55.2	51.4	109.3	20.6
particules	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$
DMP	7.6	3.4	40.7	1.3
DEP	20.6	17.2	38.2	2.6
DnBP	114.2	88.9	361.9	0.5
BBP	14.5	12.7	24.0	1.0
DEHP	296.3	237.4	631.5	0.3
Σ6	7.2	2.7	45.8	0.0
Phase particulaire	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}
DMP	0.1	0.1	0.3	0.0
DEP	0.4	0.4	0.9	0.1
DnBP	1.9	1.8	4.6	0.6
BBP	0.3	0.3	0.5	0.1
DEHP	5.4	5.2	10.4	2.4
Σ6	8.2	8.3	13.0	3.9