

Développements méthodologiques pour l'analyse de PBDE, HAP et phtalates dans l'air ambiant (intérieur et extérieur) et les retombées atmosphériques à Paris.

Khawla Tlili^{1*}, Fabrice Alliot¹, Martine Blanchard¹, Catherine Bourges¹, Marc Chevreuil¹, Cendrine Dargnat¹, Annie Desportes¹, Elodie Moreau-Guigon¹, Marie-Jeanne Teil¹, Pierre Labadie².

¹ Laboratoire Hydrologie et Environnement, Ecole Pratique des Hautes Etudes-UMR 7619 Sisyphe, Université Paris VI, Tour 56-46, case courrier 105, 4 place Jussieu 75252 Paris Cedex 05.

² CNRS, UMR 7619 Sisyphe, Université Paris VI, Tour 56-46, case courrier 105, 4 place Jussieu 75252 Paris, UMR Sisyphe / EPHE, UPMC Tour 46/56 4^{ème} ét, 4 place Jussieu 75005 Paris.

*Contact : pierre.labadie@upmc.fr

1 Objectifs scientifiques

Les activités anthropiques génèrent l'émission dans l'environnement de nombreux composés organiques xénobiotiques (étrangers aux organismes vivants) qui présentent un risque d'effets toxiques ou indésirables. Parmi ces composés figurent notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Benzo(b)fluoranthène – BbF, Benzo(k)fluoranthène – BkF, Benzo(a)pyrène – BaP, Dibenz(a,h)anthracène – DahA, Benzo(g,h,i)pérylène – BghiP, Indéno(1,2,3,c-d)pyrène - IcdP), composés génotoxiques, les phtalates, composé œstrogénomimétiques (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP), ainsi qu'une nouvelle famille de micropolluants, les ignifuges bromés (IB). Ces derniers sont employés comme retardateurs de flamme dans de nombreux matériaux (textiles, plastiques...) et équipements électroniques. Les IB sont essentiellement constitués des éthers de biphenyles polybromés (PBDE) qui comportent 209 congénères. Huit de ces composés sont considérés comme des substances prioritaires du fait de leur persistance et de leur toxicité pour les organismes (BDE-28,-47,-100,-99,-154,-153,-183,-209) et ont été suivis dans notre étude.

En raison de leurs propriétés physicochimiques, ces différentes familles de composés sont détectées dans de nombreux compartiments environnementaux, y compris les organismes vivants. Du fait de leur caractère semi-volatil, ces composés peuvent être transportés sur de longues distances par voie atmosphérique, d'où l'importance de la prise en compte de ce compartiment (i) pour établir le bilan des apports à l'échelle du bassin versant et (ii) pour contribuer à l'évaluation du risque sanitaire lié à l'inhalation des ces xénobiotiques.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été le développement de méthodes de prélèvement et de traitement d'échantillons d'air et de retombées atmosphériques afin d'établir un état des lieux des niveaux de contamination de l'atmosphère à Paris.

2 Développement méthodologique :

2.1 Echantillonnage et extraction d'air intérieur

Les prélèvements d'air intérieur ont été effectués dans un bureau de l'université Pierre et Marie Curie situé dans des locaux récemment rénovés avec des matériaux susceptibles d'être une source d'émission de phtalates et de PBDE par volatilisation (revêtement de sol, peintures, matériel informatique...).

La technique du prélèvement *Faible Volume* consistant à échantillonner quelques m³ d'air, à des débits de l'ordre de quelques litres par minute a été mise au point avec les phtalates pour l'air intérieur. Elle repose sur le couplage filtre en fibre de verre et cartouche de résine Amberlite XAD2 (billes de polystyrène et

divinylbenzène de diamètre inférieur à 1 mm, recommandées pour l'échantillonnage de la phase gazeuse en raison de sa surface spécifique élevée de $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou cartouche de micro-billes de verre poreux.

Lors de la première utilisation, les adsorbants ont été conditionnés selon des techniques spécifiques pour chacun d'eux. Les micro-billes de verre poreux ($\sim 4 \text{ g}$) (Glass controlled-pore Réf: PG170-80 Sigma ; diamètre des billes : 200 à 800 μm) ont été rincées, dans la cartouche de prélèvement (Supelco, 20 mL) avec, trois fois par 15 mL de dichlorométhane. Puis elles ont été séchées sur pompe à vide Visiprep SPE et passées au four à 250°C pendant 36 heures. Un blanc a été réalisé avant utilisation, en lavant les billes 3 fois par 15 mL de dichlorométhane et aucun phtalate n'y a été détecté.

La résine Amberlite XAD2 ($\sim 4 \text{ g}$) a été lavée 3 fois dans la cartouche de prélèvement, par 15 mL de dichlorométhane, puis séchée sur Visiprep SPE et disposée pendant 16 heures dans un dessiccateur. De même que pour les billes, un blanc a été réalisé en éluant 3 fois par 15 mL de dichlorométhane.

Un volume de 100 m^3 d'air au minimum (pour un seuil de détection correct) ont été prélevés, avec une pompe (ILMVAC MP 601 Ep), à travers un filtre en fibre de verre Whatman GF/F (taille de pores : 0,7 μm), puis dans deux cartouches en série et contenant l'adsorbant solide. Le montage (Figure 1) en parallèle, a comporté un système de 2 cartouches de 20 mL, remplies soit de résine XAD2, soit de billes de verre préalablement conditionnées.

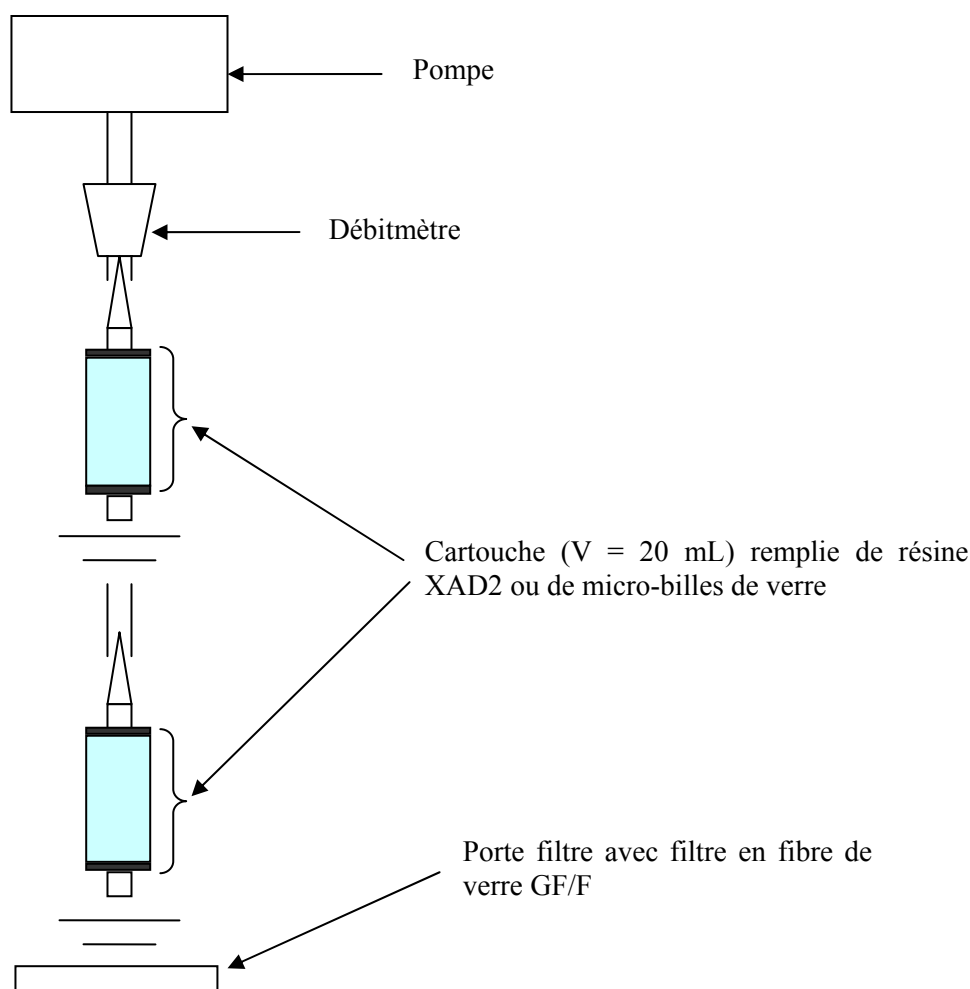


Figure 1: Système de prélèvement d'air intérieur

Les composés adsorbés sur particules ont été retenus par le filtre, tandis que ceux à l'état de vapeur ont été piégés par les résines ou les micro-billes de verre. Le débit de pompage était de $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit une vitesse linéaire dans les cartouches de $150 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, tel que préconisée par l'USEPA. Les volumes prélevés lors des 6 séries sont indiqués dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Volume d'air prélevé pour l'air intérieur

Prélèvement	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Période	06/06/08 au 16/06/08	18/06/08 au 27/06/08	01/07/08 au 11/07/08	02/09/08 au 12/09/08	15/09/08 au 26/09/08	29/09/08 au 07/10/08
Volume d'air (m ³)	109,2	103,6	114	101,2	100,8	99,3

Une fois le prélèvement effectué, la cartouche a été conservée à 4 °C dans l'obscurité puis extraite dans les 48 heures. Les filtres ont été stockés dans des flacons en verre de 15 mL déposés dans un dessiccateur puis pesés

L'extraction de la phase gazeuse est réalisée dans la cartouche de prélèvement par 3 fois 15 mL de dichlorométhane.

La phase particulaire est extraite aux ultrasons pendant 20 min à partir des flacons contenant les filtres, en ajoutant 10 mL d'un mélange hexane/acétone (50/50). Les flacons sont ensuite centrifugés 2 min à 2000 g et le surnageant extrait une 2^{ème} fois.

Les extraits sont ensuite concentrés sous vide jusqu'à un volume de 1 mL, puis purifié sur cartouche Florisil et trois fractions différentes sont éluées (Figure 3). Les fractions F2 (HAP) et F3 (phtalates) sont concentrées sous azote jusqu'à un volume de 1 mL puis transféré dans un flacon pour passeur automatique et stocké dans l'obscurité à 4 °C. En revanche, on procède à une attaque acide (acide sulfurique) de la fraction F1 (PBDE) afin d'éliminer les lipides suivi par une purification à travers la silice et l'alumine activée.

Lors de la mise au point de la technique de fractionnement, le rendement de récupération des HAP dans la fraction 2 était compris entre 65 et 85 %.

Cependant pour certains échantillons, une partie des HAP a été éluée dans la fraction PBDE, diminuant fortement le rendement d'extraction notamment des composés les plus légers. Ceux-ci n'ont donc pas pu être quantifiés. Ces HAP à 4 cycles au moins (Naphtalène – NAP, Acénaphène – ACE, Fluorène – FLU, Phénanthrène – PHE, Anthracène – ANT, Fluoranthène – FTH, Pyrène – PYR, Benzo(a)anthracène - BaA, Chrysène - CHR) ne seront donc discutés qu'en terme de présence/absence. Les résultats seront donnés pour chaque HAP quantifiable (Benzo(b)fluoranthène – BbF, Benzo(k)fluoranthène – BkF, Benzo(a)pyrène – BaP, Dibenz(a,h)anthracène – DahA, Benzo(g,h,i)pérylène – BghiP, Indéno(1,2,3,c-d)pyrène - IcdP) ainsi qu'en fonction de Σ 6 HAP.

2.2 Air extérieur

2.2.1 Phase gazeuse et particulaire :

Les prélèvements ont été réalisés en extérieur sur le site de Jussieu (Paris 5^e) au cours de l'année 2008-2009.

La recherche de composés semi-volatils en phase gazeuse dans l'air ambiant à de faibles concentrations, comprises entre quelques pg et quelques ng.m⁻³, nécessite de pouvoir échantillonner d'importants volumes d'air, variant de 300 à 2000 m³ (technique de prélèvement *Grand Volume*). Cette technique de prélèvement a été développée au laboratoire, avec des pompes industrielles assurant des débits de l'ordre de 1,5 à 6 m³.h⁻¹, permettant d'échantillonner des volumes de 300 à 700 m³ sur 2 à 7 jours. La méthode de prélèvement d'air est basée sur celle de l'USEPA (Compendium Method TO-4A, 1999). Les prélèvements ont été réalisés par pompage d'un volume d'air connu (900 à 2000 m³ sur une semaine) à l'aide d'un préleveur à haut débit (TISCH).

La phase gazeuse étant plus fréquemment prédominante sur la phase particulaire, il est essentiel d'obtenir lors du prélèvement un piégeage efficace des composés à l'état gazeux. Les aérosols particuliers ont été

piégés sur un filtre en fibre de verre QMA (Whatman) puis les composés à l'état gazeux retenus sur une cartouche en mousse de Polyuréthane (PUF) associée à 25g de la résine Amberlite XAD2. L'emploi de résine XAD2, en cartouche mixte PUF/XAD2, permet de prévenir les pertes éventuelles par désorption ou non adsorption au niveau du PUF (Xie et al., 2005 ; Xie et al., 2006).

Ce type d'adsorbant est actuellement le plus fréquemment utilisé par les laboratoires de recherche et les organismes de surveillance de la qualité de l'air, en raison d'un coût relativement modéré et d'une manipulation plus aisée.

Dans la cartouche en verre, les deux pains de mousse de Polyuréthane d'un volume de 240 cm³ sont séparés par 25 g de résine Amberlite XAD2 (Figure 2). La cartouche en verre est ensuite positionnée dans la tête d'échantillonnage biphasique (Figure 2) L'ensemble du système de prélèvement est installé dans une cabine en aluminium protégeant des intempéries climatiques.

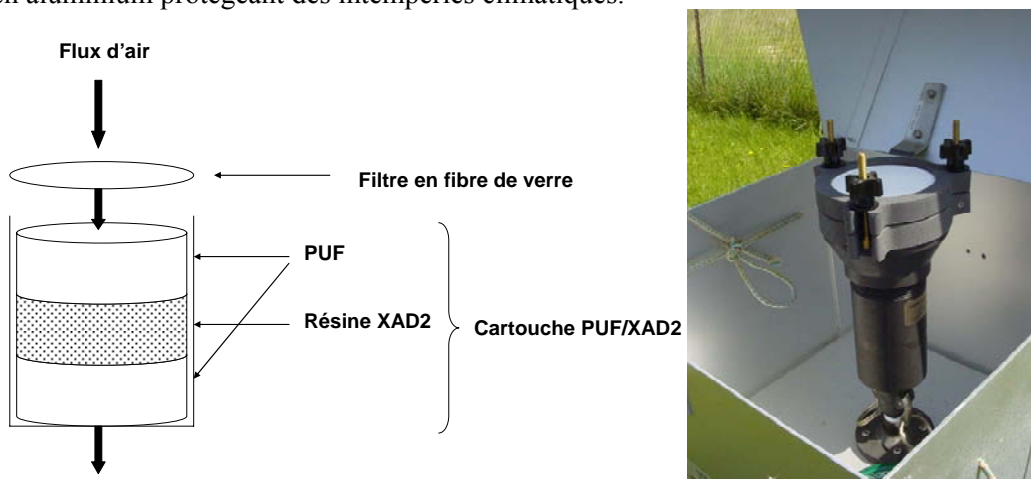


Figure 2: Schéma du système de prélèvement Grand Volume et tête d'échantillonnage

Au préalable à l'analyse des échantillons, il est nécessaire de conditionner les cartouches. La première étape a consisté à rincer les PUF à l'eau chaude, puis à les nettoyer pendant 24 h au Soxhlet à l'acétone (800 mL). Puis, ils sont séchés sous vide et à nouveau passés au Soxhlet pendant 24 h avec 800 mL du solvant d'extraction (mélange hexane/éther diéthylique (80/20)). Un blanc est effectué avec le solvant d'extraction. Enfin, les PUF sont séchés sous vide et conservés dans des flacons en verre préalablement rincés à l'acétone et à l'hexane. Les flacons contenant les cartouches, sont fermés par un bouchon en téflon et stockés à l'abri de la lumière et à 4°C jusqu'à utilisation pour le prélèvement.

Les blancs PUF ont tous montré une contamination en phtalates et en PBDE est inférieure à 10 % de la quantité de chaque composé mesuré dans l'air ambiant (Tableau 2 et Tableau 3).

Tableau 2 : Quantité de phtalates (µg) dans les blancs PUF (n = 2) et dans un volume de 1679 m³ d'air ambiant et concentrations correspondantes (ng m⁻³)

	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Blanc PUF quantité en µg	0.82	0.51	0.37	0.03	0.23	-
Concentration équivalente du blanc dans l'air en ng m ⁻³	0.49	0.30	0.22	0.018	0.14	
Quantité mesurée dans l'air en µg	15.63	21.04	6.38	0.35	7.97	0.20
Concentration dans l'air en ng m ⁻³	9.31	12.5	3.8	0.21	4.7	0.12
% blanc/échantillon	5.2	2.4	5.8	8.6	2.9	

Tableau 3 : *Quantité de BDE (μg) dans les blancs PUF ($n = 2$) et dans un volume de 1679 m^3 d'air ambiant et concentrations correspondantes (ng m^{-3})*

	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	BDE209
Blanc PUF quantité en μg	0.04	0.63	0.08	0.43	0.00	0.02	0.00	0.95
Concentration équivalente du blanc dans l'air en ng m^{-3}	0.02	0.38	0.05	0.26	0.00	0.01	0.00	0.57
Blanc PUF quantité en μg	3.10	17.86	1.45	4.74	0.23	4.62	0.06	15.10
Concentration dans l'air en ng m^{-3}	1.85	10.64	0.86	2.82	0.14	2.75	0.04	9.00
% blanc/échantillon	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29

La résine a dans un premier temps, été rincée au Soxhlet avec de l'acétonitrile pendant 4 jours, puis pendant 2 jours avec le solvant d'extraction (mélange hexane/éther diéthylique (80/20)).

Avant leur utilisation, les filtres en fibre de verre Whatman GF/F (taille de pores : $0,7 \mu\text{m}$) ont été calcinés à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 à 3 heures, puis pesés.

Une fois le prélèvement effectué, la cartouche en verre est conservée à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'obscurité puis extraite dans les 48 heures. Les filtres sont stockés dans un dessiccateur, puis pesés.

L'extraction de l'échantillon, commun aux trois familles de composés étudiés, est réalisée au Soxhlet avec 800 mL d'un mélange hexane/ di-éthyl éther (80/20) pendant 24 h. L'extrait est ensuite concentré sous vide jusqu'à un volume de 1 mL , puis purifié sur cartouche Florisil et trois fractions différentes sont éluées (Figure 3).

L'extraction de la phase particulaire a été réalisée de la même manière que pour l'air intérieur.

2.2.2 Retombées atmosphériques :

Les retombées atmosphériques sont représentées par des dépôts totaux, collectés à l'aide d'un entonnoir en inox de surface de 0.78 m^2 , et par des dépôts par temps de pluie échantillonnés à l'aide d'un préleveur «Wet and Dry», équipé d'un dispositif de détection des événements pluvieux. Ce préleveur permet d'échantillonner le dépôt de temps de pluie seul. L'échantillonnage des retombées atmosphériques se fait toutes les deux semaines.

Le protocole analytique est décrit dans la Figure 3.

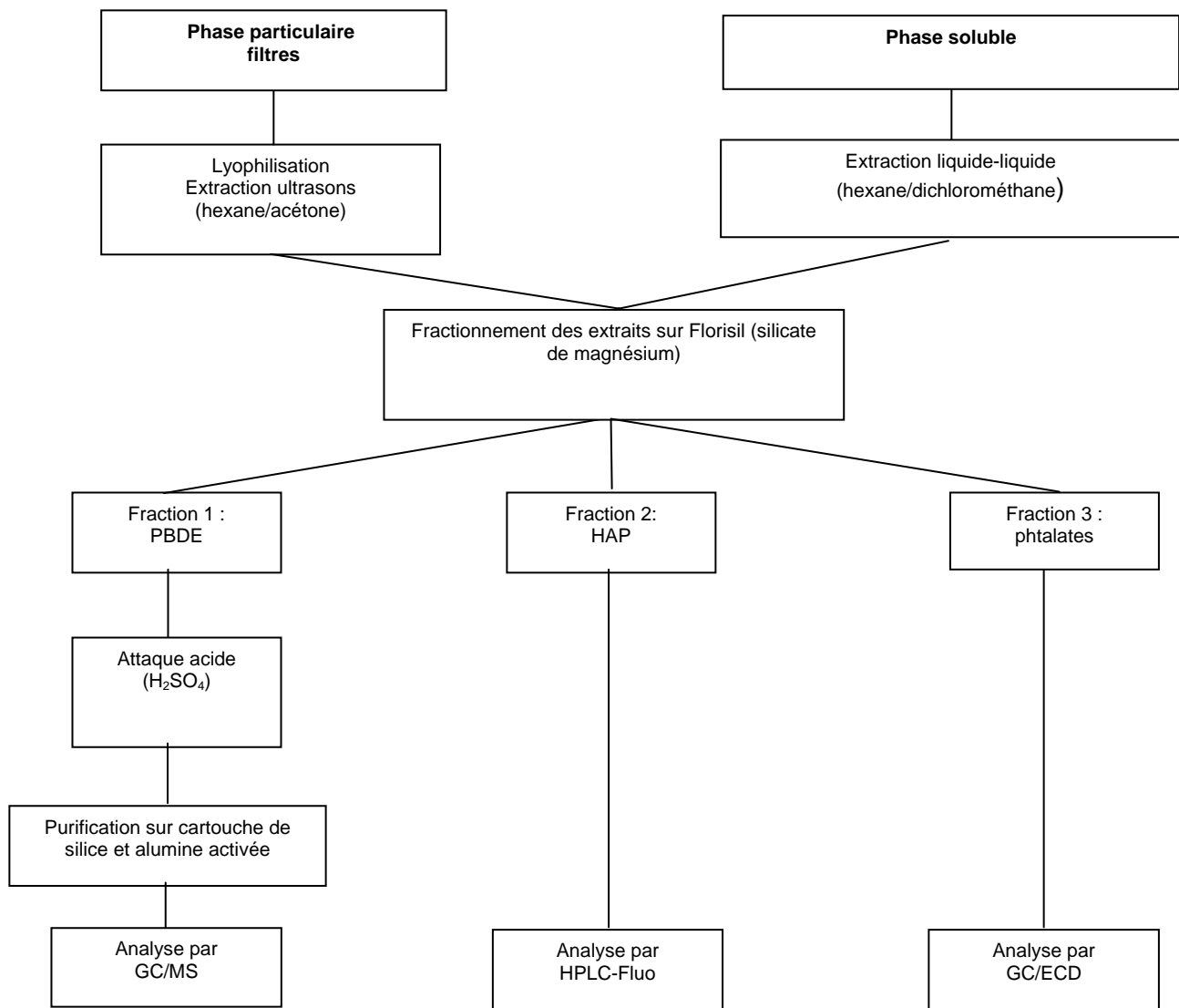


Figure 3 : Résumé des étapes de traitement des différents types d'échantillons de retombées atmosphériques

3 Résultats

3.1 Phtalates

3.1.1 Air intérieur

Les résultats concernant les prélèvements d'air effectués simultanément sur résine XAD2 et billes de verre sont présentés dans la Figure 4. Les résultats ont été comparables entre les 2 types d'adsorbants. La concentration en $\Sigma 6$ phtalates a varié de 63 à 479 ng.m^{-3} pour les prélèvements effectués sur résine XAD2 et de 67 à 585 ng.m^{-3} pour ceux réalisés sur billes de verre. De plus, les profils de répartition ont été similaires pour les deux types d'adsorbants. Le DEP a été le composé prépondérant, suivi du DnBP. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Rudel et al. (2003) aux Etats-Unis. Toda et al. (2004), au Japon, ont rapporté des valeurs inférieures à celles de notre étude, tandis que Fromme et al. (2004), en Allemagne et Adibi et al. (2008) aux Etats-Unis ont rapporté des valeurs très supérieures.

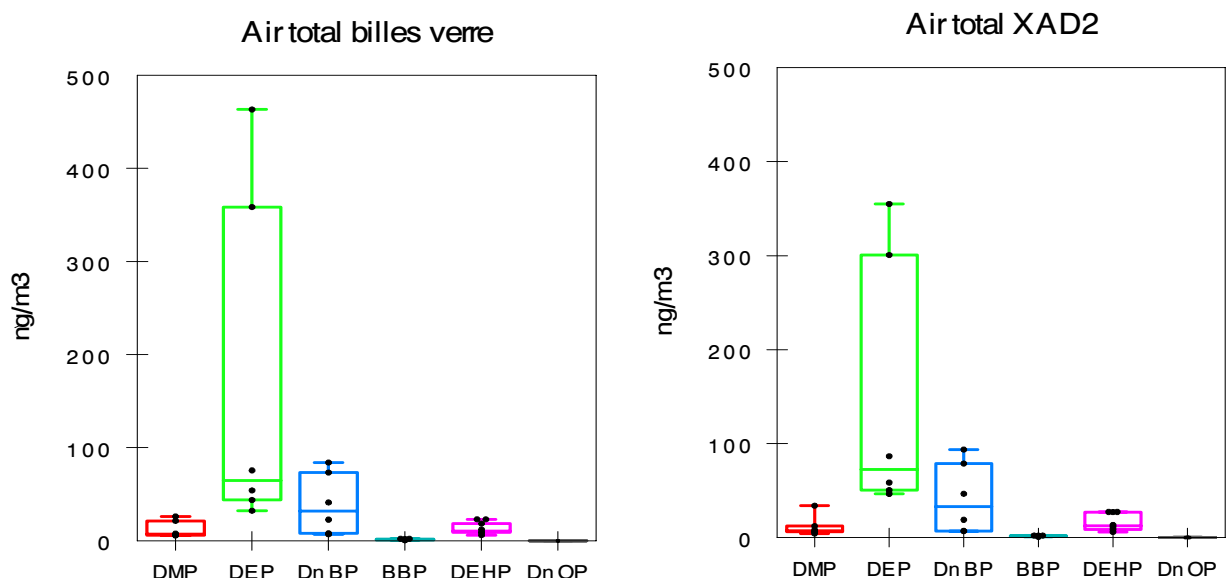


Figure 4 : Concentrations des phtalates ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) dans l'air total intérieur (phase gazeuse + phase particulaire) prélevé par résine XAD2 et par billes de verre.

3.1.2 Air extérieur

Pour l'ensemble des composés, les concentrations dans l'air extérieur ont été inférieures à celles de l'air intérieur (Figure 5). En effet, la concentration en $\Sigma 6$ phtalates a varié de 32 à 75 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ contre 63 à 585 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'air intérieur. Cette différence s'explique par la présence de matériaux susceptibles d'être une source d'émission de phtalates à l'intérieur des bâtiments ainsi que par une plus grande diffusion des phtalates en extérieur. Comme nous l'avons précédemment observé pour les prélèvements d'air intérieur, le DEP a été le composé prépondérant (moyenne = 21 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) suivi du DMP (moyenne = 16 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), puis du DEHP (moyenne ≈ 9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) et du DnBP (moyenne ≈ 7 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Les concentrations du BBP et du DnOP sont restées inférieures au $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

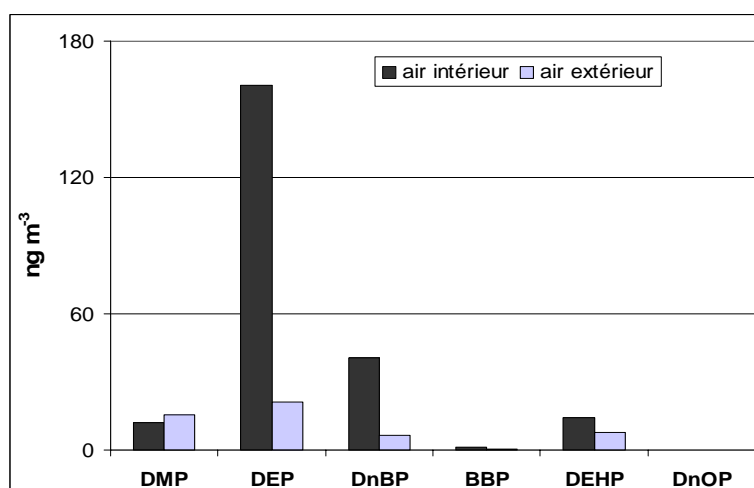


Figure 5 : Profil de répartition des phtalates dans l'air total intérieur et extérieur

Les phtalates les plus légers sont rencontrés essentiellement en phase gazeuse alors que le BBP, le DEHP et le DnOP sont plus présents en phase particulaire mais cette fraction reste relativement faible en air extérieur (Figure 6). Une part plus importante de ces composés dans la phase particulaire de l'air intérieur jusqu'à 50% pour le BBP est lié à une densité de particules plus élevée dans les habitations.

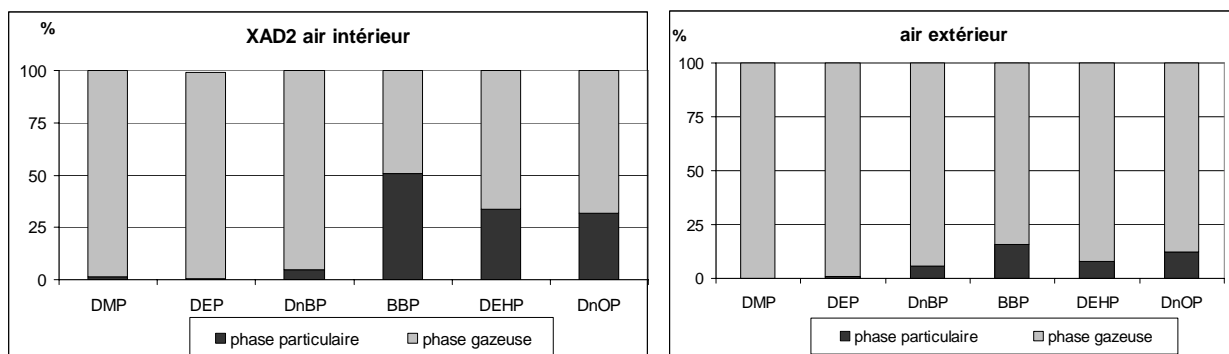


Figure 6 : Répartition des phtalates entre phase particulaire et phase gazeuse dans l'air intérieur et l'air extérieur

3.1.3 Retombées atmosphériques

Les concentrations moyennes en DEHP dans les retombées totales à Jussieu (n=6) présentent des valeurs supérieures à celles rencontrées dans la pluie ce qui correspond aux apports de ce composé adsorbé sur les particules se déposant par temps sec (Figure 7).

Concernant les composés les plus légers les valeurs plus faibles dans les retombées totales que dans la pluie pourraient être dues à une re-volatilisation de ces composés au niveau du préleveur.

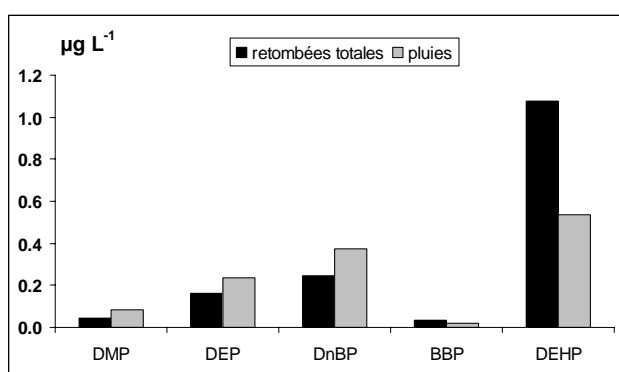


Figure 7 : Concentration en phtalates dans les retombées atmosphériques et la pluie à Jussieu

Les flux moyens montrent une prépondérance du DEHP suivi du DEP et du DnBP en accord avec la production industrielle de ces composés (Tableau 4)

Tableau 4 : Flux moyen de phtalates dans les retombées totales et les pluies à Jussieu

µg/m ² /jour	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ6 phtalates
retombées totales	0.032	0.105	0.124	0.023	0.623		0.972
pluie	0.052	0.174	0.133	0.013	0.320		0.622

3.2 HAP

3.2.1 Air intérieur

Concernant les essais de rétention, les HAP ne sont pas retenus sur les micro-billes de verre contrairement à la résine XAD. Les résultats présentés correspondent aux cartouches en résine XAD2 (Figure 8). La première cartouche retient entre 75% et 100% sauf pour BkF et DahA+BghiP qui ne sont retenus qu'à 50%. Il est à noter que le NAP qui est très volatil ne semble pas être retenu sur la première cartouche. Les HAP à faible

poids moléculaires (≤ 4 cycles) sont prédominants dans la phase gazeuse contrairement aux 6 autres HAP.

Parmi les 6 HAP quantifiables, seul IcdP n'est jamais détecté dans l'air intérieur. Les concentrations mesurées concordent avec les résultats de Bohlin et al. (2008) sur l'air intérieur.

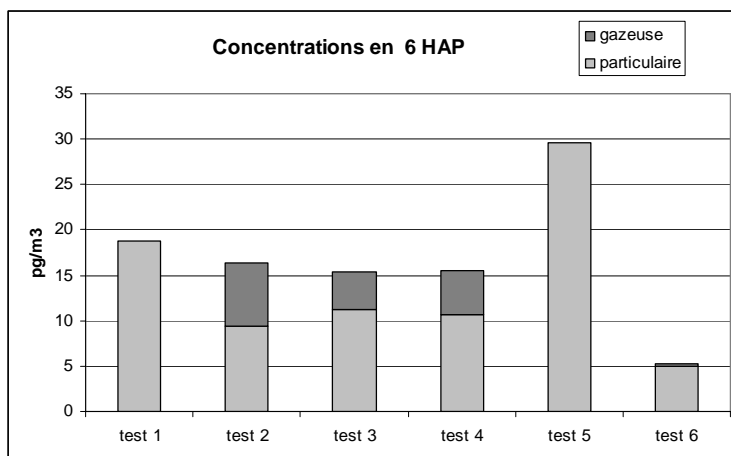


Figure 8 : Concentrations en HAP dans l'air intérieur en phase gazeuse et particulaire

3.2.2 Air extérieur

Les 6 HAP quantifiés sont présents préférentiellement dans la phase particulaire alors que les autres composés sont prédominants dans la phase gazeuse (Figure 9).

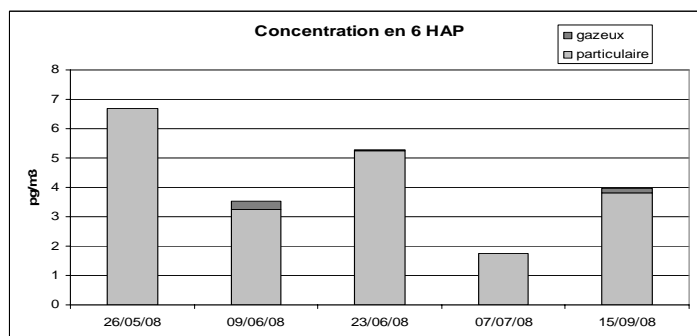


Figure 9 : Concentrations en $\Sigma 6$ HAP dans la phase gazeuse et la phase particulaire

Le HAP majoritaire est le BbF, il représente près de 50% des quantités totales. Les émissions de HAP en période estivale sont faibles et les concentrations mesurées semblent cohérentes avec des études antérieures sur le bassin versant de la Seine (Motelay-Masséi, 2003) et celles en milieu urbain (Bohlin et al., 2008). L'air extérieur, à cette époque de l'année est 2 fois moins contaminé que l'air intérieur.

3.2.3 Retombées atmosphériques

La comparaison des retombées totales et des retombées humides, nous permet de mettre en évidence le dépôt sec des HAP. De manière générale, nous voyons que les retombées totales sont plus concentrées que les retombées humides. Cela est particulièrement vrai pour le BaP, indiquant qu'à certaines dates, le dépôt sec peut contribuer pour moitié au dépôt total (Figure 10). Sur la période d'étude, IcdP n'a jamais été détecté et le BahA seulement en juillet.

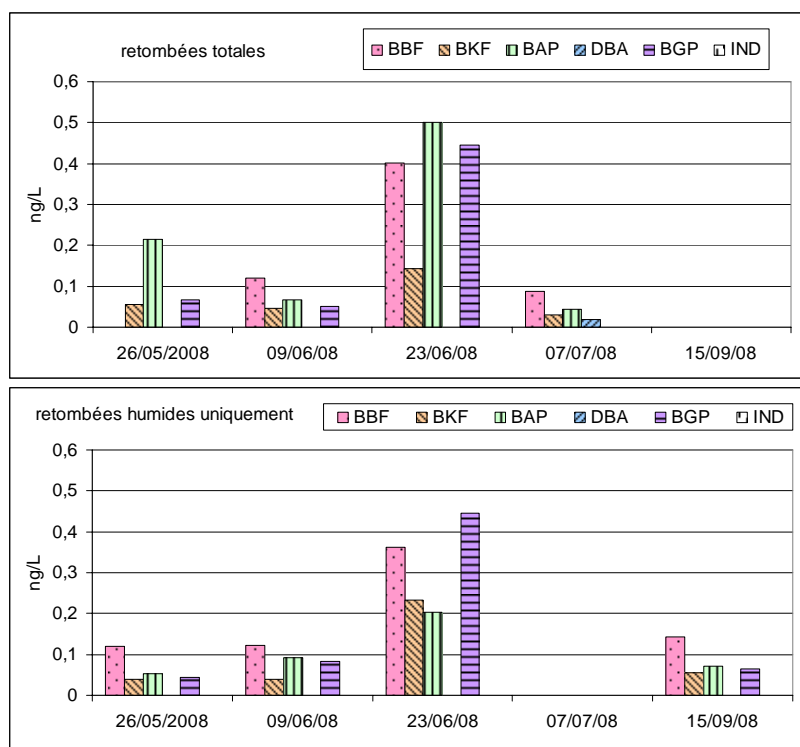


Figure 10 : Concentrations en HAP dans les retombées totales et dans les retombées humides uniquement (pluie)

3.3 PBDE

3.3.1 Air extérieur

Les résultats de l'analyse des échantillons d'air extérieur pour les PBDE sont représentés dans la Figure 11.

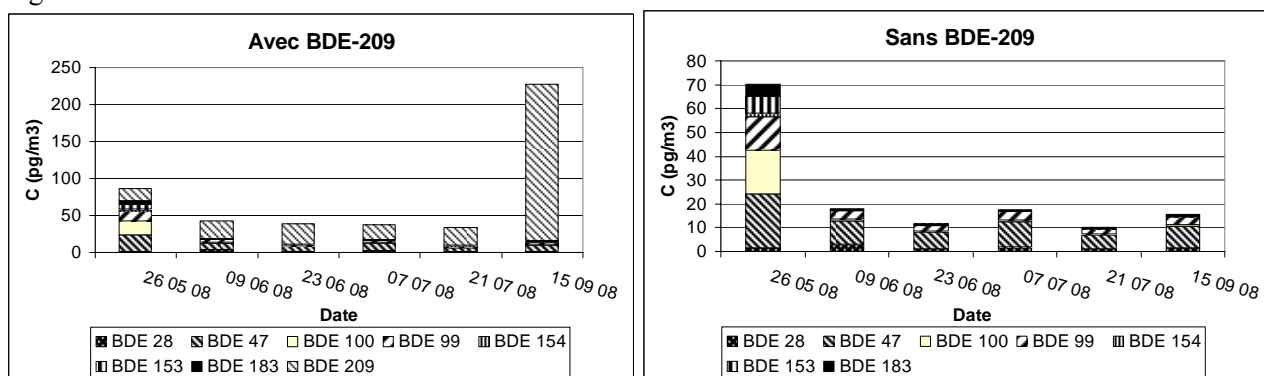


Figure 11 : Variation temporelle de la concentration totale des BDE dans l'air ambiant (somme des concentrations mesurées en phases gazeuse et particulaire)

On constate une variabilité importante des concentrations relatives des différents congénères étudiés. D'autres études (Wilford et al., 2008 ; Gouin et al., 2006) ont également mis en évidence cette variabilité, même sur des pas de temps (1 jour) inférieur à celui fixé dans cette étude (15 jours).

Les résultats des échantillons de la phase gazeuse (PG) et particulaire (PP) de l'air ambiant prélevés sur la période de 26/05/08 jusqu'au 15/09/08 avec un pas de temps de 15 jours ont montré la prédominance de BDE-209 suivi par le BDE-28, -47, -99, -100, -154, -183 et -153. D'autres études ont rapporté que le BDE-209 était le principal congénère de la phase particulaire de l'air (au Canada 68% (Gouin et al., 2006) de BDE-209, au Japon >96% de BDE-209 (Wilford et al., 2008). La formulation déca-bromée est la seule encore autorisée dans l'Union Européenne. Le BDE209 constitue plus de 99.5 % de cette formulation, ce qui fait de ce congénère le PBDE le plus utilisé dans l'UE (De Wit, 2002), d'où sa prédominance dans l'environnement,

y compris dans l'atmosphère et malgré son caractère peu volatil. Par ailleurs, une étude réalisée en Turquie (Cetin et al., 2005) a montré que le BDE-209 était prédominant dans les deux phases, gazeuse et particulaire, dans un site urbain avec un pourcentage égal à 70 % des concentrations totales.

D'autre part, on peut expliquer la présence des BDE-47, BDE-99 et BDE-100 dans les échantillons par le fait qu'ils sont les principaux congénères du mélange commercial de penta-BDE (Sua et al., 2007). Malgré l'interdiction de leur utilisation dans l'Union Européenne depuis 2004, ces composés sont encore présents dans l'atmosphère. Différentes hypothèses peuvent expliquer ce résultat, notamment une utilisation dans d'autres régions du monde (Sua et al., 2007) suivie d'un transport atmosphérique jusqu'aux pays européens, ou une présence dans des articles qui ont été commercialisés avant 2004 et qui sont encore utilisés.

3.3.2 Retombées atmosphériques :

Les concentrations totales de huit congénères de BDE déterminées dans la phase particulaire de dépôt total et du dépôt de temps de pluie sur la période du 31/03/08 au 07/07/08 varient de 6 à 117 ng L⁻¹ (Figure 12).

On constate que les concentrations des BDE dans la phase particulaire du dépôt total sont supérieures à celles déterminées dans le dépôt de temps de pluie.

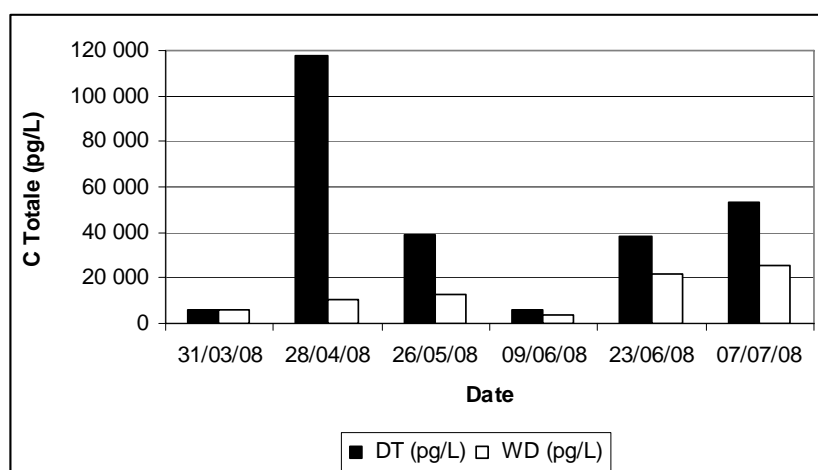


Figure 12 : Variation temporelle de la concentration totale de 8 PBDE dans la phase particulaire du dépôt total et du dépôt par temps de pluie (DT : dépôt total ; WD : dépôt de temps de pluie)

Les flux correspondants à l'ensemble des PBDE déterminés dans la phase particulaire de dépôt total sont supérieurs à ceux déterminés pour le dépôt par temps de pluie en notant que le flux le plus important correspond à l'échantillon prélevé le 26/05/08 (1604 ng m⁻² j⁻¹). La concentration en PBDE dans l'air ambiant est également élevée à cette date ce qui peut expliquer l'entraînement des composés par les pluies et par conséquent le flux total de 8 BDE dans le dépôt total est important.

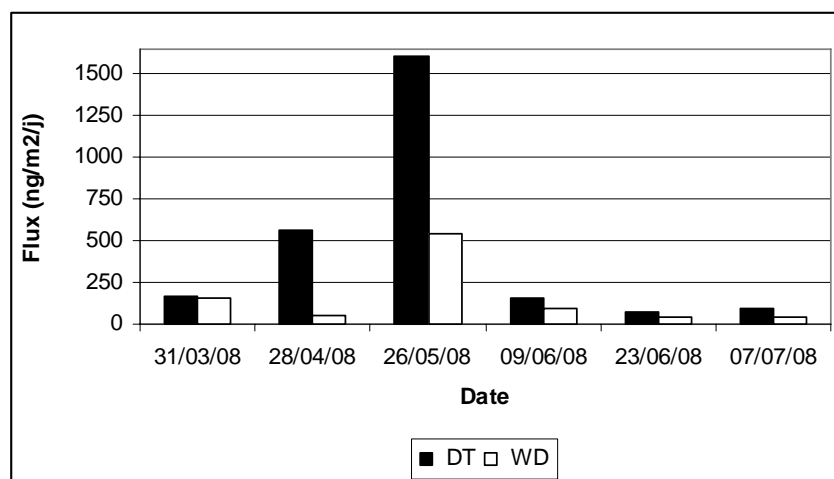


Figure 13 : Variation temporelle des flux dans la phase particulaire du dépôt total et de temps de pluie

4 Conclusions - Perspectives

Les développements méthodologiques sont satisfaisants à la fois pour la méthode faible volume pour l'air intérieur ainsi que pour la méthode large volume pour l'air extérieur. Ils ont permis entre autre de réaliser les premières analyses de l'air ambiant en parallèle avec les dépôts atmosphériques.

Cette étude a mis en évidence la présence de phtalates dans l'air intérieur ; les niveaux de PBDE et de HAP seront déterminés en 2009. Dans les retombées atmosphériques les BDE et les HAP sont particulièrement présents au niveau de la phase particulaire, contrairement aux phtalates. Ces différences sont liées aux propriétés physico-chimiques des molécules, notamment leur plus faible volatilité et leur hydrophobicité.

La contamination de l'air extérieur et de l'air des habitations par des composés d'origine anthropique constitue un danger potentiel pour l'Homme. Il est nécessaire de poursuivre ces travaux pour déterminer le niveau d'exposition à ces composés.

Par ailleurs, l'atmosphère constitue un vecteur d'introduction et une source indirecte de contamination pour le milieu aquatique. L'évaluation de précipitations comme source d'apport en contaminants sera réalisée afin de préciser l'influence de paramètres saisonniers sur les mécanismes de transfert de la contamination du compartiment atmosphérique vers les dépôts totaux et de temps de pluie. Notre étude sera poursuivie sur un an, en incluant des sites périurbains et ruraux.

De plus, une caractérisation de la répartition des micropolluants dans différentes fractions granulométriques de l'aérosol solide urbain sera entreprise. Cette répartition peut, en effet, conditionner le transport des micropolluants ainsi que leur toxicité (en modulant leur biodisponibilité).

5 Références bibliographiques

Adibi JJ, Whyatt RM, Williams PL, Calafat AM, Camann D, Herrick R, Nelson H, Bhat HK, Perera FP, Silva MJ, Hauser R. Characterization of phthalate exposure among pregnant women assessed by repeat air and urine samples. *Environ Health Perspect* 2008, 116: 467-473.

Bohlin P., Jones K.C., Tovalin H., Strandberg B. Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers, *Atmospheric Environment*, 2008, 42(31), 7234-7241.

Cetin B and Odabasi M, 2005. Measurement of Henry's law constants of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature. *Atmos Environ* 39, p : 5273-5280.

De Wit CA, 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, p 583-624.

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

Motelay-Massei A. 2003. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : Bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse Géosciences et Ressources Naturelles, Université Pierre et Marie Curie, 359p.

Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG.. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine- Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. *Ind Air* 2003, 37: 4543-4553.

Sua Y, Hunga H, Sverkob E, Fellinc P, Lic H, 2007. Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere. *Atmos Environ* 41, p8725-8735 .

Toda H, Sako K, Yagome Y, Nakamura T. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2004, 519: 213-218.

Wilford BH, Thomas GO, Jones KC, Davison B, Hurst DK, 2008. Decarbomodiphenyl ether (deca-BDE) commercial mixture component, and other PBDEs, in airborne particles at a UK site. *Environ Inter* 34, p 412-419.

Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Caba A, Ruck W. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight). *Atmos Environ* 2005, 39: 3209-3219.

Xie Z, Selzer J, Ebinghaus R, Caba A, Ruck W. Development and validation of a method for determination of trace of alkylphenols and phthalates in the atmosphere. *Anal Chim Acta* 2006, 6565: 198-207.