

Développement méthodologique d'échantillonnage de contaminants émergents dans l'air ambiant

Elodie Moreau-Guigon^{1*}, Pierre Labadie², Cendrine Dargnat¹, Marie-Jeanne Teil¹,
Martine Blanchard¹, Annie Desportes¹, Catherine Bourges¹, Marc Chevreuil¹

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

² CNRS, UMR 7619 Sisyphé, Université Paris VI, Tour 56-46, case courrier 105, 4 place Jussieu 75252 Paris

* elodie.guigon @ccr.jussieu.fr.

1 Introduction

Au cours des phases III et IV du Programme *PIREN Seine*, les travaux sur la contamination de l'atmosphère par les micropolluants organiques, ont montré que ce compartiment jouait un rôle particulièrement important dans le transport à moyenne ou longue distance de nombreux composés organiques semi-volatils. L'introduction de ces composés dans l'air ambiant résulte le plus souvent de sources anthropiques. Leur présence dans l'atmosphère provient d'émissions directes au niveau de sources ponctuelles : incinération, usage de combustibles fossiles, activités industrielles et d'émissions diffuses, au niveau de l'habitat urbain ou de sols contaminés. En Suède, il a été estimé que 91 % des émissions industrielles de phtalates se produisaient vers l'atmosphère, contre moins de 7% seulement par les rejets liquides, la volatilisation de deux composés le dibutyl phtalate (DBP) et le diéthylhexyl phtalate (DEHP), représentant 75% des 200 t émises annuellement (Berndtson, 1982, cité par Thurén and Larsson, 1990).

A l'échelle globale, la voie atmosphérique constitue la principale voie de diffusion pour de nombreux composés halogénés appartenant au groupe des polluants organiques persistants (POP) : DDT, hexachlorobenzène, polybromodiphényléthers (BDE) et polychlorobiphényles (PCB). A des échelles plus restreintes comme celle du bassin versant de la Seine, il a été mis en évidence que les transferts atmosphériques de PCB pouvaient constituer une source de contamination des sols plus importante que l'activité d'amendement des sols de culture par épandage de boues urbaines (Blanchard et al., 2007). A cette échelle, ce phénomène peut concerner une très grande diversité de molécules émises lors d'activités industrielles, ou ultérieurement lors de l'utilisation de produits manufacturés. C'est le cas des plastifiants de la famille des phtalates et notamment du DEHP, composé possédant des propriétés oestrogéniques avérées chez l'Homme. Ainsi, les dépôts atmosphériques de DEHP sur le bassin versant de la Seine en 2006 ont été estimés à environ 9400 kg par an, ce qui représente suivant l'année hydrologique, 2 à 4 fois la valeur du flux exporté par la Seine à son exutoire (Dargnat et al., 2007).

L'identification de risques environnementaux ou sanitaires liés à la diffusion de composés xénobiotiques implique la réalisation d'études conjointes de la contamination de l'air ambiant et des dépôts atmosphériques. La connaissance de l'évolution de la contamination de l'atmosphère en zones urbaine et rurale, ainsi que celle de la distribution des toxiques entre les phases gazeuse et particulaire permettent de renseigner d'une part, l'origine et l'importance des modes d'émission et d'autre part l'existence de périodes à risque environnemental ou sanitaire plus élevé. La proportion relative des deux phases et leur empreinte chromatographique constituent par ailleurs, un indicateur permettant de hiérarchiser la contribution respective des sources locale ou éloignée.

2 Méthodologie

2.1 Contraintes

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 500 à 2000 m³ (technique de prélèvement *Grand Volume*). 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.

La phase adsorbée reste le plus souvent minoritaire, même en milieu urbain où les concentrations en aérosols particulaires sont les plus élevées. Ainsi, en ville, elle ne pourrait représenter que de 4 à 53 % de la concentration ambiante des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Lee and Jones, 1999). Le piégeage des aérosols particulaires sur filtre en fibre de verre ou de quartz, précède celui des composés à l'état gazeux sur des adsorbants solides. Les plus couramment utilisés sont, soit des résines de type Tenax ou Amberlite XAD, soit des mousses de polyuréthane (PUF). Initialement utilisés en recherche (Chevreuil et al., 1996) puis en contrôle de routine, ces supports ont généralement apporté la preuve de leur efficacité vis-à-vis de la rétention d'une grande diversité de composés semi-volatils. Par ailleurs, en suivant des protocoles de conditionnement et d'échantillonnage adaptés, ils permettent d'obtenir des blancs analytiques compatibles avec les faibles niveaux environnementaux.

2.2 Adéquation des méthodes et des adsorbants

Dans le cadre de précédents travaux sur les composés organochlorés, pesticides et HAP, nous avons développé une technique de prélèvement *Grand Volume*, avec des pompes industrielles assurant des débits de l'ordre de 1,5 à 6 m³h⁻¹, permettant d'échantillonner des volumes de 300 à 700 m³ sur 2 à 7 jours. Ces prélèvements ont principalement été réalisés avec des résines Tenax GC et Amberlite XAD2. Des mousses PUF ont été ultérieurement utilisées pour une étude de la contamination de l'air par les pesticides (Guigon-Moreau, 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.

Le Tenax GC étant le plus performant des adsorbants couramment utilisés, il est le plus approprié à la réalisation de prélèvements de type *Faible Volume* (Briand et al, 2002). Cette méthodologie qui consiste à échantillonner quelques m³ d'air sur moins de 24h, à des débits de l'ordre de 1 à quelques litres par minute, est plutôt adaptée à l'étude de la dissipation de contaminants à proximité de sources d'émission, ou au contrôle sanitaire de l'exposition en milieu professionnel. En présence de concentrations élevées en contaminants, d'autres adsorbants peuvent être également utilisés dans le cadre de contrôles ponctuels en atmosphère interne : chromosorb, zéolite, carbotrap, etc... Les limites de détection obtenues avec cette technique sont plus élevées, ce qui ne permet pas son utilisation pour l'étude des contaminations de fond en milieu ouvert, rural ou urbain.

Dans cette optique, une méthode d'*Echantillonnage Passif*, qui constitue une alternative à celle de l'échantillonnage *Grand Volume* a été développée au cours des années 90. Elle repose sur la caractérisation de la dynamique du processus d'adsorption et du partage à l'équilibre, du composé entre la phase gazeuse et la phase adsorbée sur un support solide, résine ou PUF. La cinétique d'accumulation statique étant plus lente qu'avec un système dynamique par aspiration d'air, la période d'échantillonnage s'étend sur une période de l'ordre de quelques semaines (Moreau-Guigon et al., 2007). Cette méthode qui ne permet pas de caractériser des pics de pollution limités dans le temps et des risques d'exposition ponctuelle, présente par contre, l'avantage de ne nécessiter aucune infrastructure et est bien adaptée pour caractériser l'évolution d'une pollution à de grandes échelles spatio-temporelles.

Le Tableau 1 synthétise les critères de choix de l'adsorbant en fonction de la méthode de prélèvement.

Tableau 1 : Critères d'emploi des principaux adsorbants de composés à l'état gazeux

Adsorbant	Efficacité générale	Piégeage de composés légers	Qualité des blancs analytiques	Facilité de mise en œuvre	Réemploi	Coût	Méthode
Tenax GC	xxxx	xx	xxx	xx	xxx	xxxx	Dynamique ou passive
Résine Amberlite	xxx	x	xx	xx	xxx	xxx	Dynamique ou passive
PUF	xx	-	xx	xxx	x	x	Dynamique grand volume ou passive

Une perte de contaminants au niveau du filtre et une mauvaise rétention par l'adsorbant solide peuvent être à l'origine d'artéfacts sur la détermination de l'importance relative des phases particulaire et gazeuse. Ainsi, d'autres dispositifs expérimentaux tels que le tube *Denuder*, ont plus spécifiquement été développés en recherche pour l'étude du comportement des composés (Lane et al., 1988). Cependant, ce dernier, ne permet pas d'échantillonner les volumes requis pour la caractérisation des composés étudiés ici.

Compte tenu de la nécessité de développer des méthodologies polyvalentes vis-à-vis des objectifs scientifiques et efficaces vis-à-vis d'une plus large gamme de composés, de pressions de vapeur différentes, d'autres auteurs ont expérimenté l'emploi de micro-billes de verre poreux (Boutchertal and Duinker, 1986). Malgré leur capacité de rétention 4 fois supérieure à celle des résines Amberlite pour les polychlorobiphényles à faible degré de chloration, ces dernières n'ont pas fait l'objet d'autres publications. Les développements expérimentaux ont aussi concerné la simplification des protocoles de conditionnement et d'extraction des adsorbants. A titre d'exemple, citons l'utilisation de supports combinés de filtration et d'adsorption, permettant de déterminer une concentration totale avec une moindre consommation de solvants et avec une efficacité comparable à celle des PUF (Galarneau et al, 2006).

2.3 Méthodes de prélèvement des phtalates, des ignifuges polybromés et des composés polyfluorés

Dans la précédente phase du *PIREN-Seine*, des études préliminaires ont été réalisées sur la phase gazeuse atmosphérique. Elles concernaient essentiellement les polychlorobiphényles, même si quelques tests préliminaires avaient été réalisés pour les phtalates (démontrant de ce fait leur présence dans l'air parisien). Un des objectifs de cette nouvelle phase est de développer des méthodologies robustes pour l'analyse du compartiment atmosphérique (phases gazeuse et particulaire). Les familles ciblées sont les suivantes :

- les **phtalates** ; perturbateurs endocriniens étudiés depuis la phase IV du PIREN-Seine.

- les **retardateurs de flamme polybromés** (éthers de biphenyles polybromés – BDE et tétrabromobisphénol A - TBBPA). Ces composés sont principalement utilisés pour réduire l'inflammabilité des matériaux (peintures, tissus, matières plastiques, composants électroniques...). La production mondiale, 70000 tonnes en 1999, augmente annuellement de 5% (Vos et al., 2003) et les BDE sont classés parmi les 33 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne (2000/60/EC). Par ailleurs, le contrôle de leurs émissions a été préconisé par l'Organisation des Nations Unies (UNEP, 2003) et seule l'utilisation du congénère 209 (décabromé) est encore autorisée dans l'Union Européenne. Ces composés sont considérés comme des perturbateurs endocriniens altérant l'homéostasie d'hormones stéroïdiennes ou protéiques thyroïdiennes, et possédant, en outre, des propriétés carcinogènes, immunotoxiques ou neurotoxiques (de Wit, 2002). Les BDE répondent aux critères POP.

- **Tensioactifs polyfluorés** sont une famille de composé fluorés employés essentiellement comme agents antisalissures, retardateurs de flamme ou additifs dans de nombreuses formulations (shampoings,

pesticides...). La production industrielle (plus de 80% de composés possédant une chaîne carbonée à 8 atomes de carbone) a débuté vers 1950 et la production mondiale dépassait 3 millions de tonnes en 2000 (Giesy et Kannan, 2002). Ces composés sont extrêmement persistants dans l'environnement, avec des temps de demi-vie estimés à plusieurs décennies pour les plus persistants. Divers effets toxiques ont été identifiés pour ces composés : neurotoxicité, altération du développement, interaction avec des protéines de transport (Oliveiro-Verbel et al., 2006), œstrogénicité in vitro (Maras et al., 2006).

2.3.1 *Phthalates*

L'étude des phthalates dans l'air ambiant bien que relativement ancienne, reste peu documentée vis-à-vis des milieux extérieurs. La plupart des travaux concernent leur détermination en atmosphère intérieure à partir de techniques *Faible Volume*. Ainsi, dans une station industrielle de pompage d'eau, la technique de barbotage d'air ambiant dans de l'éthylène glycol a été utilisée pour déterminer des concentrations élevées en DEHP et DBP, de l'ordre de 700 ng/m³ (Giam et al., 1975).

Pour déterminer la qualité de l'air intérieur de sites de production industrielle et donc, l'exposition professionnelle, une autre méthode *Faible Volume* reposant sur le couplage filtre en fibre de quartz et Amberlite XAD2 ou PUF a été plus récemment proposée par l'INRS (Protois et al., 2007). En atmosphère urbaine, avec des concentrations exceptionnellement élevées en DEHP, dépassant 100 µg m⁻³, cette technique a également été utilisée, pour des échantillons de seulement 100 L d'air, filtrés sur colonne de silicagel (Watanabe, 2001).

En extérieur, la majorité des travaux récents sur la contamination de l'air par les phthalates repose sur des prélèvements *Grand Volume* de 300 à 1500 m³ avec utilisation d'un filtre en fibre de verre suivi de cartouches d'Amberlite XAD2 ou de PUF. Certains travaux font état de la difficulté à caractériser leur partage entre les deux phases, malgré l'efficacité de leur rétention sur PUF, notamment avec des faibles concentrations, dont le total en DEHP ou DBP reste compris entre quelques centaines de pg et quelques ng m⁻³ (Giam et al., 1980). Le même adsorbant a été utilisé dans une étude en Suède, avec des échantillons de l'ordre de 300 à 400 m³ mais avec un échantillonnage à faible débit sur 90 jours (Thurén and Larsoon, 1990).

D'autres auteurs ont expérimenté l'emploi de résine XAD2, soit seule (Teil et al., 2006), soit en cartouche mixte PUF/XAD2, afin de prévenir des pertes éventuelles par désorption ou non adsorption au niveau du PUF (Xie et al., 2005 ; Xie et al., 2006).

2.3.2 *Ignifuges polybromés*

Contrairement aux cas des phthalates, la bibliographie sur les BDE est récente et bien documentée. Toutes les études en prélèvement dynamique sont de type *Grand Volume*. Par contre, les volumes échantillonnés varient en fonction du niveau de contamination des milieux étudiés. Ils sont le plus souvent de l'ordre de quelques centaines à un millier de m³ mais peuvent atteindre 7000 voire 13000 m³ en milieu éloigné (Arctique), en regroupant les extraits des phases gazeuse et particulaire, afin d'obtenir des blancs analytiques compatibles avec le niveau des concentrations mesurées (Su et al., 2007).

La plupart des études ont été réalisées avec des têtes de prélèvement équipées d'un filtre en fibre de verre de type GF/F ou en fibre de quartz GF/A, suivi de 2 ou 3 cartouches de mousse PUF en série, afin d'éviter des pertes éventuelles. Ainsi certains auteurs éliminent le résultat, si la 2^{ème} cartouche contient plus de 10% de la quantité de BDE retenue dans la première et si le signal analytique n'est pas 3 fois supérieur à celui du blanc analytique du support adsorbant (Wurl et al., 2006). En Suède, au voisinage d'un incinérateur, avec des concentrations de l'ordre de quelques pg/m³, les blancs analytiques des mousse restaient inférieures à 15% des concentrations environnementales (Agrell et al., 2004). Malgré des échantillonnages jusqu'à 1700 m³, les faibles concentrations dans l'air ambiant peuvent limiter sa caractérisation à la détermination d'une concentration globale à partir du regroupement des extraits (Lee et al., 2004). Exception faite du BDE 209 qui est le plus lourd et qui est seulement décelé sur les aérosols particuliers, les autres composés sont répartis entre les deux phases, la phase gazeuse restant majoritaire comme dans le cas des PCB, le composé majoritaire est le BDE 47 dont les concentrations s'élèvent jusqu'à 20 pg m⁻³ (Hayakawa, 2004).

En dehors des travaux précités concernant l'usage de PUF, d'autres auteurs ont également utilisé sans distinction d'efficacité, des cartouches PUF ou de résine Amberlite XAD2 (Hoh and Hites, 2005).

Compte tenu des résultats de l'étude bibliographique sur les phtalates et les composés polybromés, nous avons choisi dans un premier temps de réaliser une évaluation de l'utilisation de l'Amberlite XAD2 et d'une mousse PUF pour l'étude de la contamination de l'air ambiant extérieur par ces composés.

2.3.3 Composés polyfluorés

A ce jour, peu d'études ont concerné le prélèvement atmosphérique de composés polyfluorés. Cette famille de composés est constituée de précurseurs semi-volatils ou volatils (alcools, aldéhydes et sulfonamides polyfluorés), ainsi que de produits d'oxydation (acides perfluorés) non volatils et associés à la phase particulaire atmosphérique.

Deux équipes ont utilisé des systèmes multicouches composés de PUF et de résine XAD2 (Jahnke et al., 2007 ; Shoeib et al., 2006). Ces adsorbants ont été employés à des fins de prélèvement *Grand volume*. Ils ont donné des résultats satisfaisants pour la plupart des composés étudiés, certaines limites ont été mises en évidence pour les composés polyfluorés les plus volatils. Néanmoins, l'utilisation d'étalons internes adéquats permet de compenser d'éventuelles pertes lors de l'échantillonnage et de quantifier correctement l'ensemble des alcools, aldéhydes et sulfonamides polyfluorés. Compte tenu des faibles concentrations observées (pg.m^{-3} ou ng.m^{-3}), les volumes échantillonnés doivent varier entre quelques centaines et quelques milliers de m^3 .

Récemment, Shoeib et al. (2008) ont développé un échantillonneur passif pour les composés polyfluorés volatils. Cet échantillonneur repose sur l'utilisation d'un disque de PUF enduit de poudre de résine XAD4 (particules $< 0.75 \mu\text{m}$). Cet échantillonneur a donné des résultats intéressants pour la détermination des concentrations en composés polyfluorés, aussi bien en atmosphère intérieure qu'en atmosphère urbaine.

En phase gazeuse, les composés majoritaires sont généralement le perfluorooctyl éthanol, le perfluorohexyl éthanol et le N-méthyl perfluorooctane sulfonamido éthanol, détectés à des niveaux inférieurs au ng.m^{-3} dans l'atmosphère Arctique et à des niveaux allant jusqu'à plusieurs ng.m^{-3} , voire plusieurs dizaines de ng.m^{-3} , en atmosphère intérieure (Shoeib et al., 2006 ; Shoeib et al., 2007). Globalement, les acides carboxyliques perfluorés sont majoritaires dans les précipitations atmosphériques, notamment l'acide perfluorooctanoïque (Kim et Kannan, 2007). Les niveaux observés sont de l'ordre du ng.L^{-1} .

2.4 Description de la méthodologie testée

En préalable à l'utilisation d'un PUF pour échantillonner les composés organiques dans l'air, il est nécessaire de conditionner les cartouches.

La première étape consiste à les rincer à l'eau, puis à les nettoyer pendant 24 heures au Soxhlet, une fois avec de l'acétone puis avec le solvant d'extraction c'est-à-dire un mélange hexane/éther diéthylique (v:v, 90:10). Enfin, elles sont séchées sous vide.

Afin de vérifier la propreté de la cartouche de PUF, celle-ci est extraite pendant 24 heures au Soxhlet avec le mélange hexane / éther diéthylique, constituant un blanc. Une fois purifiée, les cartouches sont conservées dans des flacons en verre à l'abri de la lumière et 4°C jusqu'à leur utilisation.

L'extrait est ensuite fractionné sur Florisil suivant la méthode décrite dans le rapport d'activité 2007 « Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme et les plastifiants, » (P. Labadie et al., 2008).

3 Résultats des tests

3.1 Résultats des premiers blancs

Les premiers blancs n'ont pas présenté de pics correspondant à des molécules de pesticides, molécules pour lesquelles le PUF a été utilisée pour la première fois au laboratoire.

Par contre, les 6 phtalates ont été détectés jusqu'à 1,9 µg par cartouche de PUF pour le DEP (Tableau 2).

Tableau 2: Intervalle des contenus en phtalates dans les cartouches de PUF

µg/PUF	Min - Max
DMP	0,2 - 0,8
DEP	0,1 - 1,9
DnBP	0,1 - 0,9
BBP	0,0 - 0,1
DEHP	0,3 - 0,7
DnOP	0,0 - 0,1

3.2 Deuxième conditionnement du PUF

Le premier blanc n'étant pas satisfaisant, les cartouches ont été conditionnées une deuxième fois suivant le même protocole.

Ce deuxième conditionnement n'a pas eu les résultats escomptés, avec des contenus en phtalates supérieurs à ceux du premier blanc (Tableau 3). Le deuxième lavage à l'acétone semble avoir dégradé la mousse en polyuréthane libérant ainsi des contaminants du matériau qui interfèrent avec les molécules de phtalates.

Tableau 3: Valeurs minimum et maximale en phtalates dans les cartouches en PUF (deuxième conditionnement)

µg/PUF	Min - Max
DMP	0,4 - 17,4
DEP	0,1 - 3,5
DnBP	0,1 - 0,6
BBP	0,1 - 0,8
DEHP	2,3 - 14
DnOP	0,0 - 0,1

3.3 Contamination liée au PUF ou à l'environnement du laboratoire

Une nouvelle série de cartouches PUF a été conditionnée afin de vérifier les premiers résultats obtenus. Trois familles de molécules ont été recherchées : les phtalates, les BDE et les HAP.

Pour les phtalates, le blanc contenait deux molécules : DnBP (0,16 µg/PUF) et le DEHP (54µg/PUF), montrant de meilleurs résultats pour l'ensemble des phtalates sauf pour le DEHP. La présence du DEHP devra être confirmée par l'analyse de l'échantillon en spectrométrie de masse. Dans ce cas, une étape supplémentaire de purification devra être réalisée afin d'éliminer cette molécule. Des blancs réalisés avec de la résine XAD2 ont montré également la difficulté à conditionner le matériau avant échantillonnage.

Concernant les BDE, seul un congénère a été détecté (BDE 47) à raison de 115 pg dans la cartouche.

3.4 Détermination du volume minimal de prélèvement d'air

Afin de considérer comme négligeable la présence de BDE et de phtalates dans le PUF au cours du prélèvement d'un échantillon d'air, un volume minimum d'échantillonnage doit être déterminé. On considère comme négligeable la contamination dans le blanc PUF quand la quantité des composés contenue dans celui-ci reste inférieure à 20 % de celle contenue dans l'échantillon d'air.

Le volume V est calculé selon l'équation suivante :

$$[X] * V * 0,2 = X_{\text{blanc}}$$

Où [X] est la concentration de la molécule X dans l'air, X_{blanc} la quantité de la molécule X dans le blanc.

Concernant le BDE 47, les concentrations mesurées dans l'air sont comprises entre 5 et 20 pg m^{-3} (Hayakawa, 2004). Dans ce cas, le volume minimum à prélever est de 110 m^3 et de 28 m^3 , respectivement pour une concentration dans l'air de 5 pg m^{-3} et de 20 pg m^{-3} .

Pour les phtalates, les concentrations mesurées dans l'atmosphère sont décrites dans le Tableau 4 ainsi que le volume minimum à prélever calculé à partir des valeurs maximales observées dans les blancs de la première et de la deuxième série (Teil *et al.*, 2006). On observe que les phtalates contraignent le volume minimum à prélever jusqu'à 1 500 m^3 .

Tableau 4 : Valeurs moyennes en phtalates mesurées dans l'air (phase gazeuse) et volume minimum des prélèvements correspondants

	ng m^{-3}	Volume (m^3) 1 ^{ère} série	Volume (m^3) 2 ^{ème} série
DMP	5,6	714	-
DEP	8,6	1 105	-
DnBP	16,4	274	49
BBP	5,1	98	-
DEHP	12	292	22 582
DnOP	0,35	1 429	-

4 Conclusions et perspectives

Cette méthode de prélèvement d'air à l'aide de PUF est applicable aux BDE dont les quantités dans les blancs sont négligeables si le volume d'air prélevé est suffisamment grand ($> 110 \text{ m}^3$). Concernant les phtalates, il est nécessaire de poursuivre les tests avec des étapes de purification supplémentaires.

L'emploi d'un préleveur d'air large volume « Tisch TE-1000 PUF » pouvant échantillonner jusqu'à 2000 m^3 , nous permettrait de négliger le BDE 47 et les phtalates résiduels contenu dans le PUF après conditionnement des cartouches.

La présence de phtalates en plus grande quantité dans le blanc après le deuxième conditionnement de la première série, nous a également indiqué que ces cartouches ne pouvaient être conditionnées à nouveau et réutilisées pour plusieurs prélèvements du fait de leur manque de résistance au traitement par les solvants.

5 Références

Agrell C., Schure A., Sveder J., Bokendstand A., Larsoon P., Zegers B., 2004. Polychlorinated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant I : atmospheric concentrations. Atmospheric Environment, 38, 5139-5148.

Berndtsoon B., 1982. Berol PM, 99/82.

Blanchard M., Teil M-J, Guigon E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B. and Chevreuil M. (2007) Persistents toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban

sludge application. *The Science of the Total Environment*, 375 : 232-243.

Boutchertal F. and Duinker J.C., 1986. Porous glass as an efficient adsorbent for volatile atmospheric polychlorinated biphenyl congener. *Analytical Chimica Acta*, 185, 369-375.

Briand O., Millet M., Bertrand F., Clément M., Seux R., 2002. Assessing the transfert of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GCMS. *Anal. Bioannal. Chem*, 374, 848-857.

Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. and Chestérikoff A. (1996). Occurrence of organochlorine (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment*, 182, 25-37.

Dargnat C., Blanchard M., Teil M.J., Chevreuil M., 2007. Sources, voies et transfert des phtalates dans l'estuaire interne. Rapport des travaux de recherche concernant l'année 2006, Gip Seine Aval, 23 p.

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

Galarneau E, Harner T., Shoieb Mahiba, Kozmz M., Lane D., 2006. A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment*, 40, 5734-5740.

Giam C., Atlas E, Chan H. and Neff G., 1980. Phtalate esters, PCB and DDT residues in the Gulf of Mexico atmosphere. *Atmospheric Environment*, 14, 65-69.

Giam C., Chan H. and Neff G., 1975. Rapid and inexpensive method for detection of polychlorinated biphenyls and phtalates in air. *Analytical Chemistry*, vol. 47, n°13, 2319-2320

Giesy J.P., Kannan K., 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental Science and Technology*, 36, 147A–152A.

Guigon-Moreau E. Transferts des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère: caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle. Thèse : Géosciences et Ressources Naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006, 251 p.

Hayakawa K., Takatsuki H., Watanabe I., Sakai S., 2004. Polybromodiphenyl 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, 343-356.

Hoh E. and Hites R., 2005. Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-central United States. *Environmental Science and Technology*, 39, 7794-7802.

Jahnke A., Berger U., Ebinghaus R., Temme C. 2007. Latitudinal Gradient of Airborne Polyfluorinated Alkyl Substances in the Marine Atmosphere between Germany and South Africa (53° N-33° S). *Environmental Science and Technology* 41, 3055-3061.

Kim S., Kannan K., 2007. Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. *Environmental Science and Technology*, 41: 8328-8334.

Labadie P., Moreau-Guigon E., Dargnat C., Teil M.J., Blanchard M., Desportes A., Bourges C. et Chevreuil M. 2008. Caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme, les plastifiants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Rapport d'activité 2007 du programme PIREN Seine; 16 p.

Lane D., Johnson D., Barton S., Thomas G. and Shroeder W., 1988. Development and evaluation of a novel gaz and particle sampler for semivolatile chlorinated organic compounds in air. *Environmental Science and Technology*, 22, 941-947.

Lee R. and Jones K. (1999). The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH

concentrations at a U.K. station. *Environmental Science and Technology*, 33, 705-712.

Moreau-Guigon E., Motelay-Massei A., Harner T., Pozo K., Diamond M., Chevreuil M., Blanchoud, M. (2007). Vertical and temporal distribution of persistent organic pollutants (POPs) in Toronto: Organochlorine pesticides (OCPs). *Environmental Science and Technology*. 41 : 2172-2177.

Maras M., Vanparys C., Muylle F., Robbens J., Berger U., Barber J.L., Blust R., De Coen W. 2006. Estrogen-like properties of fluorotelomer alcohols as revealed by MCF-7 breast cancer cell proliferation. *Environmental Health Perspectives* 114: 100-105.

Olivero-Verbel J, Tao L, Johnson-Restrepo B, Guette-Fernandez J, Baldiris-Avila R, O'byrne-Hoyos I, Kannan K. 2006. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in biological samples from the north coast of Colombia. *Environmental Pollution*. 142: 367-372.

Protois J.C., Blachère V., Morèle Y., 2007. Evaluation de l'exposition professionnelle au phtalate de di-2-éthylhexyle (DEHP). INRS, Hygiène et sécurité du travail- Cahier de notes de documentation- 1^{er} trimestre 2007.

Lee R., Thomas G., and Jones K., 2004. PBDEs in the atmosphere of three locations in Western Europe. *Environmental Science and Technology*, 38, 699-706.

Shoeib M., Harner T., Lee S.C., Lane D., Zhu J. 2008. Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk for Passive Air Sampling of Volatile Fluorinated Chemicals. *Analytical Chemistry*, sous presse.

Shoeib M., Harner T., Vlahos P. 2006. Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 40, 7577-7583.

Su Y., Hung H., Sverko Ed, Fellin P., Li H., 2007. Multi-year measurements of polychlorinated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Environment* , 41, 8728-8735.

Teil M-J., Blanchard M. and Chevreuil, 2006. Atmospheric fate of phtalates esters in an urban area (Paris France). *The Science of the Total Environment*, 354, 212-223.

Thurén A. and Larsoon P., 1990. Phtalates esters in Swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 24, 554-559.

Vos J.G., Becher G., Van den Berg M., de Boer J., Leonards P.E.G. 2003. Brominated flame retardants and endocrine disruption. *Pure and Applied Chemistry*, 75 : 2039-2046

Watanabe T., 2001. Determination of Dialkyl Phtalates in high altitude atmosphere for validation of sampling method using a helicopter. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66, 456-463.

Wurl O., Potter J., Durville C., Obbard J., 2006. Polychlorinated diphenyl ethers (PBDEs) over the open Indian Ocean. *Atmospheric Environment*, 40, 5558-5565.

Xie Z., Ebinghauss R., Temme C., Caba A., Ruck W., 2005. Atmospheric concentrations and air-sea exchange of phtalates in the North sea (german Bight). *Atmospheric Environment*, 39, 3209-3219.

Xie Z., Selzer J., Ebinghauss R., Caba A., Ruck W., 2006. Development and validation of a method for determination of trace of alkylphenols and phtalates in the atmosphere. *Analytica Chimica Acta*, 6565, 198-207.