

**anses**

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



# Connaissances relatives aux données de contamination et aux expositions par des composés de la famille des Phtalates (Tome 2)

Note d'accompagnement  
Rapport d'étude

Mars 2015

Édition scientifique

**anses**

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



# Connaissances relatives aux données de contamination et aux expositions par des composés de la famille des Phtalates (Tome 2)

Note d'accompagnement

Rapport d'étude

Mars 2015

Édition scientifique

Maisons-Alfort, le 24 mars 2015

## **Note**

### **relative à l'état des connaissances sur les usages, les sources d'exposition et la toxicité de plusieurs perfluorés et phtalates**

#### **Présentation de la question posée et organisation de l'expertise**

L'Agence a été saisie en juin 2009 par la Direction générale de la santé (DGS) (saisine 2009-SA-0331) afin d'évaluer les risques sanitaires (ERS) liés à l'exposition à des substances reprotoxiques de catégorie 3<sup>1</sup> (R3) (selon la directive 67/548/CE) et/ou perturbatrices endocriniennes (PE) présentes dans des produits de consommation mis sur le marché en France. Cette demande d'expertise visait la population générale, incluant les populations vulnérables, et les personnes en milieu de travail manipulant des produits de consommation dits «grand public» du fait de leur activité professionnelle, hors fabrication, transformation, distribution et élimination. Parmi l'ensemble des substances soumises à l'expertise figurait une liste de 10 substances de la famille des phtalates et 2 substances de la famille des perfluorés.

Ces substances sont les suivantes :

- Perfluorés : perfluorooctane sulfonate (PFOS) (CAS n° 1763-23-1, 29081-56-9, 2795-39-3), acide de perfluorooctane (PFOA) (CAS n° 335-67-1).
- Phtalates : butylbenzylphtalate (BBP) (CAS n° 85-68-7), di-(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP) (CAS n° 117-81-7), diisodecyl phtalate (DIDP) (CAS n° 26761-40-0), di-n-butylphtalate (DBP) (CAS n° 84-74-2), diisononyl phtalate = 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester (DINP) (CAS n° 28553-12-0), di isopentylphtalate (DIIP) (CAS n° 131-18-0), mono-n-butylphtalate (CAS n° 131-70-4), dipropylphtalate (CAS n° 131-16-8), diisobutylphtalate (DIBP) (CAS n° 84-69-5), di-n-hexylphtalate (CAS n° 84-75-3).

D'autres perfluorés et phtalates ne figurant pas dans cette liste peuvent cependant être présents dans des articles ou produits de consommation ou dans différents compartiments de l'environnement.

---

<sup>1</sup> Les substances classées reprotoxiques de catégorie 3 selon la directive 67/548/CEE sont désormais classées toxiques pour la reproduction de catégorie 2 selon le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges dit CLP (Classification, Labelling, Packaging). Dans ce document, la classification est indiquée selon le règlement CLP.

L'Anses a donc considéré, en accord avec ses instances d'expertise (Groupe de travail (GT) sur les perturbateurs endocriniens, Comité d'experts spécialisé (CES) «Evaluation des risques des substances chimiques» et «Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence»), qu'il convenait de recenser les données disponibles sur une liste élargie de composés chimiques de ces deux familles (cf.infra) pour en documenter les usages, les réglementations en vigueur, les expositions et les dangers. L'agence a également considéré que les sources d'exposition potentielle à ces substances devaient inclure l'alimentation, l'eau, l'air, et les poussières.

La présente note présente succinctement les principaux chapitres des deux rapports issus de l'expertise collective, l'un sur plusieurs perfluorés, l'autre sur plusieurs phtalates réunissant les données disponibles ou en cours d'acquisition concernant leurs usages, les niveaux de contamination de différents produits ou compartiments de l'environnement et les dangers potentiels liés à ces substances.

Ce travail se donnait pour but *in fine* de caractériser les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces composés et de déterminer les sources principales d'exposition humaine. Il a permis d'identifier les substances pour lesquelles une évaluation des risques sanitaires se justifie du fait de leurs usages étendus et/ou de leur persistance dans l'organisme humain ou dans l'environnement et du fait de leur toxicité potentielle, notamment vis-à-vis du développement et des fonctions de la reproduction.

## Résultat de l'expertise

### 1. Composés perfluorés

#### PFOS et PFOA

Depuis mai 2009, le PFOS et le PFOA font partie de la liste des substances couvertes par la convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POP). Leur production, mise sur le marché et leur utilisation soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituants d'articles sont interdites sauf dérogation (règlement 850/2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE).

Le PFOS a été identifié comme substance dangereuse prioritaire dans l'annexe X de la directive du parlement européen et du conseil du 12 août 2013<sup>2</sup>. Aujourd'hui, la présence de PFOS dans l'environnement résulte davantage des activités et usages antérieurs que de foyers de production actuels. En effet, le principal fabricant de cette molécule (Société 3M) a arrêté sa synthèse en 2002. Il n'existerait plus aujourd'hui de production de PFOS ni en Europe ni en Amérique du nord. Cependant, une dérogation d'usage existe en Europe pour certaines applications (Directive 2006/122/ECOF du 12 décembre 2006). Par contre, la production de PFOS subsiste dans d'autres pays dont la Chine.

Le PFOA bénéficie depuis le 2 octobre 2013 d'une classification harmonisée R1B. Le PFOA est principalement utilisé pour produire son sel d'ammonium (APFO), utilisé comme tensio-actif dans la fabrication des deux principaux fluoropolymères: le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et polyvinylidène fluorure (PVDF).

Par ailleurs le PFOA peut être un sous-produit fortuit de fabrication de ces fluoropolymères et les substances de type fluorotélomère peuvent se dégrader en acides carboxyliques perfluorés ou en acides sulfoniques perfluorés. Les fluorotélomères peuvent se dégrader en PFOA.

<sup>2</sup> Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

**Autres perfluorés considérés dans la présente expertise** (cf. tableau ci-dessous) :

Famille	Abréviation	Numéro CAS	Nom de la molécule
Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)	PFBA	375-22-4	Acide perfluorobutanoïque
	PFPA	2706-90-3	Acide perfluoropentanoïque
	PFHxA	307-24-4	Acide perfluorohexanoïque
	PFHpA	375-85-9	Acide perfluoroheptanoïque
	PFOA	335-67-1	Acide perfluorooctanoïque
	NH <sub>4</sub> -PFOA	3825-26-1	Sel d'ammonium de l'acide perfluorooctanoïque
	PFNA	375-95-1	Acide perfluorononanoïque
	PFDA	335-76-2	Acide perfluorodécanoïque
	PFUnA	2058-94-8	Acide perfluoroundécanoïque
	PFDoA	307-55-1	Acide perfluorododécanoïque
	PFTTrDA	72629-94-8	Acide perfluorotridécanoïque
	PFTeDA	376-06-7	Acide perfluorotétradécanoïque
Sulfonates d'alkyls perfluorés (PFSA)	PFBS	375-73-5	Sulfonate de perfluorobutane
	PFPS	2706-91-4	Sulfonate de perfluoropentane
	PFHxS	355-46-4	Sulfonate de perfluorohexane
	PFHpS	375-92-8	Sulfonate de perfluoroheptane
	PFOS	1763-23-1	Sulfonate de perfluorooctane
	PFDS	335-77-3	Sulfonate de perfluorodécane
Autres	PFHxPA	40143-76-8	Acide perfluorohexylphosphonique
	PFOPA	40143-78-0	Acide perfluorooctylphosphonique
	PFDPA	52299-26-0	Acide perfluorodécylphosphonique
	PFOSA	754-91-6	Sulfonamide de perfluorooctane
	PPVE	1623-05-8	Ether perfluoropropyl perfluorovinyle
	EtFOSA	4151-50-2	N-Éthyl perfluorooctane sulfonamide
	MeFOSA	31506-32-8	N-Méthyl perfluorooctane sulfonamide

Dans la suite de la présente note, les substances polyfluoroalkylées et perfluoroalkylées sont désignées sous l'acronyme PFAS.

La majeure partie des articles contenant des composés perfluorés sont fabriqués en dehors du marché européen et il est difficile d'obtenir des informations spécifiques sur les perfluorés présents dans les articles importés.

Des données récentes montrent par ailleurs une diminution importante des perfluorés dans les produits commercialisés au cours de ces dernières années. Le PFOS est cependant toujours présent dans certains produits. En particulier, des données récentes de l'US-EPA suggèrent que des produits liquides d'entretien de tapis, cires et produits d'étanchéité de sols traités, des papiers traités destinés à un contact avec des denrées alimentaires, ainsi que des pâtes et rubans d'étanchéité constituent les sources les plus importantes de composés perfluorés, dont le PFOA, parmi les dix catégories d'articles étudiés aux Etats-Unis (sources US-EPA<sup>3</sup>). Par ailleurs, selon ces auteurs, les composés perfluorés à chaîne courte (C4 à C7) seraient plus utilisés que les composés à chaîne longue (C8 à C12) mais cette tendance devra être confirmée par des études de marché.

### Teneurs en perfluorés dans différents produits et milieux

Depuis 2002, une baisse des niveaux de PFOS et PFOA dans l'environnement (aliments, air, poussières) est rapportée dans une étude scandinave<sup>4</sup>, contrairement aux dérivés sulfonés à courte chaîne. Le manque de données physico-chimiques ainsi que de références analytiques pour des composés autres que PFOS et PFOA constituent toutefois un frein à l'étude de ces substances chez l'Homme et dans l'environnement.

<sup>3</sup> 4.4.2 US- EPA: Trends of perfluoroalkyl Acid Content in Articles of Commerce – Market Monitoring from 2007 through 2011 (août 2012)

<sup>4</sup> Nordic Council of Ministers\* (2013) Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. pp. 230.

**Concernant les contaminations alimentaires**, une faible contamination des aliments a été observée dans l'étude nationale de l'alimentation totale (EAT2, Anses, 2011b<sup>5</sup>). Des concentrations inférieures à limite de détection ont été rapportées dans 98% des échantillons testés dans cette étude). Les poissons, et plus particulièrement les poissons d'eau douce, sont les denrées alimentaires les plus contaminées (échantillonnage spécifique des poissons d'eau douce avec l'étude ICAR-PCB<sup>6</sup>, des produits de la mer avec l'étude CALIPSO<sup>7</sup>). En conséquence, les forts consommateurs de poissons d'eau douce sont les plus exposés, suivis par les forts consommateurs de produits de la mer.

**Concernant la contamination dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH)** : les PFAS ne font pas partie des paramètres soumis à l'obligation du contrôle sanitaire des EDCH. A ce jour, les données nationales sont issues des travaux du Laboratoire d'hydrologie de l'Anses de Nancy (LHN), publiées dans le rapport de mai 2011 relatif aux campagnes nationales d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux brutes et distribuées. D'autres campagnes de prélèvement et d'analyse, dites «exceptionnelles», ont été réalisées à la demande de la Direction de l'eau et de la biodiversité (DEB) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) dont les résultats n'ont pas encore fait l'objet d'une publication :

- en 2011 sur les eaux souterraines en métropole par le BRGM;
- en 2012 sur les eaux de surface dans les DOM et en métropole et sur les eaux souterraines dans les DOM.

**Concernant la contamination dans l'air (intérieur et extérieur) et des poussières** : les résultats de la recherche bibliographique montrent que :

- la majorité des études recensées dans la littérature concerne le PFOS et le PFOA. Parmi les autres composés perfluorés étudiés, le PFOSA, le PFBS, le PFHxS, le PFHxA, le PFHpA, le PFNA, le 6 : 2 FTOH, le 8 : 2 FTOH, le 10 : 2 FTOH, le MeFOSA, l'EtFOSA, le MeFOSE et l'EtFOSE sont ceux faisant l'objet du plus grand nombre de publications ;
- les données de contamination de l'air intérieur et des poussières se rapportent principalement aux logements. Quelques études présentent également des données de contamination dans d'autres environnements intérieurs (bureaux, magasins *etc.*). Les gammes de concentrations mesurées dans ces deux médias sont assez larges ;
- plusieurs publications présentant des données de contamination dans l'air extérieur ont pour objectif l'étude du transport à longue distance des composés perfluorés. Dans ces études, les mesures ont pu être réalisées dans des territoires ruraux et isolés. Les gammes de concentrations mesurées dans l'air extérieur sont assez larges. Les composés perfluorés neutres, plus volatils, ont fait l'objet de davantage de publications ;
- seules deux études présentant des données de contamination dans les poussières domestiques et l'air extérieur en France ont été identifiées dans la littérature scientifique pour le PFOS, le PFOA, le PFHxS, le MeFOSA, l'EtFOSA, le MeFOSE, l'EtFOSE (air extérieur et poussières), le PFOSA (poussières uniquement), le PFBS, le PFNA, le PFDA, le PFDS, le 6 : 2 FTOH, le 8 : 2 FTOH et le 10 : 2 FTOH (air extérieur uniquement).

<sup>5</sup> Anses (2011b) Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT2). Tome 1. Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-œstrogènes. ISBN 978-2-11-128112-7. 305 p.

<sup>6</sup> ICAR-PCB : Étude nationale d'imprégnation aux polychlorobiphényles des consommateurs de poissons d'eau douce, menée en 2009. Denys S1, et al.. *Toxicol Lett.* 2014 Dec 1;231(2):233-8.

<sup>7</sup> CALIPSO : Étude des consommations alimentaires de produits de la mer et imprégnation aux éléments traces, polluants et oméga 3, menée en 2004.

Des calculs d'exposition agrégée sont présentés dans le rapport d'expertise, qui ont été réalisés dans l'objectif de déterminer les sources principales d'exposition à certains composés perfluorés. Les média d'exposition pris en compte dans ces calculs sont :

- Les aliments et les boissons - exposition par ingestion
- Les poussières déposées dans les environnements intérieurs - exposition par ingestion
- Le compartiment aérien - exposition par inhalation

Les résultats du calcul de la Dose journalière d'exposition (DJE) présentée dans le rapport d'expertise permettent d'approcher la contribution des différentes voies d'exposition (scénario moyen).

A noter que la qualité des données utilisées pour ces calculs diffère d'un médium à l'autre :

- les données d'exposition par la voie alimentaire sont issues de données individuelles françaises, les données de contamination dans l'air et les poussières sont des données issues de la bibliographie.

### **Données de biosurveillance**

Concernant les études de biosurveillance, plusieurs éléments d'ordre méthodologique liés à la mesure quantitative des PFAS dans les matrices biologiques représentent une source d'hétérogénéité, ce qui rend difficile leur comparaison directe. Les seuils de détection, la gestion des valeurs non détectées, ou encore la prise en compte des formes linéaires et ramifiées de certains composés, sont notamment des points critiques pouvant avoir une influence sur les résultats des distributions des concentrations mesurées dans la population.

Le PFOS et le PFOA sont les deux principaux biomarqueurs d'exposition aux acides carboxyliques perfluorés (PFCA) cités dans la littérature. Ce sont aussi les deux composés parmi l'ensemble des perfluorés qui sont le plus systématiquement recherchés. Ils contribuent selon les études, à 75-90 % du profil d'exposition, même si celui-ci dépend du nombre d'autres substances recherchées. D'autres composés comme le PFHxS, le PFNA et le PFDA sont également fréquemment recherchés et détectés dans de nombreuses études. Les PFDoA, PFUnA, PFHpA et PFTrDA constituent un autre ensemble de substances détectées essentiellement dans des études menées sur le continent asiatique. On observe une variabilité relativement importante des proportions relatives entre les différents PFAS recherchés, notamment en fonction de l'origine géographique des prélèvements collectés. Les autres représentants de cette famille de substances, en particulier leurs précurseurs (dérivés du PFOSA/PFOSE, fluorotélomères) sont beaucoup plus rarement recherchés et/ou détectés.

Dans le sérum de sujets adultes, les teneurs de PFOA et PFOS observées au niveau international sont globalement de l'ordre de quelques µg/l à quelques dizaines de µg/l. L'existence d'une exposition foetale et post-natale est également démontrée. Dans le sang du cordon, les niveaux mesurés sont toutefois environ 1,2 à 3 fois inférieurs à ceux mesurés dans le sang maternel, selon la substance considérée. Dans le lait maternel, les concentrations observées sont environ plus de 10 fois inférieures à celles mesurées dans le sérum maternel.

Les taux de transfert de la mère au fœtus (sang du cordon, liquide amniotique) ou au nourrisson (lait maternel) sont variables d'une substance à une autre, en lien notamment avec leurs propriétés structurales, physico-chimiques et pharmacocinétiques. Ce transfert est ainsi plus important pour le PFOA que pour le PFOS. Les formes ramifiées, les chaînes de longueur courte, et les groupements fonctionnels carboxylates favorisent ce transfert, comparativement aux formes linéaires, aux formes à chaîne longues, et à celles comportant des groupements sulfonates.

Une tendance à la diminution des niveaux d'imprégnation biologique en population générale est observée pour ce qui concerne le PFOS et ce, sur plusieurs continents depuis 2002, date correspondant à l'arrêt de l'une des principales sociétés de production. Cette tendance n'est néanmoins pas observée s'agissant du PFOA pour lequel les études publiées montrent des résultats contradictoires. Des niveaux d'imprégnation biologique dus à d'autres substances de la famille des perfluorés sont par ailleurs en augmentation depuis la dernière décennie (PFNA, PFHxS).

Les études sur les imprégnations biologiques à ces divers composés montrent des résultats contradictoires et mettent en évidence l'influence de divers facteurs tels que l'âge, le sexe ... La diversité des sources d'exposition, la variabilité des profils d'exposition dans le temps, ainsi que les polymorphismes individuels au niveau de certains paramètres pharmacocinétiques, sont autant d'éléments pouvant contribuer à cette non-convergence d'observations.

Si le volume de données disponibles paraît relativement important pour le PFOS et le PFOA, une amélioration de la caractérisation de cette classe de substances dans toute sa diversité, depuis les formulations techniques jusqu'aux produits de dégradation de ceux-ci, serait nécessaire afin de mieux appréhender cette famille de contaminants dans toute sa complexité. La prise en considération plus systématique des formes précurseurs (fluorotélomères, dérivés PFOSE/PFOA) et la distinction des formes linéaires et ramifiées sont deux exemples d'axes de travail qui seraient à approfondir.

Les résultats de deux études (étude Elfe<sup>8</sup> et programme ANR CONTREPERF) conduites en France sont attendus en 2015 qui devraient permettre de rendre compte de niveaux d'imprégnation chez des mères et leurs enfants.

## Données de toxicité

**Des études épidémiologiques** ont rapporté un effet possible des composés perfluorés - sans pouvoir l'attribuer spécifiquement au PFOS ou au PFOA - sur la fertilité des couples (augmentation du risque d'infécondité involontaire). Un effet sur la morphologie spermatique a été suggéré dans une unique étude humaine et appelle à la nécessité de réaliser de nouveaux travaux reposant sur une approche longitudinale. Pour ce qui concerne les autres événements de santé faisant partie du champ de cette expertise, les données sont trop limitées pour permettre de caractériser un effet éventuel des composés perfluorés.

**Des études expérimentales** récentes confirment les effets des PFOS et PFOA. La glande mammaire semble être l'organe le plus sensible au PFOA, notamment lors d'expositions *in utero*. La période peri-pubertaire constitue également une période sensible vis-à-vis des effets des perfluorés. PFOS et PFOA exceptés, très peu d'autres composés de la famille des perfluorés ont fait l'objet d'études permettant d'évaluer leur toxicité. Il convient de souligner les différences de sensibilité des espèces animales vis-à-vis des perfluorés. Depuis l'expertise de l'Inserm (2011), de nouvelles études sur la toxicité des perfluorés ont été publiées. Ces études feront l'objet d'une expertise par l'Anses.

Des valeurs de dose journalière tolérable (DJT) pour le PFOS égale à 150 ng/kg/jour et, pour le PFOA, à 1500 ng/kg/jour ont été proposées par l'EFSA en 2008. Ces valeurs, en cours d'évaluation par l'Anses, apparaissent significativement supérieures aux valeurs d'exposition évaluées et disponibles dans la littérature (Inserm, 2011<sup>9</sup>).

<sup>8</sup> <http://www.elfe-france.fr/index.php/fr/>

<sup>9</sup> Rapport d'expertise collective de l'Inserm sur « reproduction et environnement » publié en 2011 qui s'appuie sur les données scientifiques disponibles en date du second semestre 2010 ; le chapitre VIII traite des composés perfluorés

## 2. Composés phtalates

Les phtalates sont utilisés dans la fabrication de certains produits de consommation notamment dans les produits utilisant des matières plastiques comme le PVC. Certains usages sont soumis à des réglementations sectorielles comme par exemple les jouets, matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires, les produits biocides et phytosanitaires, les produits cosmétiques, produits de construction et de décoration, et les articles de puériculture. Un intérêt croissant pour les phtalates à longue chaîne (supérieure à 7 atomes de carbone) peut être observé. En effet, des données récentes montrent une diminution importante de l'usage des phtalates à chaîne courte, pour lesquels la réglementation a conduit à des restrictions d'usage au niveau européen dans les produits au cours des dernières années. Les phtalates à chaîne longue, encore peu soumis à des restrictions, semblent ainsi constituer à ce jour une alternative aux composés à chaîne courte.

A la liste des dix phtalates mentionnés dans la saisine de la DGS (cf. supra) l'Anses a considéré sur la base des auditions de représentants de l'industrie de la plasturgie et de chercheurs spécialisés dans le domaine de la toxicologie de la reproduction, que d'autres composés justifiaient d'être soumis à l'expertise soit d'un point de vue toxicologique soit sur le versant de leurs usages.

Il s'agit des substances suivantes : di-propyl-heptylphtalate (DPHP) (CAS n° 53306-54-0), diisoundecylphtalate (DIUP) (CAS n° 26761-40-0), dicyclohexylphtalate (DCHP) (CAS n° 84-61-7), diisooctylphtalate (DIOP) (CAS n° 27554-26-3), ditridecylphtalate (DTDP) (CAS n° 119-06-2), di-n-heptylphtalate (DHPP) (CAS n° 3648-21-3), di-iso-heptylphtalate (DiHP) (CAS n° 71888-89-6), di-n-octylphtalate (DnOP) (CAS n° 117-84-0), di-undecylphtalate (DUP) (CAS n° 3648-20-2), diallyl-phtalate (DAP), butyl-octylphtalate (DBzP (CAS n° 523-31-9), dipropylphtalate (DiPrP) (CAS n° 605-45-8)).

En France, une étude de filières a été conduite par l'Anses qui a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Phtalates à chaîne courte : aucun usage spécifique n'a été identifié pour le Mono-n-butyl phtalate (MnBP), dipropylphtalate (DPP) di-n-hexylphtalate (DnHP), di-n-pentylphtalate (DnPP). A noter que le mono-n-butyl phtalate (MnBP) est un métabolite biologique du DBP et du BBP, ce qui explique qu'aucun usage n'a été identifié pour ce composé lors de l'étude de filières. D'après les réponses des industriels à l'enquête de filières, les di-2-ethylhexyl)phtalate (DEHP), le dibutylphtalate (DBP), di-isobutylphtalate (DIBP) et le butylbenzylphtalate (BBP) sont majoritairement utilisées, en tant que plastifiants, qui par la suite sont mis en œuvre dans différents articles en caoutchouc, des colles, des aménagements intérieurs (revêtements de sol et de mur, câbles, rideaux de douches, tissus enduits..) des poches plastiques, des couvertures d'agendas.
- Phtalates à chaîne longue : plusieurs usages ont été identifiés pour le di-isononylphtalate (DINP), le di-isodecylphtalate (DIDP) et le di-propylheptylphtalate (DPHP). Ils sont notamment utilisés dans le caoutchouc, et dans de nombreux autres secteurs d'activités et usages (colles, mastics, etc.).

Il conviendrait de confirmer cette tendance par une étude de filières actualisée et portant plus spécifiquement sur les composés pour lesquels peu d'informations sont disponibles.

## Teneurs en phtalates dans différents produits et milieux

**Concernant les contaminations alimentaires et dans les eaux destinées à la consommation humaine**, les données déjà disponibles ou en cours d'acquisition permettront, pour certains composés de la famille des phtalates, de savoir s'ils sont présents ou non dans les aliments ainsi que dans les EDCH. Les résultats des études en cours permettront de mieux quantifier l'exposition d'origine alimentaire dont l'eau de consommation humaine. Cependant, un certain nombre de phtalates de nouvelle génération n'ont pas fait l'objet de ce type d'étude. Des travaux sont conduits à l'Agence sous l'égide du Laboratoire d'hydrologie de Nancy afin de caractériser au niveau national les teneurs en phtalates dans les eaux distribuées et les eaux embouteillées.

**Concernant les contaminations dans l'air (intérieur et extérieur) et des poussières**, il existe des données françaises dans les logements et les écoles pour le BBP, le DBP, le DEHP, le DiBP et le DiNP. Le di-éthylphtalate (DEP), le di-méthylphtalate (DMP) et le di-méthyléthylphtalate (DMEP) (non ciblés dans la saisine de la DGS) ont également été mesurés dans ces études. D'autres études en cours permettront de disposer, d'ici 2015-2016, de données d'exposition à ces phtalates à l'échelle du parc national des résidences principales d'une part, et du parc des écoles maternelles et élémentaires d'autre part (France continentale dans les deux cas). Par ailleurs, peu de données de contamination dans l'air extérieur ont été identifiées dans la littérature scientifique.

Pour ce qui concerne les phtalates n'ayant pas fait l'objet de mesures dans ces milieux en France :

- Compte tenu du peu d'informations obtenues lors de l'enquête de filières sur le DnPP, le DnHP, le DPP, et le DPHP, il conviendrait de confirmer l'utilisation de ces substances en France, afin d'évaluer le besoin d'acquérir des données d'exposition. Cette recommandation s'applique également aux phtalates n'ayant pas fait l'objet d'une étude de filières (DiUP, DCHP, DiOP et DTDP).
- Concernant le DiDP, des mesures dans l'air et les poussières en France peuvent d'ores et déjà être recommandées au regard des résultats de l'enquête de filières.
- Dans l'attente de disposer de mesures réalisées en France, il pourrait être envisagé d'évaluer la qualité des études disponibles dans les autres pays et la possibilité d'extrapoler leurs résultats à la situation française, en vue de leur utilisation pour de futurs travaux d'expertise.

### Données de biosurveillance

Certains composés phtalates peuvent générer des métabolites communs dont le suivi à travers les études de biosurveillance peut s'avérer complexe.

- L'ensemble des données d'exposition devrait permettre d'identifier les populations à risque, par exemple les individus avec des comportements, des habitudes alimentaires ou des activités professionnels conduisant à des situations d'exposition potentiellement à risque.
- Des données sont disponibles concernant l'imprégnation biologique de la population française par le DEHP, le DBP etc (étude ELFE). Toutefois une meilleure caractérisation de cette classe de substances dans toute sa diversité, depuis les formulations techniques jusqu'aux produits de dégradation de ceux-ci, est nécessaire afin d'appréhender cette famille de contaminants dans toute sa complexité<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> <http://www.elfe-france.fr/index.php/fr/>

## Données de toxicité

Les substances phtalates à longues chaînes sont généralement considérées comme étant moins toxiques comparativement aux composés à chaînes courtes (<C8), même si peu d'études documentent leurs effets sur l'environnement et sur l'Homme. Les données sont toutefois encore très insuffisantes dans ce domaine.

- Concernant les études expérimentales, les études récentes relatives aux effets des phtalates sur l'appareil reproducteur mâle soulèvent certaines questions :  
Alors que les valeurs toxicologiques de référence des phtalates sont souvent fondées sur l'effet anti-androgénique de ces produits chez le fœtus de rat mâle, un nombre croissant de données montre, que l'activité androgénique du testicule fœtal ne serait pas affectée par les phtalates chez l'homme. Cela interroge sur la pertinence de l'extrapolation à l'Homme des données expérimentales obtenues chez le rat.
- La revue des études *in vivo* sur l'impact possible des phtalates sur l'obésité et le métabolisme suggère qu'une analyse exhaustive de la littérature devra être réalisée pour préciser le potentiel obésogène des phtalates mais également l'impact sur la survenue d'autres troubles métaboliques. Enfin, certaines études laissent à penser qu'il pourrait y avoir des effets à distance à l'âge adulte après une exposition néonatale ; il s'agit de l'effet DOHaD (origine développementale des maladies humaines adultes/ *Developmental origins of human adult diseases*), et même après plusieurs générations signifiant une modification transgénérationnelle de l'épigénôme. Ces pistes doivent être explorées pour confirmer ou infirmer ces résultats.
- Par ailleurs, l'exposition ubiquitaire, justifie la prise en compte de leurs effets liés à une exposition combinée à plusieurs de ces substances.

## Conclusions et perspectives

L'usage de certains composés de la famille des perfluorés et des phtalates est encadré du fait de l'application du règlement REACH et/ou de réglementations sectorielles. Certains autres composés de ces deux familles n'ont pour l'instant pas fait l'objet d'une évaluation dans un cadre réglementaire au niveau européen.

Le recensement des données disponibles sur certaines substances montre l'usage varié qui peut en être fait et qui conduit à une contamination de plusieurs compartiments de l'environnement, ainsi que d'aliments.

Ainsi, la question de la mesure de l'exposition de la population générale et professionnelle à certaines substances et des risques éventuels pour la santé se pose.

Les résultats des études ou expertise en cours à l'Anses, notamment portant sur les contaminations alimentaires (études EATi, Contreperf), ou d'études de biosurveillance conduites par ailleurs en France vont conduire l'agence à évaluer la contribution de différents milieux à l'exposition interne et à évaluer les risques pour la santé humaine par une approche agrégée prenant en compte l'ensemble des voies d'exposition.

Les composés perfluorés concernés incluent, PFOS et PFOA, et pour ce qui concerne les phtalates, DEHP, BBP, DIDP. Il s'agira en particulier de comparer les niveaux d'exposition observés à des valeurs de référence lorsqu'elles existent.

Certaines substances ne disposent actuellement pas de valeurs toxicologiques de référence (VTR) alors que leur toxicité a été documentée. Aussi, l'Anses mandatera le CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » en vue de proposer des VTR prenant en compte leurs effets reprotoxiques et/ou PE. Les composés perfluorés concernés incluent, PFHxA, PFHxS, PFBA, PFBS et pour ce qui concerne les phtalates, DIBP, DnOP, DIOP.

Maisons-Alfort, le

Le Directeur général

**Marc MORTUREUX**

---

# **Connaissances relatives aux données de contamination et aux expositions par des composés de la famille des Phtalates**

---

**Saisine « n°2009-SA-0331 »**

**Tome 2**

**Version de mars 2015**

---

Mots clés

Phtalates, reprotoxicité, perturbation endocrinienne, exposition.

## Présentation des intervenants

**PREAMBULE :** Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

### GROUPE DE TRAVAIL « PERTURBATEURS ENDOCRINIENS »

---

#### Président

M. Claude EMOND – Université de Montréal, Canada

#### Vice-président

M. Jean-Pierre CRAVEDI - Directeur de Recherche - INRA

#### Membres

M. Jean-Philippe ANTIGNAC - Ingénieur analyste - ONIRIS, LABERCA

Mme Martine APPLANAT-Directeur de recherche – INSERM.

M. Brice APPENZELLER - Responsable de laboratoire de biomonitoring - Centre de Recherche Public en Santé, Luxembourg

M. Rémy BEAUDOUIN-Chargé de recherche - INERIS.

M. Luc BELZUNCES – Directeur de recherche – Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

Mme Marie-Chantal CANIVENC-LAVIER-Chargé de recherche-INRA.

M. Nicolas CHEVALIER-Médecin endocrinologue-Praticien hospitalier- CHU de Nice.

Mme Cecile CHEVRIER –Chargé de recherche-INSERM.

Mme Martine CLAUW - Toxicologue-vétérinaire - INPT/ENVT, Université de Toulouse

Mme Elisabeth ELEFANT - Médecin spécialisé en tératologie humaine - Centre de référence sur les Agents tératogènes - AP-HP hôpital Armand Trousseau, Paris

Mme Florence EUSTACHE - Médecin - CECOS, AP-HP, Hôpital Jean Verdier, Paris

M. René HABERT - Professeur des universités - Université Paris Diderot

Mme Brigitte LE MAGUERESSE-BATTISTONI - Directeur de Recherche – INSERM

Mme Sakina MHAOUTY- KODJA - Directeur de recherche – CNRS.

M. Christophe MINIER - Ecotoxicologue - Université du Havre

M. Luc MULTIGNER - Médecin épidémiologiste – INSERM

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340.

M. Patrick THONNEAU - Médecin - INSERM

Mme Catherine VIGUIE – Vétérinaire – Directrice de Recherche INRA

---

## Comite d'experts specialise

- CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence ».

### Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

### Vice-président

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail à l'INRS – Médecine du travail, toxicologie, reprotoxicité

### Membres

M. Marc BARIL - Professeur associé à l'Université de Montréal – Chimiste toxicologue, VLEP

M. Sylvain BILLET – Enseignant chercheur / maître de conférence en toxicologie à l'Université du Littoral Côte d'Opale – Toxicologie respiratoire, nanomatériaux

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Pharmacien toxicologue, toxicologie générale - VTR

Mme Anne CHEVALIER – Epidémiologiste retraitée de l'Institut de Veille Sanitaire

M. François CLINARD – Epidémiologiste à l'Institut de Veille Sanitaire – Pharmacien toxicologue, épidémiologie, évaluation des risques sanitaires

Mme Fatiha EL-GHISSASSi – Scientifique, Section des Monographies de IARC (IMO) Centre International de Recherche sur le Cancer - Docteur es science en biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à l'Institut de Veille sanitaire – Docteur es science en biochimie, toxicologie, VLEP

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Guillaume GARCON – Professeur de toxicologie à l'Université de Lille 2 – Toxicologie générale, cancérologie, modèles expérimentaux, toxicologie respiratoire, pollution atmosphérique

M. Ludovic LE HEGARAT – Chef d'unité adjoint Toxicologie des contaminants - Anses – Laboratoire de Fougères- Toxicologie, génotoxicité, nanomatériaux

M. Karim MAGHNI – Professeur sous octroi agrégé à l'Université de Montréal – Toxicologie, immunologie, asthme, allergies, nanomatériaux

Mme Véronique MALARD – Ingénieur chercheur en toxicologie au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Centre de Marcoule. – Toxicologie « *in vitro* », biologie cellulaire, nanotoxicologie, protéomique.

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue au Service de santé des armées

M. Jean-Paul PAYAN – Chef du laboratoire Pénétration Cutanée, Cinétique et Métabolisme à l'INRS, Nancy – Pharmacien toxicologue, toxicocinétique

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Alain SIMONNARD – Chef de département à l'INRS, Nancy - Pharmacien toxicologue, toxicologie générale et reprotoxicité, anatomopathologie

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève – Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

Mme Lydie SPARFEL – Professeur à l'Université de Rennes 1 / IRSET 'Institut de Recherche en Santé, Environnement et Travail' UMR INSERM 1085– Pharmacien Toxicologue, immunotoxicologie, toxicogénomique, cancérologie, biologie cellulaire et moléculaire

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS – Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

---

GROUPES DE TRAVAIL « PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET REPROTOXIQUES DE CATEGORIE 3 »

---

**Président**

M. Claude EMOND – Université de Montréal, Canada

**Vice-président**

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche - Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

**Membres**

M. Jean-Philippe ANTIGNAC– Ingénieur analyste - ONIRIS, LABERCA

M. Brice APPENZELLER – Responsable de laboratoire de biomonitoring – Centre de Recherche Public en Santé – Luxembourg

M. Mohammed BENHAMED – Médecin – endocrinologue - toxicologue - INSERM

M. Nicolas BERTRAND – Ingénieur - NRS

M. Olivier BLANCHARD – Expologue - EHESP

Mme. Martine CLAUW – Toxicologue-vétérinaire - INPT/ENVT, Université de Toulouse

M. Jean-Pierre CRAVEDI– Directeur de Recherche - INRA

Mme. Elisabeth ELEFANT – Médecin spécialisé en tératologie humaine - Centre de référence sur les Agents tératogènes hôpital Trousseau APHP Paris

Mme. Florence EUSTACHE – Médecin - CECOS, Hôpital Jean Verdier, APHP

Mme. Véronique EZRATTY – EDF, Médecin de l'Institut Gustave Roussy (Villejuif) et d'un service de prévention et de dépistage des tumeurs de la ville de Paris

Mme Joëlle FEVOTTE – Chercheur - UMRESTTE UCB Lyon 1

M. René HABERT – Professeur des universités- Université Paris Diderot

Mme. Brigitte LE MAGUERESSE-BATTISTONI – Directeur de Recherche- INSERM

M. Frédéric LEMARCHAND – Analyse sociologique - Université de Caen

Mme Laura MAXIM – Chargée de recherche - CNRS

Mme. Corinne MANDIN – Ingénieur expologue - CSTB

M. Christophe MINIER – Ecotoxicologue - Université du Havre

M. Luc MULTIGNER – Médecin épidémiologiste - INSERM

M. Alexandre PERY – Responsable d'unité – INERIS

M. Wilfried SANCHEZ – Ecotoxicologue - INERIS

Mme. Anne STEENHOUT – Exposition agrégée - Université libre de Bruxelles

Mme. Larissa TAKSER– Médecin épidémiologiste - Université de Sherbrooke, Canada

M. Patrick THONNEAU – Gynécologue-Obstétricien /Andrologue - Epidémiologiste - INSERM

Mme. Catherine VIGUIE – Vétérinaire - INRA

COMITE D'EXPERTS SPECIALISE

---

- CES « Évaluation des risques liés aux substances chimiques ».

**Président**

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

**Vice-président**

Mme Béatrice SECRETAN-LAUBY – Docteur en toxicologie, Scientifique pour monographies du CIRC – groupe IMO, CIRC/ OMS

**Membres**

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche - Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de Recherche – Institut de Chimie Séparative de Marcoule - CNRS

Mme Corinne CASSIER-CHAUVAT – Directrice de Recherche DR2 CNRS – iBiTecS/SBIGeM/LBI, unité mixte CEA-CNRS URA 2096

Mme Anne CHEVALIER – épidémiologiste retraitée - InVS

M. Pascal EMPEREUR-BISSONNET - Médecin, responsable de l'unité « Populations, Risques, Territoires » - Département Santé Environnement, InVS

Mme Brigitte ENRIQUEZ – Enseignant chercheur (Pr) Pharmacie – toxicologie / Responsable de la pharmacie centrale – Unité de Pharmacie Toxicologie, ENVA

Mme Dominique GUENOT – Chargée de recherche - CNRS

M. Michel GUERBET – Professeur des Universités en toxicologie – Laboratoire de toxicologie, UFR Médecine Pharmacie de Rouen.

M. Cong Khanh HUYNH – Docteur es Sciences - Ingénieur chimiste – Institut universitaire Roman de Santé au Travail

M. Kannan KRISHNAN – Professeur, Enseignant chercheur - Santé publique et Toxicologie - Département de Santé environnementale et de santé au travail, Université de Montréal

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail– INRS

Mme Dominique LAGADIC-GOSSMANN – Directrice de Recherche CNRS – EA 4427 SeRAIC / IRSET, Université Rennes 1

Mme Annie LAUDET - Pharmacien toxicologue retraitée – INRS

Mme Florence MÉNÉTRIER – Responsable de l'unité Prositon / Pharmacien – DSV/Prositon, CEA

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail, toxicologue – Service de santé des armées

Mme Odette PRAT - Chercheur Biologiste Toxicologue / Responsable Toxicogénomique - Institut de Biologie Environnementale et de Biotechnologie / DSV/ CEA

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur / Pharmacien biologiste – URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Nancy université

---

**PARTICIPATION ANSES**

---

**UEDRS :**

Geoffrey Argiles

Claire Beausoleil

Céline Dubois

Aurélie Mathieu-Huart

François Pouzaud

Christophe Rousselle

Lauranne Verines-Jouin

**UERA :**

Emmanuelle Durand

Carole Leroux

Valérie Pernelet- Joly

**UERCA :**

Gilles Rivière

Stéphane Leconte

**UERE :**

Thomas Cartier

Anne Novelli

Pascale Panetier

**UMERPC**

Sebastien Denys

Marion Hulin

Véronique Sirot

**DERA :**

Nawel Bemrah

**UOSS****DER**

Jean-Nicolas Ormsby

**DPR**

Catherine Gourlay-France

**Laboratoire d'hydrologie de Nancy**

Xavier Dauchy

# SOMMAIRE

## Table des matières

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>8</b>
<b>Sigles et abréviations</b> .....	<b>10</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>13</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>14</b>
<b>Liste des annexes</b> .....	<b>14</b>
<b>1 Contexte, objet et modalités d'élaboration de ce rapport intermédiaire</b> .....	<b>15</b>
1.1 Contexte .....	15
1.2 Objet de ce rapport.....	16
1.3 Modalités de traitement.....	17
Moyens mis en œuvre et organisation .....	17
Méthodologie .....	17
<b>2 Identification de données de contamination et ou d'exposition aux phtalates</b> .....	<b>19</b>
2.1 Données relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs.....	19
Sources d'émission et devenir des phtalates dans les environnements intérieurs et extérieurs.....	19
Données de contamination disponibles.....	23
Projets de recherche en France / Etudes en cours.....	34
Éléments de discussion.....	34
2.2 Données relatives aux aliments.....	36
Données de consommation alimentaire .....	36
Données de contamination alimentaire .....	36
Évaluation de l'exposition alimentaire .....	38
2.3 Données de contamination des eaux destinées à la consommation humaine .....	39
Données de contamination de l'eau brute et de l'eau des réseaux de distribution.....	39
Données de contamination des eaux conditionnées.....	39
2.4 Données de contamination environnementales.....	40
Réglementation relative aux phtalates considérés pour l'environnement :.....	40
Propriétés physico-chimiques et comportement dans l'environnement.....	40
Persistance dans l'environnement et les organismes .....	41
Concentrations dans l'environnement .....	42
Références bibliographiques .....	46
2.5 Données relatives aux produits de consommation.....	50
BfR, 2011: DPHP detected in toys: BfR assessing the risk of the softener (BfR Opinion No. 004/2012 of 28 June 2011).....	51
Danish EPA (2012): Survey and Health assessment of exposure of 2 years old to chemical substances in consumer products .....	51
Danish EPA, 2006: Survey, migration and health evaluation of chemical substances in toys and childcare products produced from foam plastic.....	53

---

Etude de l'Anses sur les phtalates dans les jouets ..... 54

**3 Discussion – Perspectives ..... 76**

**4 Bibliographie ..... 79**

## Sigles et abréviations

---

AFSSAPS :	Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé
AFSSA :	Agence française de sécurité sanitaire des aliments
AFSSET :	Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
ANSES :	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ANOVA :	Analyse de variances
AR:	Récepteur aux androgènes (Androgen Receptor)
AUC :	Aire sous la courbe
BPL :	Bonne pratiques de laboratoire
CAS :	Chemical abstract service
CCRIS :	Chemical carcinogenesis research information system
CE :	Commission Européenne
CE50 :	Concentration Efficace induisant 50% de l'effet maximal
CHL :	Poumons d'hamster chinois
CHO :	Ovaires d'hamster chinois
CI50 :	Concentration Inhibant 50% de l'effet maximal
CLP :	Classification, labelling and packaging of substances and mixtures
CRAM :	Caisse régionale d'assurance maladie
CSST :	Commission de la santé et de la sécurité au travail
CTD :	Comparative Toxicogenomics Database
CTICM :	Centre Technique Industriel de la Construction Métallique
CTIF :	Centre Technique des Industries de la Fonderie
CTTN :	Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage
DE50 :	Dose efficace induisant 50% de l'effet
DGS :	Direction Générale de la Santé
DHT :	Dihydrotestostérone
DJT :	Dose journalière tolérable
DL50 :	Dose létale 50%
DMSO :	Diméthyl sulfoxyde
DPHP :	Di-2-propylheptylphtalate (DPHP)
E2 :	17 $\beta$ -Estradiol
EAT	Etude de l'Alimentation Totale
ECHA :	European chemical agency
EDEN :	Etude des déterminants pré et postnatals du développement de la santé de l'enfant
EE :	Ethinyl estradiol
EEF :	Estradiol Equivalency Factor = CE50 Estradiol / CE50 Molécule testée
EINECS :	European inventory of existing commercial chemical substances
ER :	Récepteur aux estrogènes
ER $\alpha$ :	Récepteur $\alpha$ aux oestrogènes (ou Estrogen Receptor $\alpha$ )
ER $\beta$ :	Récepteur $\beta$ aux oestrogènes (ou Estrogen Receptor $\beta$ )

ERRy :	Récepteur apparenté aux récepteurs aux oestrogènes (Estrogen Related Receptor)
ERS :	Evaluation des risques sanitaires
FDS :	Fiche de données de sécurité
FES :	Fluorescent non-steroid estrogen
FICG :	Fédération de l'imprimerie et de la communication graphique
FIPEC :	Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs
FOPH :	Federal Office of Public Health
JO :	Journal official
GC-FID :	Chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme
GerES :	German Environmental Survey
GH :	Growing hormone
GT :	Groupe de travail
HPV :	High Production Volume
HDL :	High Density Lipoprotein
HFD :	High Fat Diet
HGPRT :	Hypoxanthine-guanine phosphoribosyltransférase
HSDB :	Hazardous Substances Data Bank
IARC:	Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (International Agency for Research on Cancer)
Ineris :	Institut national de l'environnement industriel et des risques
Insee :	Institut national de la statistique et des études économiques
InVS :	Institut de Veille Sanitaire
INPES :	Institut national de prévention et d'éducation pour la santé
INRS :	Institut national de recherche et sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
Inserm :	Institut national de la santé et de la recherche médicale
INFy :	Interféron gamma
IPCS :	International Programme on Chemical Safety
IV :	Intra-veineuse
INCA2 :	Etude individuelle nationale des consommations alimentaires 2
LABERCA	Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments
Kd :	Constante de dissociation = concentration du ligand occupant 50 % des récepteurs
Koc :	Coefficient d'adsorption du sol
Kow :	Coefficient de partage octanol-eau
LD :	Limite de détection
LDL :	Low Density Lipoprotein
LIE :	Limite Inférieure d'Explosivité
NTP :	National Toxicology Program
LOAEL:	Lowest observed adverse effect level
LSE :	Limite Supérieure d'Explosivité
MEC :	Méthyléthylcétone

MEDDTL :	Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement
NAF :	Nomenclature d'activités françaises
LQ :	Limite de quantification
NTP :	National Toxicology Program
OCDE :	Organisation pour la Coopération et de Développement Economique
OECSEH :	Office of Environmental Chemicals Safety Environmental Health Bureau
OMS :	Organisation mondiale de la santé
OQAI :	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
PE :	Perturbateur endocrinien
PgR :	Récepteur à la progestérone
PND :	Post natal day
po :	Per os
PPAR $\gamma$ :	peroxisome proliferator-activated receptors gamma
ppm :	partie par million
RBA :	Relative Binding Affinity = (CE50 Estradiol / CE50 Molécule testée)*100
REACH :	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RfD :	Dose de référence
RPP :	Relative Proliferative Potency = (Dose d'estradiol nécessaire pour produire une prolifération maximale / Dose de molécule testée nécessaire pour produire une prolifération maximale)*100
SA :	Substance active
SCF :	Scientific Committee on Food
SCL :	Service Commun des Laboratoires
SFAE :	Syndicat Français des Aliments de l'Enfance
SGH :	Système global harmonisé
SNCP :	Syndicat national du caoutchouc et des polymères
T3 :	Triiodothyronine
T4 :	Thyroxine
TDI :	Tolerable Daily Intake (Dose journalière tolérable)
TNF $\alpha$ :	Tumor necrosis factor $\alpha$
U.S EPA :	United States Environmental Protection Agency
UBA :	UmweltBundesAmt (The Germany Federal Environment Agency)
UE :	Union européenne
UFIP:	Union française des industries pétrolières
UNIFA :	Union nationale des industries françaises de l'ameublement
VGAI :	Valeur Guide de qualité d'Air Intérieur
VLEP :	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
Vtg :	Vitellogénine
VTR :	Valeur Toxicologique de Référence

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats de mesure du DEHP, DBP, DiNP, DiBP et BBP dans les poussières sédimentées de 30 logements français (projet Ecos-PER).....	26
Tableau 2 : Concentrations en phtalates dans les poussières déposées dans les écoles (pilote OQAI 2011).....	27
Tableau 3 : Concentrations des phtalates dans les poussières prélevées dans des logements en France dans le cadre de la campagne Greenpeace (2003).....	28
Tableau 4 : Synthèse des concentrations médianes dans les poussières identifiées dans la littérature à l'étranger.....	29
Tableau 5 : Résultats des concentrations de DEHP, DBP, DiNP, DiBP et BBP dans l'air intérieur de 30 logements français (projet Ecos-PER) (Blanchard <i>et al.</i> , 2014).....	30
Tableau 6 : Concentrations en phtalates dans l'air des écoles (pilote OQAI 2011).....	31
Tableau 7: Liste des phtalates recherchés dans l'EAT2 et l'EATi et leur limite de détection et/ou de quantification minimale et maximale par composé (ng.g <sup>-1</sup> ).....	37
Tableau 8: Taux de censure (%) par phtalate et par étude.....	38
Tableau 9: Données de consommation alimentaire et de contamination alimentaire utilisées pour le calcul de l'exposition alimentaire aux composés phtalates.....	38
Tableau 10 : Liste des molécules concernées par les campagnes 2013/2014 du LHN .....	39
Tableau 11 Caractéristiques physico-chimiques de 6 phtalates.....	41
Tableau 12 Facteurs de bioconcentration (FBC) mesurés chez différents organismes (v : vertébrés, i : invertébrés ; a :algues) et temps de demi-vie (T <sub>1/2</sub> ) dans l'eau et les sédiments pour quelques phtalates. Sources : Tissier <i>et al.</i> , 2005 ; E.U., 2003; St.....	42
Tableau 13: Concentrations en phtalates des eaux de surface (d'après Bergé, 2012).....	43
Tableau 14: Concentrations en phtalates des eaux de sortie de station d'épuration (d'après Bergé, 2012).....	44
Tableau 15: Concentrations en phtalates dans les sédiments (d'après Bergé, 2012) .....	45
Tableau 16: Concentrations en phtalates des sols (d'après Bergé, 2012) .....	46
Tableau 17 : Temps d'exposition estimé pour les contenants de savon et les peluches. ....	52
Tableau 18: Données analytiques oncernant les tapis d'activité et le tapis puzzle .....	53
Tableau 19 : Répartition des plastifiants .....	57
Tableau 20 : Composition en plastifiant des jouets (DGCCRF, 2013).....	58
Tableau 21 : Composition en plastifiants des articles de puériculture (DGCCRF, 2013) .....	60
Tableau 22 : Tableau récapitulatif des classifications ou étiquetage et des travaux réglementaires, REACH notamment. ....	67
Tableau 23: Tableau récapitulatif des utilisations recensées, des valeurs toxicologiques de référence françaises ou européennes et des travaux menés par l'ANSES (ex. EAT2, EATi, LHN, CRD jouet) ou des travaux menés par d'autres organismes européens notamment .....	75

---

## Liste des figures

---

Figure 1 : Structure générale des phtalates (R1 et R2 sont les mêmes groupes aryles ou alkyles) ....	16
Figure 2: Concentrations en phtalates (somme des DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP) dans différents types d'eaux (D'après Bergé, 2012). .....	44

---

## Liste des annexes

---

Annexe 1: Concentrations des différents phtalates dans les poussières déposées dans les environnements intérieurs .....	83
Annexe 2 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air intérieur .....	91
Annexe 3 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air extérieur .....	95
Annexe 4 : Avis du CES « Eaux » relatif à la contamination par les phtalates des eaux destinées à la consommation humaine .....	98

---

# 1 Contexte, objet et modalités d'élaboration de ce rapport intermédiaire

## 1.1 Contexte

Ce rapport s'inscrit dans le travail en cours au sein de l'Anses sur la problématique des perturbateurs endocriniens. En 2009, le ministère chargé de la santé a saisi l'Afssaps, l'Afssa, l'Afssset, l'InVS, l'INPES en vue d'une expertise sur la question des perturbateurs endocriniens rentrant dans leur champ de compétences respectifs. L'Inserm, pour sa part, a notamment été chargé de réaliser une expertise collective sur les effets de substances dites perturbateurs endocriniens en rassemblant et en analysant l'ensemble de la littérature scientifique disponible. Sur la base des substances identifiées *via* cette expertise comme préoccupantes pour leur toxicité sur la reproduction et/ou leur action de perturbateurs endocriniens, l'Agence a été saisie, avec pour mission :

- de hiérarchiser les substances à étudier en priorité,
- d'identifier les produits et articles contenant des substances reprotoxiques ou susceptibles de l'être (perturbateurs endocriniens notamment),
- d'analyser et, si possible, de quantifier les voies d'exposition de la population générale à ces substances. Une analyse spécifique sera réalisée concernant les populations vulnérables et les personnes exposées à ces substances dans un cadre professionnel, à travers l'utilisation de produits destinés au grand public,
- de procéder à une évaluation des risques et des bénéfices (les bénéfices sanitaires attendus pour certains produits).

L'un des objectifs de ce travail est, *in fine*, d'identifier les substitutions possibles pour les produits ou substances pour lesquels un risque sanitaire aurait été mis en évidence en s'assurant que les candidats à la substitution identifiés aient pu faire l'objet d'une évaluation des risques préalable à leur autorisation.

Dans le cadre de la saisine de la DGS « 2009-SA-0331 », l'Anses avait pour objectif d'évaluer les risques des composés listés en Annexe III et notamment pour les phtalates suivants :

Dénomination chimique	Acronyme	N° CAS
Butylbenzylphtalate	BBP	85-68-7
Di-(2-ethylhexyl) phtalate	DEHP	117-81-7
Diisodecyl phtalate	DIDP	26761-40-0 68515-49-1
Di-n-butyl phtalate	DBP	84-74-2
diisononyl phtalate = 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester	DINP	28553-12-0 68515-48-0
Di-n-pentylphtalate	DnPP	131-18-0
Mono-n-butylphtalate		131-70-4
Dipropylphtalate		131-16-8
Diisobutyl phtalate	DIBP	84-69-5

Dénomination chimique	Acronyme	N° CAS
di-n-hexyl phtalate		84-75-3
Di-propyl-heptylphtalate	DPHP	53306-54-0

Suite aux auditions de représentants de l'industrie de la plasturgie et de chercheurs spécialisés dans le domaine de la toxicologie de la reproduction, les composés suivants sont apparus comme des composés à soumettre à expertise soit d'un point de vue toxicologique soit sur le versant de leurs usages. L'ANSES, par conséquent, a choisit de les ajouter à la liste des phtalates à évaluer :

Dénomination chimique	Acronyme	N° CAS
Di-2propyl-heptylphtalate	DPHP	
Diisoundecylphtalate	DIUP	
Dicyclohexylphtalate	DCHP	
Diisooctylphtalate	DIOP	
Ditridecylphtalate	DTDP	

Les phtalates constituent un ensemble de molécules qui sont des diesters de l'acide ortho-phtalique. Plus précisément, il s'agit de di-alkyls esters ou alkyls aryls esters de l'acide 1,2-benzènedicarboxylique (esters de l'acide ortho-phtalique). Dans ce rapport, les iso- et téréphtalates (groupes esters attachés en positions méta et para sur le cycle benzénique) ne sont pas considérés. La Figure 1 présente la structure générale des phtalates.

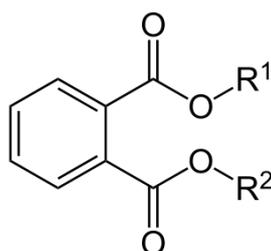


Figure 1 : Structure générale des phtalates (R1 et R2 sont les mêmes groupes aryles ou alkyles)

## 1.2 Objet de ce rapport

Par courrier du 4 juin 2009, la direction générale de la santé (DGS) a saisi l'Agence en vue de demander une expertise sur les risques sanitaires pour le consommateur liés à des substances reprotoxiques et/ou PE présents dans des produits et/ou articles mis sur le marché, dont certains phtalates (cf liste ci-dessus).

D'autres phtalates peuvent être présents dans des articles ou produits de consommation et potentiellement rencontrés dans différents compartiments de l'environnement. Ces composés ne faisaient pas l'objet de la saisine de la DGS. Néanmoins, dans le cadre de ce rapport intermédiaire, tous les éléments utiles à une meilleure connaissance des expositions

en lien avec les phtalates et à une meilleure compréhension des effets sanitaires de cette famille de composés seront considérés.

L'objet de ce rapport intermédiaire est de recenser les données disponibles ou en cours d'acquisition concernant les dangers potentiels d'un certain nombre de composés de la famille des phtalates ainsi que des données d'usage et de contamination de différents produits ou compartiments de l'environnement, incluant les eaux et l'alimentation. L'objectif final de ce rapport est de définir les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces composés et de déterminer les sources principales d'exposition humaine, en vue de prioriser les phtalate qui pourront faire l'objet, dans un second temps, d'une évaluation des risques sanitaires (ERS).

## 1.3 Modalités de traitement

### Moyens mis en œuvre et organisation

Ce rapport intermédiaire a été rédigé par l'Anses sur la base de documents disponibles en interne à l'Agence ou publiés par d'autres organismes d'expertise. Les données figurant dans ces documents n'ont pas fait l'objet d'une évaluation spécifique pour ce rapport intermédiaire. Elles ont été insérées dans ce rapport à partir du moment où elles peuvent apporter des éléments intéressants concernant les dangers et les expositions associés aux phtalates.

L'Anses a soumis ce rapport pour commentaires au Groupe de travail sur les « Perturbateurs endocriniens et reprotoxiques de catégorie 3 » ainsi qu'au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Évaluation des risques liés aux substances chimiques » en charge de l'instruction de la saisine de la DGS sur les perturbateurs endocriniens. Il a ainsi été discuté lors des réunions du GT « perturbateurs endocriniens » et des réunions du CES «substances». La version actuelle de ce rapport intermédiaire tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du GT.

### Méthodologie

Afin d'évaluer la toxicité de chacune de ces substances, notamment sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine, l'Anses a conduit une recherche bibliographique.

Les bases de données suivantes ont été consultées : PubMed, PubChem, Scopus, European Chemicals Bureau: EURAR /ESIS, ECHA - European Chemicals Agency, EFSA, TOXNET, ChemIDplus, Toxline, HSDB – Hazardous Substances Data Bank, CCRIS - Chemical Carcinogenesis Information, CTD - [Comparative Toxicogenomics Database](http://www.inchem.org/index.html), Haz-Map, Genetox, GESTIS, CSST, INCHEM : <http://www.inchem.org/index.html>, Fiches du CSST (français) : [www.reptox.csst.gc.ca/](http://www.reptox.csst.gc.ca/), OCDE-SIDS initial assessment profile : <http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/sidspub.html> et <http://webnet3.oecd.org/echempportal/et>, IARC, NTP, CDC Chemical Emergency Response and ATSDR - Agency for toxic substances and diseases registry., CDC - Chemical Emergency Response, Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH) and Criteria documents, CCHST - Canadian Center for Occupational Health and Safety <http://ccinfoweb.cchst.ca/> (French), INRS - Institut national de recherche et de sécurité. Fiches toxicologiques, Toxicity Profiles of the American Risk Assessment Information System (RAIS) - Programme d'évaluation des substances d'intérêt prioritaire de Santé Canada : <http://risk.lsd.ornl.gov/>, EPA - Integrated Risk Information System (IRIS) Toxicological reviews, ATSDR - Agency for toxic substances and diseases registry. Toxicological Profiles, OEHA, Santé Canada, OMS, INERIS, NIOSH, OSHA, SIDS, CIS –

Recherche Centre International de Sécurité et de Santé au Travail (CIS) Bases de données bibliographiques et Encyclopédie de Sécurité et de Santé au travail.

Les articles répertoriés ont été répartis de la manière suivante :

- articles rapportant les résultats d'études épidémiologiques ou des études de cas chez l'homme : « données humaines »
- articles rapportant les résultats d'études expérimentales réalisées sur l'animal de laboratoire et apportant des informations sur les effets potentiels de la substance sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine en lien avec la sphère de la reproduction (par exemple, études de reprotoxicité, de toxicité chronique ou subchronique, de cancérogenèse) : « étude *in vivo* ».
- articles rapportant les résultats d'études *in vitro* (modèles cellulaires...) ou *in silico* (QSAR...) susceptibles d'apporter des informations sur le mécanisme d'action de la substance en lien avec les effets potentiels de la substance sur la fonction de reproduction et la fonction endocrine en lien avec la sphère de la reproduction: « étude *in vitro* ».

En ce qui concerne la partie identification des produits et/ou articles contenant ces substances ainsi que la partie évaluation de l'exposition, la méthodologie employée est détaillée comme suit :

- réalisation d'une enquête de filières auprès des industriels français identifiés comme potentiellement concernés par les substances grâce aux recherches bibliographiques ;
- interrogation de bases de données afin de compléter les informations obtenues par les industriels ;
- réalisation d'une recherche bibliographique pour l'identification des données d'exposition relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs ;
- afin de disposer de données françaises de concentration en composés organiques semi-volatils (COSV) dans les environnements intérieurs (air intérieur et poussières sédimentées), l'Anses a commandité une étude spécifique visant à documenter les concentrations de 35 composés.
- Alimentation : Consultation des réglementations relatives aux matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.
- Eau pour la partie relative à la contamination par les phtalates des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) (distribution publique ou eaux conditionnées) : Recherche bibliographique et exploitation des bases de données menées par l'Unité d'évaluation des risques liés à l'eau et par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses, consultation du groupe de travail (GT) de l'Anses « Évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (MCDE) » pour le paragraphe relatif aux matériaux au contact de l'EDCH et validation de l'avis par le CES « Eaux » (mars 2014) – Avis en Annexe 4.

Enfin, suite à l'analyse des données de toxicité et d'exposition disponibles ou en cours d'acquisition, l'Agence se positionnera sur la pertinence et sur la faisabilité d'une évaluation de risques sanitaires pour certains de ces composés.

## 2 Identification de données de contamination et ou d'exposition aux phtalates

### 2.1 Données relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs

#### Sources d'émission et devenir des phtalates dans les environnements intérieurs et extérieurs

Les sources d'émission des phtalates dans l'environnement sont exclusivement d'origine anthropique. Les phtalates ne sont pas liés chimiquement dans les matériaux des produits finis, ce qui peut conduire à leur libération dans les différents compartiments de l'environnement par volatilisation ou solubilisation (Dargnat, 2008). Cette libération peut se produire à différents stades, de leur fabrication jusqu'à la dégradation ou au recyclage des produits finis.

Dans l'air, les phtalates présents à l'état gazeux ont la propriété de s'adsorber et/ou s'absorber sur les différentes surfaces intérieures, incluant les particules en suspension, les poussières sédimentées, le mobilier, les matériaux de construction et les occupants (Weschler and Nazroff, 2008). La répartition des phtalates entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend notamment de leurs propriétés physico-chimiques, des conditions de température et d'hygrométrie dans la pièce, de la concentration en particules dans l'air et des caractéristiques de celles-ci (taille, composition). Les poussières sédimentées peuvent également être contaminées par migration directe (diffusion) et/ou abrasion des surfaces contenant des phtalates et/ou sédimentation des particules en suspension. Dans la suite du document, le terme générique de poussières intérieures sera utilisé, quel que soit le mode de contamination.

#### → Répartition des phtalates entre l'air intérieur et extérieur et déterminants d'exposition

Trois études ayant mesuré les concentrations en phtalates à l'intérieur et à l'extérieur des logements, de crèches ou de bureaux ont été identifiées (Wilson *et al.*, 2003 ; Rudel *et al.*, 2009 ; Blanchard *et al.*, 2013). Les résultats de ces études montrent des concentrations plus élevées à l'intérieur des logements qu'à l'extérieur, ce qui suggère des sources de contamination spécifiques en milieu intérieur.

Trois autres études ont étudié les associations entre les résultats de mesure des phtalates d'une part, et des sources d'exposition potentielles dans les logements d'autre part. Aucune corrélation entre les concentrations mesurées dans les logements et les caractéristiques de ces logements (matériaux au sol, mobilier) ou les habitudes des participants (consommation de tabac, utilisations de produits de consommation) n'a été observée dans l'étude de Fromme *et al.*, (2004). Abb *et al.*, (2009) ont noté une faible corrélation ( $R^2 = 0,34$ ) entre les concentrations mesurées dans les poussières et le pourcentage de matériaux en plastique dans l'appartement (30 logements investigués). Les auteurs soulignent la difficulté à estimer la proportion de matériaux plastiques d'un appartement. Ils ont procédé dans un deuxième temps à une répartition des 30 appartements en 4 classes en fonction de la présence de moquette et de matériaux plastiques. Les résultats indiquent que les concentrations en phtalates (somme des 5 congénères) les plus élevées sont mesurées dans les appartements où la moquette et les matériaux en plastiques sont présents. A noter que les études de Fromme *et al.* (2004) et d'Abb *et al.* (2009) ont été réalisées dans 30 logements uniquement, ce qui est faible pour étudier des déterminants d'exposition.

Plus récemment, Bamai *et al.*, (2014) ont conclu, à partir de données collectées dans 128 logements, à une association significative :

- entre les concentrations en DEHP dans les poussières au sol et le revêtement du sol en PVC.
- entre les concentrations en DiBP dans les poussières au sol et les revêtements en bois.
- entre les concentrations en DEHP et en DiNP mesurées dans les poussières sur les surfaces en hauteur et les revêtements de murs et des plafonds en PVC.

Par ailleurs, une étude sur les déterminants d'exposition à 7 phtalates (BBP, DBP, DEHP, DiBP, DiNP, DMP) mesurés dans l'air de 150 logements au sein de la cohorte Pélagie sera réalisée dans le cadre du projet Asthm'Child (Dallongeville *et al.*, 2014).

→ Répartition des phtalates dans l'environnement intérieur

La distribution des phtalates dans les différents compartiments (phase gazeuse et particulaire, poussières) de l'environnement intérieur est importante à renseigner pour évaluer l'exposition des populations par inhalation, par voie cutanée et par ingestion.

Il existe des modèles prédictifs décrivant la répartition à l'équilibre des phtalates entre les phases gazeuse et particulaire de l'air et les poussières intérieures. Ces modèles sont basés sur les propriétés physico-chimiques des composés, et notamment sur deux paramètres clés : leur pression de vapeur à saturation ( $P_{vap}$ ) et leur coefficient d'absorption octanol-air ( $\log K_{oa}$ ) (Weschler *et al.*, 2008). La  $P_{vap}$  décrit la volatilité d'un composé et le  $K_{oa}$  son affinité pour la matière organique. Le  $K_{oa}$  permet d'approcher les phénomènes d'absorption sur les surfaces intérieures et sur les particules en suspension. Selon Weschler *et al.*, (2008), plus la valeur du  $K_{oa}$  est élevée (supérieure à  $10^8$ ) et plus la persistance de la substance dans l'environnement intérieur est longue, pouvant aller de plusieurs heures à des années. Dodson *et al.*, (2014) ont également conclu, à partir de mesures de 76 COSV dans l'air et les poussières sédimentées dans 49 logements aux USA, que les composés présentant des  $\log K_{oa}$  élevés étaient davantage retrouvés dans les poussières que dans l'air et vice-versa.

Deux études ont considéré la  $P_{vap}$  et le  $K_{oa}$  comme paramètres clefs pour estimer la répartition des phtalates entre les phases gazeuse et particulaire de l'air. Staples *et al.*, (1997) prédisent une répartition majoritaire en phase gazeuse pour les phtalates à chaîne courte ( $\leq C6$ , e.g. DMP, DEP, DBP, BBP) et en phase particulaire pour les phtalates à chaîne longue ( $> C6$ , e.g. DEHP, DiNP, DiDP). Schlosser *et al.*, (2011) considèrent quant à eux que la répartition des phtalates dans l'air ne peut être prédite de façon fiable que pour les composés se retrouvant de façon très majoritaire ( $> 90\%$ ) dans l'une des deux phases, en raison des incertitudes dans l'estimation des paramètres physico-chimiques des phtalates, dont les valeurs peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon les sources de données.

D'autres études ont comparé les résultats de modèles prédictifs à des données mesurées dans les environnements intérieurs. Ces études ont montré que ces modèles pouvaient fournir une estimation de la répartition des phtalates dans ces médias, à la condition que la contamination des poussières soit principalement liée à des phénomènes d'adsorption aux surfaces et d'échanges air/poussières plutôt qu'à l'abrasion des surfaces (Weschler et Nazaroff, 2010). Weschler *et al.*, (2008) ont utilisé les résultats de l'étude de Fromme *et al.*, (2004) pour évaluer la répartition de 6 phtalates entre les phases gazeuse et particulaire de l'air à partir du coefficient de partage gaz/particules ( $K_p$ , calculé), des concentrations totales en phtalates et des concentrations en  $PM_4$  mesurées dans l'air des 30 logements. Pour chaque logement, les fractions de phtalates dans la phase particulaire estimée ( $f_{part}$ ) ont ensuite été comparées aux concentrations mesurées dans les poussières ( $C_{pouss}$ ) pour évaluer le lien entre les deux phases. Les résultats de l'étude ont montré une relation relativement constante entre ces deux paramètres ( $f_{part}/C_{pouss}$  variant d'un ordre de grandeur au maximum) pour 5 phtalates aux propriétés physico-chimiques différentes (DEHP, BBP, DiBP, DEP, DMP). Ces résultats tendent à montrer que les mécanismes d'adsorption pu

d'absorption régissant la répartition de ces phtalates dans ces deux médias sont similaires, et donc que la mesure de ces phtalates dans les poussières peut fournir une estimation de leurs répartition dans la phase particulaire. En revanche, lorsque les données des 30 logements sont poolées, la dispersion des données est trop importante pour que les concentrations mesurées dans un seul logement soient utilisées pour estimer de façon précise les concentrations dans d'autres environnements intérieurs. Cette dispersion peut s'expliquer par la composition en matières organiques des particules dans l'air et les poussières, et donc la capacité d'adsorption ou d'absorption des phtalates, qui diffère d'un logement à l'autre. En tenant compte de la fraction de matière organique dans chaque échantillon, la dispersion des données est réduite (résultat non fourni). Weschler et Nazaroff (2010) ont utilisé les données de 19 études ayant mesuré les COSV dans l'air et les poussières pour estimer la concentration d'un COSV donné dans les poussières sédimentées à partir la concentration de ce composé en phase gazeuse. Cette étude a montré que le Koa était un bon indicateur de la répartition des phtalates entre ces deux médias. Les concentrations dans les poussières, modélisées à partir du Koa et des concentrations mesurées en phases gazeuse, étaient, pour l'ensemble des COSV étudiés, relativement bien corrélées avec les concentrations réellement mesurées dans les poussières ( $R^2 = 0,76$ ). Pour les phtalates, les ratios des concentrations modélisées et mesurées varient de 0,9 à 31, en fonction des composés et des études sources. Enfin, Dodson *et al.*, (2014) ont utilisés les résultats de mesures de 76 COSV dans l'air (phases gazeuses et particulaires cumulées) et les poussières sédimentées dans 49 logements aux USA pour tester le modèle de répartition proposé par Weschler et Nazaroff. Les concentrations modélisées dans les poussières étaient bien corrélées avec les concentrations réellement mesurées dans les poussières sédimentées ( $R^2 = 0,8$ ). Cette analyse a été réalisée sur 17 COSV uniquement, seuls les composés mesurés à minima dans 50 % des échantillons d'air et de poussières ont été inclus dans l'analyse.

Quelques études de terrain permettent de mettre en perspective les estimations des modèles prédictifs. Cinq études ont réalisé des mesures de phtalates à la fois dans l'air et les poussières d'environnements intérieurs. Leurs résultats ne permettent pas de conclure quant à une possible corrélation entre les concentrations mesurées dans ces médias. Oie *et al.*, (1997) ont observé une corrélation significative entre les concentrations mesurées dans les poussières de 38 logements et dans la fraction particulaire prélevée dans 6 des 38 logements tirés aléatoirement pour le DEHP ( $R = 0,83$ ,  $p < 0,05$ ) et le BBP ( $R = 0,85$ ,  $p < 0,05$ ). En revanche, cette étude n'a pas mis en évidence de corrélation pour le DBP, le DEP et le DiBP. Fromme *et al.* (2004) n'ont pas observé de corrélation entre les concentrations mesurées pour 6 phtalates (DEHP, DBP, BBP, DiBP, DEP, DMP) dans l'air et les poussières déposés au sol dans 30 logements en Allemagne. Bergh *et al.* (2011a) ont observé une corrélation entre les concentrations dans l'air et les poussières déposées sur des surfaces en hauteur pour le DBP et le BBP ( $R^2 = 0,2$ ). Les auteurs estiment cette corrélation trop faible pour que les concentrations mesurées dans les poussières soient utilisées pour prédire les concentrations dans l'air et vice-versa. Enfin, Dodson *et al.*, 2014 ont analysé les résultats de mesures de 76 COSV (dont 10 phtalates : BBP, DEHP, DBP, DHP, DnOP, DPeP, DPP, DCHP, DEP, DiBP) dans l'air et les poussières de 49 maisons aux USA. Enfin, une corrélation significative entre les concentrations mesurées dans les poussières sédimentées et dans l'air (phases gazeuse et particulaire) est observée dans l'étude de Dodson *et al.*, (2014) pour 14 composés, parmi lesquels le DEP, le DiBP, le DBP et le BBP ( $p < 0,05$ ). Il n'y a pas de corrélation significative pour le DEHP et le DnHP. Les autres phtalates n'ont pas été étudiés dans cette analyse en raison d'une fréquence de détection trop faible dans l'air ou les poussières sédimentées.

Rudel *et al.*, (2003) et Wilson *et al.*, (2003) ont également mesuré les concentrations en phtalates dans l'air et les poussières de logements aux USA mais n'ont pas réalisé de calculs de corrélation entre les deux médias.

Enfin, les études ayant réalisé des mesures de phtalates dans l'air fournissent rarement des indications sur la répartition des phtalates entre les phases gazeuse et particulaire. Elles indiquent généralement des concentrations totales dans l'air. Les résultats des quelques études distinguant les deux phases sont présentés dans le tableau ci-dessous. Leurs résultats contradictoires peuvent être expliqués :

- par les méthodes de prélèvements, et notamment par le débit d'air de prélèvement qui, s'il est trop élevé, pourrait induire une désorption des phtalates présents sur la phase particulaire,
- par la fraction particulaire prélevée.

A noter qu'un seul prélèvement d'air à été réalisé dans les études de Blanchard *et al.*, (2013) et d'Alliot *et al.*, (2014).

Phtalates	Etudes	Environnement	Phase gazeuse / particulaire
DEHP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	12,6 / 87,4 (moyenne)
	Alliot <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (bureau)	Bureau : 70/30
		Intérieur (crèche)	Crèche : 70/30
		Intérieur (logement)	53/47 (moyenne)
	Teil <i>et al.</i> , 2006	Extérieur	65/35
	Blanchard <i>et al.</i> , 2013	Intérieur	66/44
Extérieur		93/7	
DBP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	80,7 /19,3 (moyenne)
	Blanchard <i>et al.</i> , 2013	Intérieur	95/5
		Extérieur	96/4
	Teil <i>et al.</i> , 2006	Extérieur	87/13
DiNP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	30,9 / 69,1 (moyenne)
DiBP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	90,5 / 9,5 (moyenne)
BBP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	22,7 / 77,3 (moyenne)
	Blanchard <i>et al.</i> , 2013	Intérieur	49/51
		Extérieur	86/14
	Teil <i>et al.</i> , 2006	Extérieur	91/9
DMP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	99,2 / 0,8 (moyenne)

	Blanchard <i>et al.</i> , 2013	Intérieur	98/2
		Extérieur	99,9/0,1
DEP	Blanchard <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (logements)	99,1 / 0,9 (moyenne)
	Blanchard <i>et al.</i> , 2013	Intérieur	98/2
		Extérieur	99,4/0,6
Σ DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP	Alliot <i>et al.</i> , 2014	Intérieur (bureau, crèche et logement)	86-98 / 2-14

### Données de contamination disponibles

Les données de contamination relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs ont été recherchées pour les substances listées dans la saisine DGS sur les risques sanitaires pour le consommateur liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou PE présentes dans des produits mis sur le marché en France, c'est-à-dire pour le **BBzP** (butyl benzyl phtalate) (n°CAS : 85-68-7), le **DBP** (di-n-butylphtalate) (n°CAS : 84-74-2), le **DnPP** (di-n-pentylphtalate) (n°CAS : 131-18-0), le **MnBP** (mono-n-butylphtalate) (n° CAS : 131-70-4), le **DiBP** (phtalate de diisobutyl) (n° CAS : 84-69-5), le **DEHP** (di (2-ethylhexyl)phtalate) (n°CAS : 117-81-7), le **DnHP** (di-n-hexylphtalate) (n°CAS : 84-75-3), le **DiDP** (di-isodecylphtalate) (n°CAS 26761-40-0 et 68515-49-1), le **DiNP** (di-iso-nonylphtalate) (n°CAS : 28553-12-0 et 68515-48-0) et le **DPP** (dipropylphtalate) (n° CAS : 131-16-8). Au vu des données d'usages des phtalates dans les articles ou d'informations recueillies lors d'auditions, la présence des composés suivants dans l'air et les poussières a également été recherchée : **DPHP** (bis-(2-propylheptyl) phtalate) (n°CAS : 53306-54-0), **DiUP** (di-oundecyl phtalate) (n°CAS : 96507-86-7), **DCHP** (di-cyclohexylphtalate) (n°CAS 84-61-7), **DiOP** (di-isooctyl-phtalate) (n°CAS : 27554-26-3), **DTDP** (di-tridecyl phtalate) (n°CAS : 119-06-2), le **DiHP** (Di-iso-heptylphtalate) (n°CAS : 71888-89-6), le **DnOP** (Di-n-octylphtalate) (n°CAS : 117-84-0), le **DUP** (di-undecylphtalate) (n°CAS : 3648-20-2), le **DAP** (di-allylphtalate), le **BOP** (butyl octyl phtalate) (n°CAS : 84-78-6), le **DiPP** (di-i-propylphtalates) (n°CAS : 605-45-8) et le **DBzP** (Dibenzyle phtalate) (n°CAS : 523-31-9).

La présence des phtalates dans l'air intérieur, l'air extérieur et les poussières intérieures est documentée à partir des données de la littérature. Une extraction bibliographique sur la période 2000-2014 (veille en cours) a été réalisée grâce aux bases de données Scopus et Pubmed, à partir du nom de chaque phtalate et de leurs principaux synonymes et des mots clefs suivants : « air pollution » OR « indoor air » OR « housing » OR « dust » OR « environmental exposure » OR « environmental monitoring » OR « personal exposure ».

Une recherche bibliographique plus générale sur la famille des phtalates, ainsi que sur la famille des perturbateurs endocriniens et sur les composés organiques semi-volatils (COSV) a également été effectuée. Ces recherches visant à documenter l'exposition de la population générale aux phtalates, les études présentant des résultats de mesures en milieu professionnel (e.g. usines d'incinération) ont été référencées mais n'ont pas été prises en compte pour la suite des travaux. Enfin, compte tenu du nombre important d'études identifiées, les données présentées dans ce rapport se limitent aux études françaises, européennes, nord-américaines et japonaises, en accord avec l'arbre décisionnel adopté par le GT sur la sélection des études à considérer en vue d'une ERS.

Par ailleurs, afin de disposer de données françaises en COSV, dont plusieurs phtalates, dans les environnements intérieurs (air intérieur des logements et poussières domestiques), l'Anses a commandité une étude spécifique visant à documenter ces concentrations pour un échantillon de 30 logements français (projet Ecos-PER, Blanchard *et al.*, 2014). Les résultats du projet Ecos-PER, sont présentés dans ce document. Enfin, des projets de recherche actuellement en cours en France sont présentés à la fin du chapitre.

## **Prélèvements et analyse des phtalates dans l'air et les poussières**

Ce chapitre a pour objectif de mettre en perspective certains points critiques à prendre en considération pour l'analyse et la comparaison des résultats de mesure des phtalates dans l'air et les poussières. Il ne vise pas à faire une revue exhaustive des méthodes existantes, ni à détailler l'ensemble des étapes de prélèvement et d'analyse.

### → Prélèvements des poussières et préparation des échantillons

Il n'existe actuellement aucune norme européenne pour le prélèvement et l'analyse des poussières intérieures. Une première norme allemande a été publiée en 2001 pour les prélèvements des poussières déposées en vue d'une analyse de composés chimiques (VDI 4300-8, 2001). Cette norme liste trois méthodes de prélèvement des poussières, par aspiration, par utilisation de lingettes ou d'un dispositif de collecte (sédimentation), sans en recommander une en particulier. En 2010, une deuxième norme allemande portant spécifiquement sur le prélèvement et l'analyse des phtalates dans l'air et les poussières d'environnements intérieurs recommande l'utilisation d'aspirateur à embout dédié pour éviter les contaminations liées à l'utilisation de phtalates dans des constituants de l'aspirateur. En pratique, dans la quasi-totalité des études, les prélèvements de poussières ont été faits par aspiration selon cette méthode, ou par collecte du sac d'aspirateur domestique. La collecte du sac domestique est une méthode rapide et simple à mettre en œuvre mais présente un certain nombre de limites liées à la contamination possible des échantillons, et à l'absence d'informations sur la durée d'accumulation des poussières et le lieu de prélèvement.

Une fois prélevées, les poussières sont tamisées pour se débarrasser des fragments grossiers (ou débris), les plus volumineux. La fraction de tamisage a une influence, sur l'homogénéité des extraits et sur l'accumulation des phtalates dans les poussières. Il n'existe actuellement pas de consensus sur la fraction de tamisage des poussières. La norme VDI 4301 préconise un tamisage à 63  $\mu\text{m}$ , cette fraction est retenue dans plusieurs études allemandes (Butte *et al.*, 2001 ; Abb *et al.*, 2009). Cependant, plus la fraction tamisée est fine et plus la quantité de poussières disponible à analyser sera faible. La norme VDI 4301 recommande une quantité minimale de poussières à analyser de 500 mg (avant tamisage) ou 50 mg (après tamisage à 63  $\mu\text{m}$ ). Une fraction de tamisage à 150  $\mu\text{m}$  a été retenue dans plusieurs études américaines (Rudel *et al.*, 2003 ; Wilson *et al.*, 2001 ; Wilson *et al.*, 2003). En France, dans le cadre du projet Ecos-PER, les poussières ont été tamisées à 100  $\mu\text{m}$  en lien notamment avec les données sur l'adhérence des poussières sur les mains (ingestion par contact main-bouche. L'étude de Cao *et al.*, (2013) indique que la fraction adhérant à la main est inférieure à 200  $\mu\text{m}$  (Cao *et al.*, 2013).

### → Prélèvements d'air

Lors de mesures conjointes, il est préconisé que les prélèvements d'air soient réalisés avant les prélèvements de poussières pour éviter la mise en suspension de poussières déposées au sol / sur les surfaces. Dans les études identifiées, les échantillonnages ont été réalisés par prélèvements actif à l'aide d'une pompe sur différents supports associant des adsorbants et/ou filtres différents sur des périodes variant de plusieurs jours à plusieurs semaines. La plupart des études ont mesuré les phtalates en phases gazeuse et particulaire mais fournissent des résultats cumulant les concentrations dans les deux phases pouvant s'expliquer par rapport aux choix analytiques. Plusieurs éléments comme le débit d'échantillonnage, le support de prélèvement utilisé ou la fraction particulaire mesurée

peuvent influencer les résultats et rendre difficile la comparaison des résultats de différentes études.

→ Méthodes d'analyse

Les méthodes d'extraction ne sont pas détaillées dans ce document. A noter que pour les prélèvements d'air, certaines techniques d'extraction sont réalisées sur la phase gazeuse et particulaire conjointement, ce qui ne permet pas de différencier les concentrations en phtalates dans ces deux phases par la suite.

Les analyses sont le plus couramment réalisées par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse simple (GC-MS) ou en tandem (GC-MS/MS). Certaines études ont utilisé la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour palier à des difficultés d'analyse des phtalates à chaînes longues (DiDP, DiNP) pouvant se dégrader à haute température en GC et nécessitant donc d'être analysé en deux temps (Abb *et al.*, 2009 ; Nagorka *et al.*, 2005). Les autres études ne font pas état de difficultés sur ce point. A noter que ces deux phtalates (DiDP, DiNP) correspondent à des mélanges d'isomères de composition exacte inconnue. Deux mélanges commerciaux sont disponibles sur le marché pour le DiDP et le DiNP. S'il est possible de séparer les massifs de pics du DiDP et du DiNP, il n'est en revanche pas possible de différencier chaque isomère.

→ Prise en compte des contaminations

La contamination des échantillons de poussières et d'air par les phtalates peut avoir lieu tout au long de la chaîne de mesure (prélèvement et analyse). La maîtrise des contaminations (utilisation de matériels exempt de phtalates) et la prise en compte des blancs dans l'analyse statistique des concentrations mesurées est primordiale pour cette famille de composés. Ce dernier paramètre peut avoir un impact important sur les limites de quantification et les concentrations rapportées dans les études.

## **Synthèse des données de concentration dans les poussières intérieures**

### *2.1.1.1.1 Données en France*

#### → **Projet Ecos-PER (Blanchard et al., 2014)**

L'objectif de cette étude était de documenter les concentrations de plusieurs COSV dans l'air (phases gazeuse et particulaire) et dans les poussières sédimentées de 30 logements français. Cinq des 14 phtalates ciblés dans ces travaux ont été mesurés dans le cadre du projet Ecos-PER (DEHP, DBP, DiNP, DiBP, BBP). Trois autres composés ne faisant pas partie de la liste des substances à étudier ont également été recherchés, il s'agit du phtalate de diméthyle (DMP) (n°CAS : 131-11-3), du phtalate de diéthyle (DEP) (n°CAS 84-66-2) et du phtalate de bis(2-méthoxyéthyle) (DMEP) (n° CAS 117-82-8). Les résultats portant sur ces 3 composés ne sont pas présentés dans ce document.

Les logements ont été sélectionnés dans le département de l'Ille-et-Vilaine (35) au sein de la cohorte Pélagie (2002-2005), incluant environ 3500 femmes au premier trimestre de leur grossesse et dont les enfants les plus âgés ont aujourd'hui 10 ans. Parmi les 30 logements sélectionnés, 12 sont localisés en zone dite « périurbaine » (population > 20 000 habitants) et 18 en zone dite « rurale » (population < 20 000 habitants). Les mesures ont été réalisées entre décembre 2010 et mars 2011.

Un échantillon de poussières sédimentées a été collecté dans chacun des logements à l'aide d'un aspirateur spécifiquement modifié, de sorte que la poussière n'entre jamais en contact avec les éléments en plastique de l'aspirateur, source potentielle de contamination secondaire. Pour ce faire, une cartouche d'extraction en cellulose a été insérée à l'extrémité du tube de l'aspirateur. Les prélèvements ont été réalisés dans la pièce de vie principale (salon/séjour). Après examen visuel, lorsque la quantité de poussières requise pour les analyses (200 mg après tamisage) n'était pas atteinte, le prélèvement a été étendu aux pièces voisines (chambre de l'enfant notamment). Avant analyse par GC-MS, les échantillons de poussières ont été tamisés à 100 µm de manière à éliminer les particules grossières de l'échantillon brut.

Les résultats des concentrations du DEHP, du DBP, du DiNP, du DiBP et du BBP dans les poussières sédimentées des 30 logements sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1 : Résultats de mesure du DEHP, DBP, DiNP, DiBP et BBP dans les poussières sédimentées de 30 logements français (projet Ecos-PER)**

Logements	DEHP	DBP	DiNP	DiBP	BBP
<b>N = 30</b>					
<b>% &gt; LQ</b>	100	97	97	100	100
<b>Min (µg.g<sup>-1</sup>)</b>	13,7	<LQ	< LQ	8,1	0,17
<b>Max (µg.g<sup>-1</sup>)</b>	1 520	59,7	537	227	79,5
<b>Med (µg.g<sup>-1</sup>)</b>	289	11,9	130	18,5	8,5

Pour ces 5 phtalates, les concentrations mesurées dans les 30 logements français sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature scientifique. Pour le DiNP, la médiane des concentrations mesurées dans les logements français correspond au maximum des médianes rapportées dans la littérature.

→ **Données dans les écoles**

Des mesures de six phtalates (BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP) dans l'air et les poussières déposées au sol dans les écoles sont actuellement en cours dans le cadre de la campagne nationale de l'OQAI dans un échantillon représentatif des écoles maternelles et élémentaires de France métropolitaine (600 salles de classe) (OQAI, 2013). Les protocoles de prélèvement et d'analyse dans l'air et les poussières ont été testés dans 90 classes de 30 écoles d'Ille et Vilaine d'octobre 2009 à juin 2010 (Raffy *et al.*, 2011). Au total, 55 COSV, dont 5 phtalates de la saisine DGS (BBP, DBP, DEHP, DiBP, DiNP), ont été analysés dans l'air et les poussières. Trois autres phtalates non ciblés dans la saisine ont également été recherchés : le DEP, le DMP et le DMEP. Deux méthodes de prélèvement ont été mises en œuvre et comparées pour les poussières sédimentées : le prélèvement par lingette (exprimé en  $\text{ng.m}^{-2}$ ) et le prélèvement par aspirateur (exprimé en  $\text{ng.g}^{-1}$  et  $\text{ng.m}^{-2}$ ).

S'agissant d'une étude pilote, les limites de quantification dans l'air et les poussières n'ont pas été optimisées, les gammes très différentes de concentrations des composés recherchés n'étant pas connues préalablement. Il est en effet apparu que les concentrations de certains composés, dont les phtalates, dépassaient la limite supérieure de quantification. Certains extraits ont ainsi été dilués et analysés une seconde fois pour un nombre restreint d'échantillons. Les résultats des concentrations des phtalates dans les poussières déposées sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Concentrations en phtalates dans les poussières déposées dans les écoles (pilote OQAI 2011)**

	Prélèvements par aspiration				Prélèvements par lingettes	
	N	Fréquence de quantification	Médiane $\mu\text{g.g}^{-1}$	Médiane $\mu\text{g.m}^{-2}$	Fréquence de quantification	Médiane $\mu\text{g.m}^{-2}$
BBP	22	100 %	100	5,05	100 %	73,6
DBP	89	100 %	36,3	1,1	100 %	15,2
DEHP	28	100 %	1362	47,5	100 %	1210
DiBP	30	100 %	259	18,7	100 %	174
DiNP	32	100 %	979	58,8	100 %	894

Dans les poussières au sol, les 5 phtalates ont été détectés dans 100 % des échantillons analysés (prélèvements par aspiration et par lingettes).

Les résultats montrent des concentrations systématiquement plus élevées dans les prélèvements par lingettes par rapport aux prélèvements par aspiration.

Le DEHP est le phtalate le plus abondant, quelle que soit la méthode de prélèvement employée.

En comparaison des données « logements » issues de l'étude Ecos-PER, les médianes des concentrations (en  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dans les poussières au sol des écoles sont :

- supérieures à celles mesurées dans les logements pour le BBP, le DBP et le DiNP ;
- du même ordre de grandeur pour le DiBP ;
- inférieure pour le DEHP.

→ **Autres données**

Greenpeace a réalisé en 2003 une campagne de mesure dans les poussières déposées dans les logements dans 5 pays (Allemagne, Espagne, Slovaquie, Italie, France) (Greenpeace, 2003). Cinq familles de substances chimiques ont été recherchées : des

retardateurs de flamme bromés, des organoétains, des phtalates (N=8), des paraffines chlorées et des alkylphénols. Cette étude présente également les résultats d'une autre campagne de mesures réalisées par Greenpeace au Royaume Uni et ayant recherché les mêmes familles de substances. Les prélèvements de poussières ont été réalisés à l'aide du même aspirateur dans chaque pays, dans une pièce au minimum selon la quantité de poussières présentes, par un employé ou un bénévole de Greenpeace. Les poussières ont ensuite été tamisées (2 mm). Les extraits ont ensuite été analysés par GC-MS. En France, au total, 31 échantillons de poussières ont été analysés. Aucune information sur la prise en compte des contaminations n'est disponible dans l'étude.

Les résultats des concentrations des phtalates en France sont présentés ci-dessous :

**Tableau 3 : Concentrations des phtalates dans les poussières prélevées dans des logements en France dans le cadre de la campagne Greenpeace (2003)**

	DiBP	DBP	BBP	DEHP	DiNP	DiDP
% > LQ	100	100	97	100	58	35
Médiane ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	118,8	55,3	28,2	504,6	115,3	< LQ
Min ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	16,7	11,6	< LQ	14,9	< LQ	< LQ
Max ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	488	624	3551	3289	466	170

A noter que le DEP et le DMP ont également été recherchés dans cette étude.

#### 2.1.1.1.2 Données à l'étranger

Les données de contamination en phtalates dans les poussières sont décrites de façon synthétique en Annexe 1: Concentrations des différents phtalates dans les poussières déposées dans les environnements intérieurs. Il est rappelé que les données disponibles identifiées sont ici simplement recensées et que les publications n'ont pas fait l'objet d'une analyse visant à déterminer la qualité des données.

Par rapport à la liste des phtalates étudiés, des données de contamination dans les poussières ont été identifiées pour le BBP, de DBP, le DEHP, le DiDP, le DiNP, le DiBP, le DnHP, le DCHP, le DnPP et le DiUP. Le DEHP, le DBP et le BBP sont les phtalates ayant fait l'objet du plus grand nombre de publications. Le DPP a été recherché dans une étude américaine (Rudel *et al.*, 2003) mais tous les résultats sont inférieurs aux limites de détection. Enfin, aucune donnée, parmi les études considérées, n'a été identifiée pour le le DiOP, le DPHP, le DTDP, le DiHP, le DAP, le BOP, le DBzP et le DiPrP.

Les données de contamination présentées se rapportent principalement aux logements. Certaines études présentent également des résultats de mesures dans les poussières déposées dans d'autres environnements intérieurs (crèches, bureaux) (Wilson *et al.*, 2003 ; Langer *et al.*, 2010 ; Bergh *et al.*, 2011 ; Beko *et al.*, 2013). Les résultats des études de Langer *et al.*, 2010, de Bergh *et al.*, 2011 pour le DEHP et de Beko *et al.*, 2013 montrent des concentrations en phtalates plus élevées dans les poussières des crèches par rapport aux logements. D'après l'étude de Bergh *et al.*, 2011, les concentrations mesurées dans les bureaux sont plus élevées que celles mesurées dans les logements pour le DEHP et le DiBP (même ordre de grandeur pour le BBP et le DBP). Deux études présentant des résultats uniquement dans des crèches ou des écoles ont également été référencées (Wilson *et al.*, 2001 ; Clausen *et al.*, 2003 ; Fromme *et al.*, 2013) .

Dans les **logements**, les concentrations **médianes** les plus élevées dans ces différentes études sont reportées dans le tableau suivant <sup>1</sup>.

**Tableau 4 : Synthèse des concentrations médianes dans les poussières identifiées dans la littérature à l'étranger**

Phtalate	Etude (Pays)	Concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
BBP	Bornehag <i>et al.</i> , 2005 (Suède)	135
DBP	Orecchio <i>et al.</i> , 2013 (Italie)	799
DEHP	Bamai <i>et al.</i> , 2013 (Japon)	2 290
DiDP	Kubwao <i>et al.</i> , 2013 (Canada)	128
DiNP	Bamai <i>et al.</i> , 2013 (Japon)	129
DiBP	Bornehag <i>et al.</i> , 2005 (Suède)	45
DnHP	Guo et Kannan, 2011 (USA)	0,6
DCHP	Kubwao <i>et al.</i> , 2013 (Canada)	0,2
DHPP	Kubwao <i>et al.</i> , 2013 (Canada)	18,9
DUP	Kubwao <i>et al.</i> , 2013 (Canada)	4,0
DnOP	Guo et Kannan, 2011 (Chine et USA)	0,4

Pour le DiNP et le DCHP, des concentrations (médianes) plus élevées ont été mesurées dans les crèches (Fromme *et al.*, 2013).

Enfin, il convient de souligner que le di-éthylphtalate (DEP) (n° CAS : 84 – 66 -2) et le di-méthylphtalate (DMP) (n°CAS : 131 – 11 – 3) non ciblés dans cette expertise, ont été mesurés dans plusieurs des études identifiées (Fromme *et al.*, 2005 ; Bornehag *et al.*, 2005 ; Kolarik *et al.*, 2008 ; Kanasawa *et al.*, 2010 ; Langer *et al.*, 2010 ; Bergh *et al.*, 2011 ; Guo et Kannan, 2011 ; Kubwao *et al.*, 2013 ; Orecchio *et al.*, 2013 ; Fromme *et al.*, 2013 ; Bamai *et al.*, 2013 ; Bamai *et al.*, 2014).

<sup>1</sup> Certaines études ne fournissent pas les médianes. Il est possible que les concentrations moyennes rapportées dans ces études soient supérieures aux médianes listées. Se référer à l'Annexe 1: Concentrations des différents phtalates dans les poussières déposées dans les environnements intérieurs

## **Synthèse des données de concentration dans l'air intérieur**

### 2.1.1.1.3 Données en France

#### → **Projet Ecos-PER (Blanchard et al., 2014)**

Les objectifs de cette étude sont détaillés dans le chapitre relatif aux poussières domestiques (2.1.1.1.1). Le prélèvement d'air a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur actif de type URG (University Research Glassware, Chapell Hill, NC). L'échantillonneur est constitué d'un impacteur qui permet de sélectionner la fraction PM<sub>10</sub>. Les particules sont collectées sur un filtre en quartz, et la fraction gazeuse est piégée sur une mousse en polyuréthane (PUF). L'échantillonneur URG est relié à une pompe dont le débit est fixé à 2 L.min<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées dans la pièce de vie principale (salon/séjour), à une hauteur de 1,50 m environ. L'échantillonnage s'est déroulé en continu sur une période de 7 jours. Le volume d'air ainsi prélevé est d'environ 20 m<sup>3</sup>. Les échantillons recueillis sur la mousse PUF et sur le filtre en quartz ont été extraits et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Les paramètres d'ambiance (température, humidité, taux de renouvellement d'air, CO<sub>2</sub>) et la fréquence d'occupation ont également été documentés.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 5 : Résultats des concentrations de DEHP, DBP, DiNP, DiBP et BBP dans l'air intérieur de 30 logements français (projet Ecos-PER) (Blanchard et al., 2014)**

Logements	DEHP		DBP		DiNP		DiBP		BBP	
	Phase gaz.	Phase part.								
N = 30										
%> LQ	10	100	97	100	10	100	100	93	23	100
Min (ng.m <sup>-3</sup> )	<LQ	21,7	<LQ	2,9	<LQ	3,4	42,5	<LQ	<LQ	1,1
Max (ng.m <sup>-3</sup> )	20,2	158	234	57,8	35,6	57,1	2687	115	6,5	14,6
Med (ng.m <sup>-3</sup> )	<LQ	41,5	82,9	17	<LQ	15,7	326	30,2	<LQ	2,4

Pour le DBP et le DiNP, les concentrations moyennes mesurées dans le cadre du projet Ecos-PER sont du même ordre de grandeur que celles recensées dans la littérature.

Pour le DiBP, les concentrations mesurées sont plus élevées que celles de la littérature.

Pour le DEHP et le BBP, les niveaux mesurés en France sont plus faibles que ceux mesurés dans les études identifiées en Europe, aux USA et au Japon.

#### → **Données dans les écoles**

La campagne nationale OQAI dans les écoles maternelles et élémentaires en France est présentée dans le chapitre précédent. Les prélèvements d'air ont été réalisés sur une durée de 4,5 jours, du lundi matin au vendredi après-midi. S'agissant d'une étude pilote, les limites de quantification dans l'air n'ont pas été optimisées, les gammes très différentes de concentrations des composés recherchés n'étant pas connues préalablement. Il est en effet apparu que les concentrations de certains composés, dont les phtalates, dépassaient la limite supérieure de quantification. Certains extraits ont ainsi été dilués et analysés une

seconde fois pour un nombre restreint d'échantillons. Les résultats des concentrations des phtalates dans l'air sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 6 : Concentrations en phtalates dans l'air des écoles (pilote OQAI 2011)**

	N	Fréquence de quantification	Médiane (ng.m <sup>-3</sup> )
BBP	73	100 %	> 10
DBP	84	100 %	> 169
DEHP	75	100 %	81,9
DiBP	5	100 %	730
DiNP	45	98 %	34,6

Dans l'air, le BBP, DBP, DEHP et le DiBP ont été détectés dans 100% des échantillons analysés et le DiNP dans 98 % des échantillons. Le DiBP est le phtalate le plus abondant (médiane = 730 ng.m<sup>-3</sup>), suivi du DBP (médiane = 170 ng.m<sup>-3</sup>), du DEHP (médiane = 82 ng.m<sup>-3</sup>), du DiNP (médiane = 35 ng.m<sup>-3</sup>) et du BBP (médiane > 10 ng.m<sup>-3</sup>).

En comparaison des données « logements » issues de l'étude Ecos-PER, les médianes des concentrations dans l'air des écoles sont supérieures à celles mesurées dans les logements pour tous les phtalates étudiés.

#### → **Autres données**

Deux autres publications présentant des résultats de mesures en France ont été identifiées (Blanchard *et al.*, 2013a ; Alliot *et al.*, 2014). L'étude de Alliot *et al.*, 2014 avait pour objectif de développer et de valider une méthode d'analyse multi-résidus de 58 composés, incluant des phtalates, des HAPs, des PBDEs, des PCBs, des parabens, le BPA et le TBBPA dans l'air (phase gazeuse et particulaire). La méthode a été testée sur des échantillons d'air prélevés pendant 14 jours consécutifs, dans 1 logement, 1 bureau et 1 crèche à Paris. Les résultats de cette étude ont montré que les phtalates étaient les composés retrouvés aux plus fortes concentrations dans l'air intérieur. Les concentrations mesurées en DEHP (phase gazeuse + particulaire) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les autres études. Dans le bureau et la crèche, le DEHP est retrouvé majoritairement en phase particulaire (70 % et 71 % respectivement). Dans le logement, le DEHP est retrouvé majoritairement en phase gazeuse (53 %). Cette étude présente également les résultats des concentrations pour la somme de 7 phtalates (DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP). Les concentrations mesurées varient de 462 à 918 ng.m<sup>-3</sup>. Les phtalates sont retrouvés majoritairement en phase gazeuse (86 à 98 %). Cette étude fait suite à une première série de mesures réalisées en 2008 à Paris par la même équipe (Blanchard *et al.*, 2013a) dont l'objectif était de caractériser l'exposition agrégée à 6 phtalates via l'ingestion d'aliments et d'eau et l'inhalation (air intérieur et extérieur). Les prélèvements d'air intérieur ont été réalisés dans un bureau de l'université Pierre et Marie Curie sur une période de deux semaines. Les résultats de cette étude montrent une répartition des phtalates majoritairement en phase gazeuse (de 49 % à 98 % selon les composés). Les concentrations sont présentées sous forme d'histogrammes et ne sont pas directement exploitables. Les auteurs indiquent que les concentrations sont du même ordre de grandeur que celles mesurées aux USA dans l'étude de Rudel *et al.*, 2003 et inférieures aux concentrations mesurées dans les études d'Adibi *et al.*, 2008 (USA) et de Fromme *et al.*, 2004 (USA).

##### 2.1.1.1.4 Données à l'étranger

Des données de concentration dans l'air intérieur sont disponibles pour le BBP, le DEHP, le DBP, le DiBP, le DiNP, le DPP, le DnHP et le DCHP. Aucune donnée concernant le DiDP, le DPHP, le DTDP, le DiUP, le DiOP, le DiHP, le DAP, le BOP, le DBzP, le DiPrP, le DHPP et le DUP n'a été identifiée dans la littérature.

Les concentrations mesurées dans ces études sont présentées de façon succincte en Annexe 2 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air intérieur. La qualité des données n'a pas fait l'objet d'une évaluation détaillée.

La majorité des études identifiées concernent le DEHP, le DBP et le BBP.

La répartition entre les phases gazeuse et particulaire n'est précisée dans aucune étude. Les données rapportées dans les études correspondent à la somme des concentrations mesurées en phase gazeuse et particulaire, excepté dans l'étude de Rakkestad *et al.*, (2007) dans laquelle les phtalates ont été mesurés uniquement dans la phase particulaire, sur les fractions PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>10</sub>.

Les concentrations moyennes ou médianes les plus élevées mesurées dans les logements sont égales à 143 ng.m<sup>-3</sup> pour le BBP (USA) (Wilson *et al.*, 2003), 320 ng.m<sup>-3</sup> pour le DEHP (japon) (Otake *et al.*, 2004), 2900 ng.m<sup>-3</sup> pour le DBP, 697 ng.m<sup>-3</sup> (Allemagne) (Fromme *et al.*, 2004), 5,5 ng.m<sup>-3</sup> pour le DPP (USA) (Rudel *et al.*, 2001), 120 ng.m<sup>-3</sup> pour le DCHP (Japon) (Otake *et al.*, 2004).

Certaines des études citées présentent des résultats dans l'air dans des environnements intérieurs autres que les logements (dans des crèches, bureaux, universités) (Wilson *et al.*, 2003 ; Fromme *et al.*, 2004 ; Rakkestad *et al.*, 2007 ; Bergh *et al.*, 2011). Elles rapportent des concentrations en phtalates dans ces environnements du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les logements, à l'exception de l'étude de Fromme *et al.*, 2004 dans laquelle les concentrations en DEHP et DBP dans les crèches sont plus élevées que dans les logements. Une étude présentant uniquement des résultats dans les crèches a également été identifiée (Fromme *et al.*, 2013).

La plupart des études identifiées présentent également des résultats pour le DEP et le DMP (non ciblés dans ces travaux) (Otake *et al.*, 2001 ; Rudel *et al.*, 2001 ; Adibi *et al.*, 2003 ; Rudel *et al.*, 2003 ; Fromme *et al.*, 2004 ; Otake *et al.*, 2004 ; Adibi *et al.*, 2008 ; Rudel *et al.*, 2009 ; Kanasawa *et al.*, 2010 ; Bergh *et al.*, 2011 ; Fromme *et al.*, 2013 ; Takeuchi *et al.*, 2014).

## **Synthèse des données de concentration dans l'air extérieur**

### *2.1.1.1.5 Données en France*

Trois études présentant des résultats de mesure de phtalates en France ont été identifiées dans la littérature (Teil *et al.*, 2006 ; Blanchard *et al.*, 2013a ; Moreau-Guigon et Chevreuil, 2014)<sup>2</sup>. L'objectif de la première étude était d'évaluer les concentrations et le comportement dans l'atmosphère de 6 phtalates (DBP, BBP, DEHP, DMP, DEP, DnOP) et les modes de dépôt atmosphérique de ces composés en lien avec leurs propriétés physico-chimiques et les paramètres environnementaux (e.g. vitesse du vent, précipitations). Les prélèvements d'air ont été effectués de mai 2002 à avril 2003 à Paris (1 seul site), sur des périodes de 2 semaines consécutives (18 séries de 2 semaines de prélèvements). Les résultats de cette étude montrent des concentrations plus élevées en phase gazeuse, par rapport à la phase particulaire. La proportion des phtalates en phase gazeuse est respectivement égale à 87 %, 91 % et 65 % pour le DBP, le BBP et le DEHP. Ce résultat peut s'expliquer en raison d'un débit d'air élevé (estimé à  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et d'une durée du prélèvement importante (2 semaines) qui peuvent favoriser la désorption des phtalates présents en phase particulaire et qui sont piégés sur le filtre de prélèvement. Les phtalates présentant les concentrations les plus élevées sont le DBP (phase gazeuse (*phase particulaire*) : moy = 21,9 (1,9) ; Min = 2,9 (0,6) ; max = 59,3 (4,6)  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$  et le DEHP (phase gazeuse (*phase particulaire*) : moy = 13,2 (5,4) ; Min = 3,4 (2,4) ; max = 25,7 (10,4)  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Une seconde série de mesure à Paris a été réalisée en 2008 par la même équipe (Blanchard *et al.*, 2013a). L'objectif était d'évaluer l'exposition agrégée pour 6 phtalates (DBP, BBP, DEHP, DMP, DEP, DnOP) *via* l'ingestion d'aliments et d'eau et l'inhalation. Les prélèvements d'air ont été effectués de juin à octobre 2008, sur des périodes de 2 semaines consécutives (1 seul site, 6 séries de 2 semaines de prélèvements). Des prélèvements d'air dans un bureau ont également été réalisés sur cette même période. Les résultats de cette étude montrent que les phtalates sont répartis majoritairement en phase gazeuse. Les concentrations mesurées sont présentées sous forme d'histogrammes et ne sont pas directement exploitables. Les auteurs indiquent également que les concentrations mesurées à l'extérieur sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en Allemagne (Xie *et al.*, 2006).

La troisième étude recensée avait pour objectif de caractériser l'évolution des concentrations en COSV dans l'air ambiant selon le type de milieu et la saison (Moreau-Guigon et Chevreuil, 2014). Les prélèvements d'air ont été réalisés en milieu urbain (Paris), en banlieue parisienne (Lognes) et en région parisienne (Fontainebleau). Des prélèvements dans l'air intérieur ont également été réalisés dans un logement, une crèche et un bureau pour évaluer la variabilité de l'exposition par inhalation en centre urbain (ces données sont présentées dans le chapitre relatif aux données de concentration dans l'air intérieur (Alliot *et al.*, 2014)). Les premiers résultats de cette étude indiquent des concentrations en phtalates (somme de 7 phtalates) variant de 10 à 100  $\text{ng}/\text{m}^3$ , tous sites confondus. Les concentrations sont plus élevées à Paris qu'à Fontainebleau. La variabilité saisonnière est plus marquée que la variabilité géographique, les concentrations sont en moyenne inférieures d'un facteur 10 en hiver par rapport à l'été. Les concentrations à l'intérieur des bâtiments sont plus élevées qu'à l'extérieur. Tous sites confondus, les concentrations varient de 100 à 1000  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans la crèche, suivie du bureau et du logement. Enfin, il ressort également de cette étude que les phtalates sont majoritairement présents en phase gazeuse (air extérieur et intérieur), à l'exception du DEHP qui se retrouve majoritairement en phase particulaire en hiver. D'autres publications présentant le détail des résultats dans l'air ambiant et l'air intérieur sont en cours.

---

<sup>2</sup> Des mesures en France pour ces trois composés sont également rapportées dans la revue de Bergé, 2012 (Tiili *et al.*, 2010). Aucune information supplémentaire concernant ces mesures n'a été identifiée dans la littérature. A noter que ces mesures ont été réalisées par le même laboratoire (Teil *et al.*, 2006 ; Tiili *et al.*, 2010 ; Blanchard *et al.*, 2013)

#### 2.1.1.1.6 Données à l'étranger

Peu d'études sur la contamination de l'air extérieur par les phtalates ont été identifiées dans la littérature. Des données sont disponibles pour le DBP, le BBP, le DEHP et le DiBP, le DnHP et le DCHP. Le DPP a été recherché dans une seule étude américaine. Les résultats sont tous inférieurs aux limites de détection (Rudel *et al.*, 2009). Aucune donnée concernant les autres phtalates n'a été identifiée. Les concentrations mesurées dans ces études sont présentées de façon succincte en Annexe 3 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air extérieur. Là encore, la qualité des études identifiées n'a pas été évaluée.

D'autre part, les concentrations environnementales de phtalates dans divers compartiments environnementaux ont fait l'objet d'une revue récente de littérature (Bergé, 2012). Les données de contamination de l'atmosphère rapportées dans cette revue et non identifiées par ailleurs sont présentées dans le tableau en annexe 3 (*nb : les données ne correspondant pas aux critères de date de publication et pays d'études ne sont pas reprises dans ce document*). Les données dans les autres compartiments de l'environnement sont présentées dans le chapitre 2.4 « données de contamination environnementale ».

Les concentrations en phtalates sont généralement dans la gamme 1-50 ng.m<sup>-3</sup> pour tous les congénères sauf pour le DEHP, le composé présentant de très loin les concentrations les plus fortes.

Enfin, Le DEP et le DMP (phtalates non ciblés dans ces travaux) ont également été mesurés dans les études de Rudel *et al.*, 2009, de Teil *et al.*, 2006, de Xie *et al.*, 2007, de Tlili *et al.*, 2010 et de Salapsidou *et al.*, 2011.

#### **Projets de recherche en France / Etudes en cours**

Le projet ECOS-Habitat (Exposition cumulée aux composés organiques semi-volatils dans l'habitat) vise à acquérir des données de contamination dans l'air et les poussières déposées dans les logements à l'échelle nationale (Glorennec *et al.*, 2011) :

- Dans l'air des logements, il s'agit de l'analyse de la phase particulaire (PM<sub>10</sub>) des échantillons prélevés en 2003-2005 dans le cadre de la campagne logements de l'OQAI (échantillon de logements représentatif des résidences principales de France métropolitaine).
- Dans les poussières déposées au sol, il s'agit de mesures dans un échantillon représentatif des logements des enfants âgés de 6 mois à 6 ans instrumentés en 2008-2009 dans le cadre du projet Plomb Habitat (collecte du sac d'aspirateur familial).

La conservation des molécules cibles dans des échantillons prélevés il y a plusieurs années et conservés depuis au congélateur, a fait l'objet d'une étude préliminaire de validation (Blanchard *et al.*, 2014).

Pour rappel, des mesures de six phtalates (BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP) dans l'air et les poussières déposés au sol dans les écoles sont actuellement en cours dans le cadre de la campagne nationale de l'OQAI dans un échantillon représentatif des écoles maternelles et élémentaires de France métropolitaine (600 salles de classe) (OQAI, 2013).

Par ailleurs, dans le cadre du projet Asthm'Child, les phtalates (BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP, DMP) ont été mesurés dans l'air de 150 logements au sein de la cohorte Pélagie (Dallongeville *et al.*, 2014).

#### **Eléments de discussion**

Les données de contamination de l'air et des poussières présentées dans ce rapport ont été identifiées à partir :

- d'une revue de la littérature publiée en Europe, en Amérique du Nord et au Japon sur la période 2000-2014 (veille bibliographique en cours).

- Des résultats de projets de recherche en France dans les logements et les écoles. A noter que d'autres études en cours permettront de disposer, d'ici 2015-2016, de données d'exposition à ces phtalates à l'échelle du parc des résidences principales d'une part, et du parc des écoles maternelles et élémentaires d'autre part (France métropolitaine dans les deux cas).

Les résultats des études présentées dans ce rapport montrent que :

- Le DBP, le BBP et le DEHP sont les phtalates faisant l'objet du plus grand nombre de publications
- La majorité des études concernent la présence de phtalates dans les poussières déposées. Peu de données relative à la contamination de l'air extérieur ont été identifiées dans la littérature.
- Aucune donnée de contamination de l'air et des poussières n'a été identifiée pour le DPHP, le DiOP, et le DTDP.
- Les données de contamination de l'air intérieur et des poussières se rapportent principalement aux logements. Quelques études présentant des données de contamination dans les écoles, les crèches et les bureaux ont également été identifiées. Ces études montrent des niveaux de contamination en phtalates supérieurs à ceux mesurés dans les logements.
- D'après les études ayant mesuré les phtalates à la fois dans l'air intérieur et extérieur, les concentrations mesurées à l'intérieur sont plus élevées qu'à l'extérieur

En France, il existe des données de contamination de l'air et des poussières déposées dans les logements et les écoles pour le DBP, le BBP, le DEHP, le DiBP et le DiNP. Le DEP et le DMP, non ciblés dans la saisine, ont également été mesurés dans ces études. Ces données offrent l'avantage de présenter de renseigner les concentrations en phtalates dans la phase gazeuse et particulaire de l'air, ce qui n'est pas le cas des études réalisées à l'étranger. Le DBP, le BBP et le DEHP ont également fait l'objet de mesures dans l'air extérieur à Paris.

## 2.2 Données relatives aux aliments

L'exposition alimentaire se calcule selon la formule suivante :

$$E_i = \sum_{k=1}^n \frac{C_{i,k} \times L_k}{BW_i}$$

Avec  $E_{i,j}$  l'exposition alimentaire de l'individu  $i$  à la substance  $j$

$N$  le nombre d'aliments dans le régime

$C_{i,k}$  la consommation de l'aliment  $k$  par l'individu  $i$

$L_{k,j}$  la teneur de la substance  $j$  dans l'aliment  $k$

$BW_i$  le poids corporel de l'individu  $i$

A ce jour, au sein de l'agence, l'exposition alimentaire aux phtalates a été évaluée ou est en cours d'évaluation pour les populations suivantes :

- la population générale en France Métropolitaine *via* l'EAT2 (2006-2010)
- les femmes enceintes de l'enquête EDEN
- les enfants non allaités de 0 à 3 ans en France Métropolitaine *via* l'EAT infantile (2010-2014), en cours d'évaluation

### Données de consommation alimentaire

L'Anses dispose des consommations alimentaires individuelles issues des études suivantes :

- **INCA2** (Etude individuelle nationale des consommations alimentaires 2) menée entre 2005 et 2007 sur la population générale. Cette étude a inclus 3362 individus : 1918 adultes et 1444 enfants entre 3 et 17 ans représentatifs de la population générale française. La consommation alimentaire a été recueillie par le biais d'un carnet de consommation sur 7 jours consécutifs.
- **EDEN** (Etude des déterminants pré et postnatals du développement de la santé de l'enfant) lancée en 2003. Cette étude a inclus 2002 femmes enceintes âgées entre 18 et 45 ans dans les CHU de Nancy et de Poitiers. Les consommations alimentaires avant la grossesse et au dernier trimestre de la grossesse ont été recueillies par le biais d'un questionnaire de fréquence alimentaire.
- **BEBE-SFAE** mené en 2005. Cette étude a inclus 706 enfants, non nourris au sein, âgés de 0 à 3 ans et répartis dans 11 groupes d'âge différents. La consommation alimentaire a été recueillie par le biais d'un carnet de consommation sur 3 jours consécutifs. Il s'agit des données les plus récentes disponibles sur la consommation des enfants de 0 à 3 ans. Cette étude a été réalisée par le TNS-Sofres-CHU Dijon pour le Syndicat Français des Aliments de l'Enfance.

### Données de contamination alimentaire

L'Anses dispose des contaminations alimentaires issues des études suivantes :

- EAT2 (Etude de l'alimentation totale française 2) sur l'alimentation totale
  - 1322 échantillons composites préparés tels que consommés, constitués de 15 sous-échantillons
  - Echantillonnage entre juin 2007 et janvier 2009
  - Prise en compte de la variabilité régionale (territoire métropolitain découpé en 8 grandes régions, échantillonnage sur chaque région)

- EATi (Etude de l'alimentation totale infantile) :
  - 296 échantillons composites préparés tels que consommés, constitués de 12 sous-échantillons (1 par mois). Echantillons composés d'aliments destinés aux enfants de moins de 3 ans et d'aliments courants (légumes, viandes, lait, poissons...)
  - Echantillonnage entre juillet 2011 et juillet 2012
  - Prise en compte de la marque consommée lorsque l'information est disponible
  - Séparation des échantillons en fonction du type de conditionnement

Les échantillons alimentaires de l'EAT2 ont été analysés par le Laberca (Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments) alors que ceux de l'EATi ont été analysés par le SCL-laboratoire de Bordeaux (Service Commun des Laboratoires). Les composés phtalates recherchés pour chaque étude ainsi que leur limite de détection et/ou de quantification sont indiqués dans le Tableau 7: Liste des phtalates recherchés dans l'EAT2 et l'EATi et leur limite de détection et/ou de quantification minimale et maximale par composé .

**Tableau 7: Liste des phtalates recherchés dans l'EAT2 et l'EATi et leur limite de détection et/ou de quantification minimale et maximale par composé (ng.g<sup>-1</sup>)**

Substances	N°CAS	EAT2		EATi*	
		LD	LQ	LD	LQ
DnBP	84-74-2		0.15	2-4	5-10
DEHP	117-81-7		0.80	4	10
DINP	068515-48-0 /028553-12-0	8		20	50
DIDP	068515-49-1 /026761-40-0	6		20	50
DEP	84-66-2	0.4		4	10
DiBP	84-74-2		0.15	2	5
BBP	85-68-7		0.10	2	5
DCHP	84-61-7	1		2	5
DnOP	117-84-0	1		2	5
Di-butyl-sebaçate (DBS)	109-43-3			8	20
Di-(2-éthylhexyl)adipate (DEHA)	103-23-1		1.5	8	20
diméthyl (DMP)	11-11-3	0.1			
tri-2-ethylhexyl trimellitate (TEHTm)	3319-31-1	0.4			
benzyl-2-ethylhexyl (BzEHP)	27215-22-1	2			
di-iso-nonyl adipate (DiNA)	33703-08-1	10			

\*Pour 7 des 296 échantillons de l'EATi, ces limites analytiques n'ont pas été respectées suite à des difficultés analytiques. Des limites 10 fois plus élevées ont alors été obtenues.

Le Tableau 8 présente les taux de censure (pourcentage de valeurs inférieures à la LOD ou à la LOQ pour certaines substances).

Tableau 8: Taux de censure (%) par phtalate et par étude  
Tableau 2 : Taux de censure (%) par phtalate et par étude

Substances	EAT2	EATi
DnBP	0%*	96.3%
DEHP	0%*	63.9%
DINP	49.1%	85.7%
DIDP	58.7%	99.7%
DEP	28.6%	99.3%
DiBP	0%*	88.1%
BBP	1%*	90.5%
DCHP	99.9%	100%
DnOP	99.2%	100%
Di-butyl-sebaçate (DBS)		98.0%
Di-(2-éthylhexyl)adipate (DEHA)	39.3%	96.3%
diméthyl (DMP)	8.4%	
tri-2-éthylhexyl trimellitate (TEHTm)	88.4%	
benzyl-2-éthylhexyl (BzEHP)	99.4%	
di-iso-nonyl adipate (DiNA)	99.7%	

\*Pourcentage de valeurs inférieures à la LOQ

L'ensemble de ces données de contamination et les méthodes analytiques utilisées seront expertisés dans le cadre du GT « Méthodes Analytiques dans l'Alimentation » de l'ANSES. Un retour de cette expertise est attendu pour fin 2013. Les valeurs présentées ci-dessus sont susceptibles d'être modifiées en fonction de la méthode de prise en compte des blancs analytiques.

#### Evaluation de l'exposition alimentaire

Les données utilisées pour le calcul de l'exposition alimentaire sont listées dans le Tableau 9 ci-dessous :

Tableau 9: Données de consommation alimentaire et de contamination alimentaire utilisées pour le calcul de l'exposition alimentaire aux composés phtalates

Population	Données de consommation alimentaire	Données de contamination alimentaire
Population générale française	INCA2	EAT2
Femmes enceintes de la cohorte EDEN	EDEN	EAT2
Population infantile 0-3 ans	BEBE-SFAE	EAT infantile

L'évaluation de l'exposition des populations sera réalisée après expertise des données. Les résultats pour l'exposition alimentaire seront donc complétés ultérieurement.

## 2.3 Données de contamination des eaux destinées à la consommation humaine

L'avis du CES « Eaux » relatif à la contamination par les phtalates des EDCH figure en annexe (Annexe 37). Des données extraites de la littérature scientifique et des bases de données nationales y sont présentées. Par ailleurs, une campagne nationale de prélèvements et d'analyses sur une dizaine de phtalates (DMP, DiBP, DEP, DcHP, DBP, DnOP, DnHP, DEHA, DEHP et BBP) a été initiée (Instruction n° DGS/EA4/2013/229 du 6 juin 2013<sup>3</sup>). Réalisée en 2013/2014 par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses (LHN), elle porte sur les eaux brutes, les EDCH et les eaux embouteillées.

L'utilisation des phtalates dans la fabrication de MCDE est précisée au Tome 1.

### Données de contamination de l'eau brute et de l'eau des réseaux de distribution

Le contrôle sanitaire prévoit l'analyse du DEHP dans le contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH sans toutefois fixer de limite de qualité (Arrêté du 11 janvier 2007 modifié<sup>4</sup>). La base de données SISE-Eaux n'est donc renseignée que pour ce paramètre. Le DEHP fait par ailleurs partie des substances prioritaires figurant à l'annexe X de la directive cadre sur l'eau- existence d'une NQE<sup>5</sup> réglementaire.

Les résultats de la campagne du LHN devraient être connus au cours du deuxième semestre 2015.

### Données de contamination des eaux conditionnées

Les résultats des travaux de Bach montrent que pour les deux marques d'eau embouteillée en PET et en verre, conformément aux formulations déclarées pour la fabrication de bouteilles en PET, aucune présence de phtalates n'a été détectée dans l'eau embouteillée. L'étude toxicologique *in vitro* sur des modèles cellulaires humains (cellules HepG2 et MDA-MB453-kb2) n'a mis en évidence de cytotoxicité, de génotoxicité et d'activité de type oestrogénique et (anti)-androgénique dans l'eau embouteillée en PET (Bach-Campa, 2011 ; Bach *et al.*, 2011, 2012, 2013).

Les résultats de la campagne du LHN dédiée à ce type d'eaux devraient être connus au cours du deuxième semestre 2015.

**Tableau 10 : Liste des molécules concernées par les campagnes 2013/2014 du LHN**

abréviation	Nom	Numéro CAS
DMP	Phtalate de diméthyle	131-11-3
DiBP	Phtalate de disobutyle	84-69-5
DEP	Phtalate de diéthyle	84-66-2
DcHP	Phtalate de dicyclohexyle	84-61-7
DBP	Phtalate de dibutyle	84-74-2
DnOP	Di-n-octyl phtalate	117-84-0
DnHP	Di-n-hexyl phtalate	84-75-3

<sup>3</sup> Instruction n° DGS/EA4/2013/229 du 6 juin 2013 relative aux campagnes nationales de mesures de paramètres émergents et microbiologiques dans les eaux conditionnées et de mesure du chrome total, du chrome hexavalent et des phtalates dans les eaux fournies par un réseau de distribution public.

<sup>4</sup> Arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique.

<sup>5</sup> Norme de qualité environnementale.

DEHA	Adipate de di-2-ethylhexyle	103-23-1
DEHP	Phtalate de di-2-éthylhexyle	117-81-7
BBP	Butyl benzyl phtalate	85-68-7

## 2.4 Données de contamination environnementales

### Réglementation relative aux phtalates considérés pour l'environnement :

Concernant les réglementations, seul le DEHP est considéré dans la loi sur l'eau (directive fille de la DCE du 17 juillet 2006 (COM2006 397 final)). Celle-ci indique une norme de qualité environnementale (NQE) pour toutes eaux de surface de 1,3 µg/l. Cette valeur est basée sur la protection des prédateurs supérieurs vis-à-vis de l'empoisonnement secondaire.

La Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, dite Convention OSPAR (Oslo-Paris) a inscrit en 1998 le DnBP et le DEHP sur la Liste OSPAR des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires et a ajouté le BBP, le DInP et le DIDP au titre de « certains phtalates ». Ces cinq composés ont par ailleurs fait l'objet d'une évaluation des risques pour l'environnement (Ospar, 2006).

### Propriétés physico-chimiques et comportement dans l'environnement

Les propriétés physico-chimiques des composés déterminent leur comportement et par conséquent leur distribution dans l'environnement. Considérant la variété des phtalates, leurs propriétés sont très hétérogènes et leur concentration dans les différents compartiments environnementaux en sont le reflet.

Le tableau regroupe les principales propriétés.

#### *La solubilité dans l'eau*

La solubilité aqueuse est un facteur déterminant dans le contrôle de la distribution environnementale d'un composé. Le Tableau 11 Caractéristiques physico-chimiques de 6 phtalates. montre une tendance décroissante dans la solubilité des phtalates en même temps qu'une augmentation de leur chaîne alkyle. Cette propriété influence largement les potentiels de biodégradation et de bioaccumulation d'un composé chimique dans un milieu aquatique.

#### *Coefficient de partage octanol/eau (Kow)*

Le coefficient de partage octanol/eau est la mesure de l'affinité relative qu'ont les composés pour la phase aqueuse en regard d'une phase lipophile, représentée par l'octanol qui a été choisie pour sa capacité à représenter les lipides biologiques. Ainsi il exprime à la fois une certaine capacité à traverser les membranes biologiques, à s'accumuler dans les tissus adipeux et aussi à s'adsorber sur les particules, sols et autres sédiments lorsque sa valeur (et donc l'hydrophobicité) est forte. De même que pour la solubilité dans l'eau, une large gamme de variation est observée pour les phtalates indiquant que ces composés ne sont pas une famille homogène et que leur distribution dans l'environnement sera très largement composé-dépendant.

#### *Coefficient de partage carbone organique/eau (Koc)*

Le coefficient de partage carbone organique/eau est la mesure de la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment versus la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. La tendance d'un composé à s'adsorber sur un sol dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la teneur en carbone organique du

sol ou du sédiment. Ce coefficient indique la répartition d'un composé entre la phase aqueuse et la phase solide. Plus la valeur de Koc est élevée, plus la tendance du composé à se fixer au sol est importante. Cette tendance observée pour les phtalates les plus lourds, tels que le DEHP ou le BBP est aussi le reflet de l'hydrophobicité de ces composés.

#### *Pression de vapeur et coefficient de Henry*

La pression de vapeur est la pression partielle de la vapeur d'un corps présent également sous forme liquide ou solide. Elle indique, selon l'état de saturation la tendance à passer sous forme de vapeur ou en phase liquide ou solide. La constante de Henry est le rapport entre la pression partielle et la concentration dans l'eau et indique donc la répartition à l'équilibre entre les phases gazeuse et dissoute. Les phtalates sont des composés volatils (ex : DMP, DEP) ou semi-volatils et présentent des différences importantes de comportement aérien selon le degré de volatilité et leurs propensions à se solubiliser dans les aérosols ou s'adsorber sur les phases solides (Rakkestad et al. 2007 ; Rudel et Perovich 2009 ; Thüren et Larsson 1990).

Composé	Masse molaire (g/mol)	Solubilité à 25°C (µg/L)	Log Kow	C <sup>te</sup> de Henry (Atm/m <sup>3</sup> /mol)	Tension de vapeur (kPa)	Log Koc
DMP	194,2	4,2.10 <sup>6</sup>	1,60	1,22.10 <sup>-7</sup>	2,70.10 <sup>-1</sup>	1,569
DEP	222,2	1,1.10 <sup>6</sup>	2,42	2,66.10 <sup>-7</sup>	2,20.10 <sup>-1</sup>	2,101
DnBP	278,4	1,1.10 <sup>4</sup>	4,57	8,83.10 <sup>-7</sup>	3,60.10 <sup>-3</sup>	3,802
BBP	312,4	2,7.10 <sup>3</sup>	4,84	7,61.10 <sup>-7</sup>	8,00.10 <sup>-5</sup>	4,021
DEHP	390,6	3,0	7,50	1,71.10 <sup>-5</sup>	1,30.10 <sup>-5</sup>	5,217
DnOP	390,6	22,0	8,10	1,03.10 <sup>-4</sup>	1,30.10 <sup>-5</sup>	5,291

**Tableau 11 Caractéristiques physico-chimiques de 6 phtalates.**

#### **Persistance dans l'environnement et les organismes**

Les phtalates de faible poids moléculaire sont des composés assez peu persistants. Leur temps de demi-vie dans l'eau n'est que de quelques jours pour le DEP et le DnBP (Tableau 12). Cependant les temps de demi-vie peuvent atteindre près de deux mois pour les composés les plus lourds. Les temps de résidence dans les sédiments et les sols sont généralement plus longs que dans l'eau. Ceci est particulièrement vrai pour les phtalates de fort Kow dont les affinités avec les particules limitent la biodisponibilité et la (bio-) dégradation engendrant des demi-vies supérieures à une année pour le DEHP et pour le DInP.

Le facteur de bioconcentration (FBC) est défini par le ratio entre la concentration du composé étudié dans le milieu et la concentration dans l'organisme. Les FBC ont été calculés pour quelques phtalates (tableau 12). Les valeurs obtenues sont dépendantes des organismes mais surtout des propriétés physico-chimiques des composés. Ainsi une forte valeur de Kow des composés se traduit par une valeur de BCF généralement plus élevée quel que soit l'organisme considéré. Il est cependant notable que (1) les valeurs sont assez faible au regard des valeurs de Kow des phtalates les plus lourds et (2) les valeurs sont plus faibles chez les vertébrés que chez les invertébrés ou que chez les algues (bien que peu de données soient disponibles chez ces derniers). Ceci indique que (1) les phtalates sont assez facilement métabolisés/excrétés par les organismes qui ne les accumulent donc que peu et que (2) cette capacité de métabolisation est plus forte chez les vertébrés que chez d'autres organismes. Ces observations sont confirmées par les valeurs de facteurs de bioaccumulation. En effet, celles-ci sont inférieures à 0,1 quel que soit le composé considéré chez les vertébrés et inférieures à 1 chez les invertébrés (Hazwrap, 1994).

Les phtalates sont bien éliminés dans les stations d'épuration à boues activées. Les études montrent qu'environ 80-90% des composés sont éliminés et 15-30% sont dégradés (Barnabé et al. 2008, Dargnat et al. 2009, Marttinen et al. 2003, Tan et al. 2007).

Substance	FBC	T <sub>1/2</sub> eau (jours)	T <sub>1/2</sub> sédiments (jours)
DEP	117 (v)	2	15
DnBP	400-6700 (i) 11-28 (v)	2-5	2-7
DBP	188-663 (v)	8-10	50
DEHP	18000-53000 (a) 190-4485 (i) 114-891 (v)	50	300
DInP	1844-4000 (i) 840 (v)	50	3000

**Tableau 12 : Facteurs de bioconcentration (FBC) mesurés chez différents organismes (v : vertébrés, i : invertébrés ; a :algues) et temps de demi-vie (T<sub>1/2</sub>) dans l'eau et les sédiments pour quelques phtalates. Sources : Tissier et al., 2005 ; E.U., 2003; St**

### Concentrations dans l'environnement

Les concentrations environnementales de phtalates dans divers compartiments ont fait l'objet d'une revue récente de littérature (Bergé, 2012). Les résultats publiés en 2013 sont reportés dans les tableaux suivants. A noter que les données de contamination de l'atmosphère rapportées dans les travaux de Bergé, 2012 sont présentées dans le chapitre 2.1 « synthèse des données de concentration dans l'air extérieur ».

### Concentrations dans l'eau

Les concentrations de phtalates dans les eaux de surface montrent de larges variations spatiales et temporelles pouvant indiquer des situations contrastées selon les pays ou les régions et aussi l'influence des législations européennes sur les dernières années (Tableau 13). L'analyse réalisée par Bergé (2012) indique que les concentrations de phtalates décroissent en Europe mais s'accroissent fortement en Chine.

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	River					0.50-1.00		(Sheldon & Hites 1979)
USA	Estuary					0.21-0.77		(Ray et al. 1983)
USA	River					0.01-0.70		(DeLeon et al. 1986)
Sweden	River					0.30-1.80		(Thüren 1986)
Germany	River					0.03-0.04		(Ernst et al. 1988)
UK	River					0.40-1.90		(Fatoki & Vernon 1990)
UK	Bay					0.98-2.20		(Law et al. 1991)
Malaysia	Estuary					3.10-64.3		(Tan 1995)
Italy	River					0.30-31.2		(Vitali et al. 1997)
UK	River					0.74-18.0		(Long et al. 1998)
Netherlands	Estuary				<loq-0.50	0.04-1.90		(Belfroid et al. 1999)
Spain	River		0.60	0.40		1.10		(Penalver et al. 2001)
Spain	Fishing port	1.60	1.40	1.30	0.50	2.10		(Penalver et al. 2001)
Spain	Industrial port	2.10	1.80	1.90	1.10	3.20		(Penalver et al. 2001)
Japan	Bay	0.01-0.09	<loq-0.31	0.01-0.54	<loq-0.06			(Suzuki et al. 2001)
Taiwan	Bay		<loq-2.50	1.00-13.5		<loq-18.5		(Yuan et al. 2002)
Germany	River			0.50		0.08-10.0		(Fromme et al. 2002)
Netherlands	River				0.01-1.00			(Vethaak et al. 2002)
Netherlands	Sea				0.01-1.80			(Vethaak et al. 2002)
China	River			3.39-12.6		<loq-1.90		(Zhang & Chen 2003)
Netherlands	River	0.01-0.19	0.07-2.30	0.07-3.10	0.01-1.80	0.90-5.00	<loq-0.08	(Vethaak et al. 2005)
Sweden	River		0.01-0.03	0.02-0.06		0.01-0.04		(Bendz et al. 2005)
China	River	<loq-1.40	0.26-1.28	0.05-3.91			0.10-0.80	(Li et al. 2006)
Spain	Estuaries	0.01-0.18	0.31-1.31	0.25-0.58	0.01-0.03	0.32-0.46	0.08-0.09	(Prieto et al. 2007)
Spain	Sea	0.01	0.03	0.08	0.01	0.06		(Prieto et al. 2007)
China	River	0.10-0.25	0.16-0.44	4.28-21.0		0.34-24.0	<loq-0.79	(Sha et al. 2007)
China	Tributaries	<loq-0.58	0.01-1.09	9.24-26.0		3.91-31.8	<loq-7.10	(Sha et al. 2007)
USA	River			0.14-4.14	0.04-0.35			(Solis et al. 2007)
USA	River			0.16-1.36	0.07-0.14			(Solis et al. 2007)
Spain	Estuary	0.21-0.28	0.07	1.25-1.26	0.05	0.22	0.03	(Prieto et al. 2008)
Spain	Sea	0.22-0.25	0.04	0.25-0.40	0.06	0.17	0.03	(Prieto et al. 2008)
China	River	<loq-0.09	0.02-0.32	0.94-3.60				(Zeng et al. 2008)
France	River		0.07-0.18	0.07-0.32		0.16-0.31		(Dargnat et al. 2009)
China	River					0.62-15.2	0.04-0.21	(Zhu & Oju 2011)
Iran	River	0.87	0.67					(Hadjmohammadi et al. 2011)
Iran	Sea	0.49	0.52					(Hadjmohammadi et al. 2011)
Canada	Sea			0.18-3.00		0.01-0.95		(Keil et al. 2011)
USA	Sea					0.06-0.64		(Keil et al. 2011)
China	River			0.11-0.29		<loq-0.84		(He et al. 2011)
Spain	Sea	<loq-0.14	0.02-0.48		<loq-0.10	0.03-0.62		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	Port	<loq-0.01	0.02-0.87		<loq-0.80	0.06-5.97		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	River-sea		0.07-0.16		<loq-0.08	0.02-0.21		(Sanchez-Avila et al. 2012)
Spain	River		0.05-0.28		<loq-0.02	0.12-4.98		(Sanchez-Avila et al. 2012)
China	River	0.03-1.45	0.03-0.71	0.02-1.35	0.01-0.86	0.02-5.58	0.04-0.12	(Shi et al. 2012)
China	River	0.02-0.13	0.01-0.09	0.06-7.19	0.02-0.07	0.23-28.4	0.01-0.34	(Zhang et al. 2012)
	Min	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	Max	2.10	2.50	26.0	1.80	64.3	7.10	n = 33
	Med	0.05	0.11	0.37	0.04	1.00	0.04	

**Tableau 13: Concentrations en phtalates des eaux de surface (d'après Bergé, 2012)**

Suite à l'obligation de suivre le DEHP dans les masses d'eau (Directive cadre sur l'eau), la France a mis sur pied un réseau de mesure des phtalates. Il apparaît dans les données 2010 que moins de 2 % des masses d'eau (soit 202) dépassent les normes de qualité environnementale (1,3 µg/L) notamment en Rhin-Meuse (114 stations) et en Loire-Bretagne (74 stations) (communication des données ONEMA en cours de rapportage).

Les concentrations dans les eaux de surface sont généralement faibles en regards d'eaux issues des industries ou des zones urbaines (Figure 2 d'après Bergé, 2012). En particulier, les eaux de sortie de station d'épuration montrent des concentrations de 5 à 10 fois supérieures aux moyennes observées dans les eaux de surface (Tableau 14).

Il est à noter que de nombreuses valeurs indiquées dans les études dépassent les limites de solubilité du DEHP dans l'eau (3 µg/L) reflétant à la fois la particularité du DEHP qui peut avoir un comportement colloïdal dans l'eau mais aussi certains problèmes techniques dans la mesure des composés.

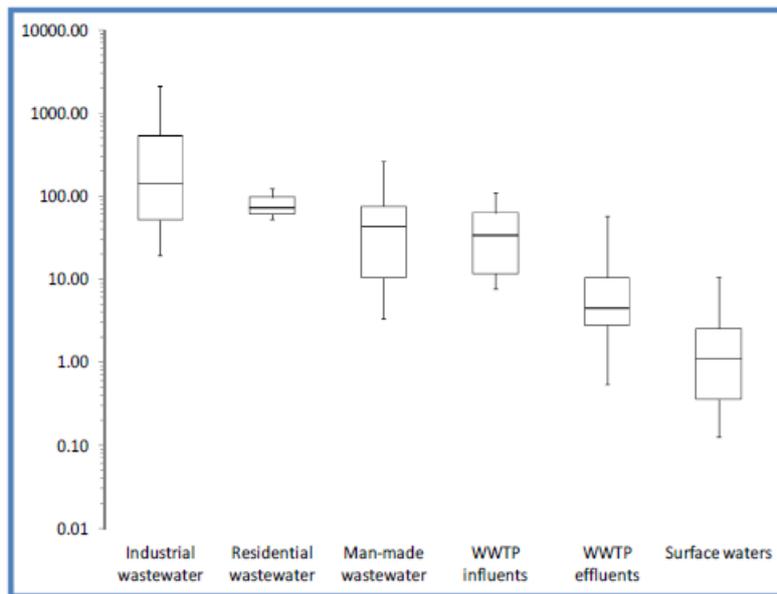


Figure 2: Concentrations en phtalates (somme des DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP) dans différents types d'eaux (D'après Bergé, 2012).

Location	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
Finland			2.00		2.00	<loq-1.00	(Marttinen et al. 2003)
Finland	<loq-1.00	<loq-4.00	<loq-6.00	<loq-1.00	2.00-8.00		(Marttinen et al. 2003)
Finland					4.00		(Marttinen et al. 2003)
Denmark			0.18-2.50	0.06-0.27	0.11-2.65	0.01-0.03	(Fausser et al. 2003)
Netherlands	<loq-0.32	0.30-0.93	0.42-0.84	0.07-0.29	0.47-2.40	<loq-0.02	(Vethaak et al. 2005)
Sweden		0.02	0.03		0.02		(Bendz et al. 2005)
Norway		7.90-9.90			0.50		(Vogelsang et al. 2006)
Australia		0.02	0.05	0.02	0.36		(Tan et al. 2007)
France		0.43			0.55		(INERIS 2007)
Spain	<loq-1.0	<loq-0.36	0.84	2.90			(Regueiro et al. 2008)
USA	<loq-1.0	0.57	0.74	1.00			(Jackson & Sutton 2008)
USA	<loq-1.0	5.50	<loq-0.14	0.21			(Jackson & Sutton 2008)
Denmark					0.30-6.10		(Seriki et al. 2008)
Canada					54.0		(Barnabé et al. 2008)
France	0.08	0.78	0.15	0.30	5.42	0.02	(Dargnat et al. 2009)
Spain	0.13	49.8		0.01	9.43		(Sanchez-Avila et al. 2009)
Austria	<loq-0.19	<loq-1.10	<loq-2.40	0.09-1.40	0.08-6.60	<loq-0.26	(Clara et al. 2010)
Austria		<loq-0.10			<loq-0.28		(Clara et al. 2010)
Austria					<loq-1.30		(Clara et al. 2010)
France					4.20		(Martin-Ruel et al. 2010)
Spain	<loq-7.18	0.23-0.40	0.22-7.92		0.39-0.41	0.21-30.8	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	6.25-11.7	0.20-1.02	<loq-10.9			0.22-0.27	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	2.07-11.2	0.36-1.06	0.21-1.34		0.31	0.23-0.29	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Spain	7.97-13.4	0.15-0.51	0.20-1.90	1.14		3.26-9.06	(Bizkarguenaga et al. 2012)
Austria					<loq-6.60		(Clara et al. 2012)
Spain		15.7-40.9	3.33-58.9		4.17-69.0		(de los Rios et al. 2012)
Spain		0.03-3.21			1.72-9.22		(Sanchez-Avila et al. 2012)
France		0.46-6.77	0.01-0.93	0.01-0.21	0.95-6.43		(Bergé et al. 2012b)
Min	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	
Max	13.4	49.8	58.9	1.40	69.0	30.8	n = 20
Med	0.34	0.80	0.57	0.18	2.44	0.24	

Tableau 14: Concentrations en phtalates des eaux de sortie de station d'épuration (d'après Bergé, 2012)

En Seine, une corrélation entre les variations de phtalates et celles de l'azote ammoniacal a été mise en évidence. Faisant suite à une période sèche, un événement pluvieux entraîne un pic de concentration en phtalates concomitant avec les concentrations en NH<sub>4</sub>, indiquant une origine domestique des phtalates (effluents des STEP, hameaux non raccordés en zone rurale) (Blanchard *et al.*, 2006). Le ruissellement depuis des sols agricoles où sont épandues les boues urbaines est une source potentielle supplémentaire. (Dargnat *et al.*, 2006). Une étude des

concentrations aqueuses faisant suite aux temps de pluies conduites sur la Seine conclut à un risque incertain pour l'estuaire concernant le DEHP dissous. Les concentrations de DEHP supérieures au P90 sont systématiquement retrouvées lors des périodes de forte précipitation, quelle que soit la saison (GIP Seine Aval, 2007). Enfin, une étude comparative des flux de phtalates parvenant à l'estuaire de la Seine indique que le compartiment atmosphérique contribue deux à quatre fois plus à ces flux de phtalates que le compartiment aqueux (débit d'eau du fleuve) (Tlili et al, 2010).

### **Concentrations dans les sols et sédiments**

Les concentrations en phtalates dans les sols reflètent les différentes valeurs de Koc et Kow des différents congénères. Ainsi le DMP et le DEP ne sont généralement pas détectés dans les sédiments et les sols. A l'inverse le DEHP est le principal représentant (Tableau 15 et Tableau 16).

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	River					0.04-16.0		(Ray et al. 1983)
UK	River					1.20		(Preston & Al-Omran 1989)
Malaysia	River			0.25		0.49-15.0		(Tan 1995)
Singapore	Bay					0.89-2.79		(Chee et al. 1996)
Italy	River			<loq-0.03		0.06-0.49		(Vitali et al. 1997)
UK	River					0.84-115		(Long et al. 1998)
Germany	River			0.45		0.21-8.44		(Fromme et al. 2002)
Taiwan	River		0.10-1.10	0.30-30.3	<loq-1.80	0.50-23.9		(Yuan et al. 2002)
China	River			0.02-0.05		0.03-0.05		(Zhang & Chen 2003)
Netherlands	River	<loq-2.50	0.07-1.20	0.03-1.00	<loq-0.06	0.10-7.60	<loq-0.55	(Vethaak et al. 2005)
Spain	River		<loq-0.24	0.02-0.79	0.50-0.95	10.1-16.8		(Cortazar et al. 2005)
France	River					0.55		(Quenea & Abarnou 2005b)
Taiwan	River					<loq-8.25		(Huang et al. 2005)
Japan	River					1.00-2.00		(Yuwatini et al. 2006)
Netherlands	River			0.09		4.30		(Peijnenburg & Struijs 2006)
China	River	0.14-0.42		18.1-34.1		9.29-50.7		(Sha et al. 2007)
China	Tributaries	<loq-1.04	<loq-0.01	3.63-72.2		5.35-259		(Sha et al. 2007)
China	Urban lake	0.04	0.13	0.28	0.03	1.30	0.02	(Zeng et al. 2008)
Taiwan	River		0.60	0.40		<loq-46.5		(Huang et al. 2008)
Taiwan	River			0.04-1.88				(Huang et al. 2008)
China	River	0.01-0.41	0.55-6.81	0.50-155		0.40-324	0.01-1.19	(Wang et al. 2008)
India	Urban River	<loq-0.02		<loq-0.02		<loq-0.02		(Srivastava et al. 2009)
India	Rural River	<loq-0.01	<loq-0.01	<loq-0.02		<loq-0.01		(Srivastava et al. 2009)
India	Urban River	<loq-0.05	<loq-0.04	<loq-0.04		<loq-0.32	<loq-0.05	(Srivastava et al. 2009)
Taiwan	River					0.10-20.2		(Lin et al. 2009)
France	River					0.91-26.6		(Gasperi et al. 2009)
China	River	0.02	0.18	0.10	0.02	0.39		(Liu et al. 2010)
China	River	0.03	0.26	0.04	0.01	0.22		(Liu et al. 2010)
	Min	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	
	Max	2.50	1.20	72.2	1.80	115	0.55	n = 23
	Med	0.02	0.20	7.45	0.02	10.2	0.04	

Tableau 15: Concentrations en phtalates dans les sédiments (d'après Bergé, 2012)

Location	Type	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	Reference
USA	Urban					nd-1.20		(Russel & Mc Duffie 1986)
Denmark	Amended					0.03-0.04		(Vikelsøe et al. 2002)
China	Urban	<loq-0.20	<loq-2.61	<loq-1.66		0.20-7.11		(Hu et al. 2003)
China	Urban	<loq-0.02	<loq-0.05	0.34-1.66		0.22-0.74	0.09	(Ma et al. 2003)
UK	Rural			0.01		0.02-0.08	0.01	(Gibson et al. 2005)
UK	Amended			0.01		0.32-0.55		(Gibson et al. 2005)
China	Vegetable	<loq-0.07	<loq-1.77	<loq-20.6	<loq-1.48	2.82-25.1	<loq-0.92	(Cai et al. 2005)
Netherlands				0.01		0.03		(Peijnenburg & Struijs 2006)
China	Urban	<loq-0.07	<loq-0.25	0.28-3.82	<loq-0.06	0.17-6.49	<loq-0.17	(Li et al. 2006)
Denmark	Agricultural		0.01	0.07		0.18		(Laternus & Gron 2007)
Denmark	Compost		0.46	0.29		12.2	1.24	(Laternus & Gron 2007)
China	Agricultural			2.75-29.4		0.49-7.99		(Xu et al. 2008)
China	Agricultural	<loq-0.16	<loq-0.18	<loq-2.74	<loq-1.58	0.11-29.4	<loq-0.08	(Zeng et al. 2008)
China	Roadsides	0.02-0.35	0.01-0.20	0.29-30.1	<loq-1.58	1.41-264	<loq-2.31	(Zeng et al. 2009)
China	Resident	0.01-0.13	0.01-0.10	0.21-7.49	<loq-0.16	1.40-97.2	<loq-0.08	(Zeng et al. 2009)
China	Parks	0.02-0.10	0.01-0.07	0.21-7.49	<loq-0.16	0.89-154	<loq-0.03	(Zeng et al. 2009)
China	Urban					0.04		(Zhou & Liu 2010)
	Min	0.01	0.01	0.01		0.02	0.01	
	Max	0.35	2.61	30.1	1.58	264	2.31	n = 13
	Med	0.08	0.09	0.96	0.05	3.33	0.09	

**Tableau 16: Concentrations en phtalates des sols (d'après Bergé, 2012)**

Des mesures effectuées sur les sédiments du bassin Seine-Normandie montrent que les sédiments les plus contaminés se concentrent en région parisienne ou directement en aval de la station d'épuration d'Achères indiquant une origine essentiellement urbaine (Dargnat et al, 2006). Les concentrations y dépassent alors la valeur seuil de 4,72 mg/Kg de poids sec.

D'une façon générale, le DEHP est le composé prépondérant dans les boues de stations d'épuration. Considérant que la production française de boues est de l'ordre de 15 à 20 kg de matière sèche/habitant/an et que 60 % des boues sont valorisées par épandage, 54 t de DEHP retourneraient vers les sols par épandage agricole (Dargnat, 2008).

### Références bibliographiques

- Atlas E, Giam CS (1988): Ambient concentrations and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. *Water Air and Soil Pollution* 38, 19-36
- Bach-Campa C. (2011). Évaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants ». *Thèse réalisée au Laboratoire d'Hydrologie de Nancy de l'Anses (LHN)*.
- Bach C., Dauchy X., David L., Etienne S. (2011). Physico-chemical study of PET bottles and PET bottled water [Etude physico-chimique des bouteilles d'eau conditionnées en poly(éthylène téréphtalate)]. *Matériaux et Techniques*, 99 (4), pp. 391-408.
- Bach C., Dauchy X., Chagnon M.-C., Etienne S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research*, 46 (3), pp. 571-583.
- Bach C., Dauchy X., Severin I., Munoz J.-F., Etienne S., Chagnon M.-C. (2013). Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139 (1-4), pp. 672-680.
- Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA (2008): Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Research* 42, 153-162
- Belfroid CA, Van der Horst A, Vethaak AD, Schafer AJ, Rijs GBJ, Wegener J (1999): Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands. *Science of The Total Environment* 225, 101-108
- Bendz D, Paxéus NA, Ginn TR, Loge FJ (2005): Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Haje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204

- Bergé A 2012. Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain. Paris VI - Pierre and Marie Curie, Paris, 294 pp
- Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012b): Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. In: Institute W (Hrsg.), Water Pollution XI. Weissex Institute, New Forest, United Kingdom
- Bizkarguenaga E, Ros O, Iparraguirre A, Navarro P, Vallejo A, Usobiaga A, Zuloaga O (2012): Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization: gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. *Journal of Chromatography A* 1247, 104-117
- Blanchard M., Teil M.J., Dargnat C., Ollivon D., Tiphagne K., Desportes A., Chevreuil M., 2006. Transfert hydrique des perturbateurs endocriniens dans le bassin de la Seine : exemple des phtalates. Rapport PIREN-Seine 2005, 12 p.
- Cai Q-Y, Mo C-H, Li YH (2005): The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guanzhou and Shenzhen, South China. *Acta ecologica sinica* 25, 283-288
- Chee KK, Wong MK, Lee HK (1996): Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil. *Chromatographia* 42, 378-384
- Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, Scheffknecht C, Chovanec A (2010): Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 78, 1078-1084
- Clark K, Cousins I, MacKay D (2003): Assessment of critical exposure pathways. In: Staples CA (Editor), *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, New York
- Cortazar E, Bartolomé L, Delgado A, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2005): Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction. *Analytica Chimica Acta* 534, 247-254
- Dargnat C 2008: Sources, transfer and fate of phthalate esters in the Seine river basin. Characterization of hazards to the environment and ecosystems, Paris VI - Pierre and Marie Curie, Paris, 320 pp
- Dargnat C, Teil M-J, Chevreuil M, Blanchard M (2009): Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France). *Science of The Total Environment* 407, 1235-1244
- Dargnat C., Blanchard M., Teil M.J. et Chevreuil M., 2006. Sources et voies de transfert des phtalates dans l'estuaire interne. Rapport Seine-Aval 2005, thème 1, 20 p.
- de los Rios A, Juanes JA, Ortiz-Zarragoitia M, Lopez de Alda M, Barcelo D, Cajaraville MP (2012): Assessment of the effects of a marine urban outfall discharge on caged mussels using chemical and biomarker analysis. *Marine Pollution Bulletin* 64, 563- 573
- DeLeon I, Byrne CJ, Peuler EA, Antoine SR, Schaeffer J, Murphy RC (1986): Trace organic and heavy metal pollutants in the Mississippi River. *Chemosphere* 15, 795-805
- Ernst W, Boon JP, Weber K (1988): Occurrence and fate of organic micropollutants in the North Sea. In: Salomons W, Baynes, B.L., Duursma, E.K., Förstner, U. (Editor), *Pollution of the North Sea: an assessment*. Springer, Berlin, pp. 284-299
- European Union, 2003. Risk Assessment Report for bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), 582 p.
- Fatoki OS, Vernon F (1990): Phthalate esters in rivers of the greater Manchester area, U.K. *Science of The Total Environment* 95, 227-232
- Fausser P, VikelsÅ, e Jr, SÅ, rnsen PB, Carlsen L (2003): Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant: fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research* 37, 1288-1295
- Fawell J. K. and Chipman J. K.(2001). Potential Endocrine Disrupting Substances from Materials in Contact with Drinking. *Water and Environment Journal*, Vol.15, Issue 2, p. 92–96.
- Fielding M., Fawell J.K. and Franklin G.S. (1999). Exposure to endocrine disruptors *via* materials in contact with drinking water. *DETR Reference No: DWI 70/2/88 (CW0790)*.
- Fromme H, KÜchler T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A (2002): Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research* 36, 1429-1438
- Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2009): Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment* 407, 2900-2908

- Gibson R, Wang M-J, Padgett E, Beck AJ (2005): Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere* 61, 1336-1344
- GIP Seine Aval, 2007. La contamination chimique : Quel risque en estuaire de Seine ? Fiche Seine-Aval. 12p.
- Hadjmohammadi MR, Fatemi MH, Taneh T (2011): Coacervative extraction of phthalates from water and their determination by high performance liquid chromatography. *Journal of Iranian Chemistry and Society* 8, 100-106
- Hadjmohammadi MR, Fatemi MH, Taneh T (2011): Coacervative extraction of phthalates from water and their determination by high performance liquid chromatography. *Journal of Iranian Chemistry and Society* 8, 100-106
- HAZWRAP 1994: Loring air force base ecological risk methodology, Martin Marietta Energy Systems.
- He H, Hu G-J, Sun C, Chen SL, Yang MN, Li J (2011): Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu section of the Yangtze River, China. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 638-648
- Hu XY, Wen B, Shan XQ (2003): Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 649-653
- Huang PC, Hsieh CY, Tsai YT, Peng KC, Lee CC (2005): The distribution of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in major rivers in Taiwan. In: Accreditation NloE (Hrsg.), The Annual Conference of Environmental Analytical Chemistry, Zhongli City, Taiwan, R.O.C.
- INERIS 2007: Regional action of search and reduction discharges of dangerous substances in water by the classified installations and the urban wastewater treatment plants (in French), INERIS, Verneuil-en-Halatte, Oise, France
- Jackson J, Sutton R (2008): Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment* 405, 153-160
- Laternus F, Gron C (2007): Organic waste products in agriculture - Monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem spectrometry. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 15, 252-260
- Law RJ, Fileman TW, Matthiessen P (1991): Phthalate esters and other industrial organic chemicals in the North and Irish Seas. *Water Science and Technology* 14, 127-134
- Li XH, Ma LL, Liu XF, Fu S, Cheng HX, Xu XB (2006): Phthalate ester pollution in urban oil of Beijing, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77, 252-259
- Lin C, Lee C-J, Mao W-M, Nadim F (2009): Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 161, 270-275
- Liu H, Liang H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Cai H, Shvartsev SL (2010): Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. *Chemosphere* 78, 382-388
- Long JLA, House WA, Parker A, Rae JE (1998): Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. *Science of The Total Environment* 210-211, 229- 253
- Ma LL, Chu SG, Xu XB (2003): Phthalate residues in greenhouse soil from Beijing suburbs, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71, 394-399
- Martin-Ruel S, Esperanza M, Choubert JM, Valor I, Budzinski H, Coquery M (2010): On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. *Water Science and Technology* 62, 2970-2978
- Marttinen SK, Kettunen RH, Rintala JA (2003): Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of The Total Environment* 301, 1- 12
- Marttinen SK, Kettunen RH, Rintala JA (2003): Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of The Total Environment* 301, 1- 12
- Müller AK, Nielsen E, Ladefoged O 2003: Human exposure to selected phthalates in Denmark by the Danish Veterinary and Food administration. Available: <http://www.food.dtu.dk/Default.aspx?ID=22630>
- OSPAR 2006. OSPAR Background Document on Phthalates, update 2006. OSPAR publication number: 270/2006. ISBN 978-1-905859-04-X. 81pp.
- Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006): Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 204-215

- Peijnenburg WJGM, Struijs J (2006): Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 204-215
- Penalver A, Pocurull E, Borrull F, Marcé RM (2001): Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water. *Journal of Chromatography A* 922, 377-384
- Preston MR, Al-Omran LA (1989): Phthalate esters speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments. *Environmental Pollution* 62, 183-193
- Prieto A, Telleria O, Etxebarria N, Fernandez LA, Usobiaga A, Zuloaga O (2008): Simultaneous preconcentration of a wide variety of organic pollutants in water samples: Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction. *Journal of Chromatography A* 1214, 1-10
- Quenea K, Abarnou A (2005b): Distribution et devenir des contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux; comparaison Manche Ouest-Manche Est, AESN
- Rakkestad K, Dye C (2007): Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1419-1425
- Ray LE, Murray HE, Giam CS (1983): Organic pollutants in marine samples from Portland, Maine. *Chemosphere* 12, 1031-1038
- Regueiro J, Llompарт M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteaгudo JC, Cela R (2008): Ultrasound-assisted emulsification microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A* 1190, 27-38
- Rudel RA, Perovich LJ (2009): Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 43, 170-181
- Russel DJ, Mc Duffie B (1986): Chemodynamic properties of phthalate esters: partitioning and soil migration. *Chemosphere* 15, 1003-1021
- Salapasidou M, Samara C, Voutsas D (2011): Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 45, 3720-3729
- Sanchez-Avila J, Tauler R, Lacorte S (2012): Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk. *Environment International* 46, 50-62
- Seriki K, Gasperi J, Castillo L, Scholes L, Eriksson E, Revitt M, Meinhold J, Atanasova N (2008): Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants, ScorePP
- Sha Y, Xia X, Yang Z, Huang GH (2007): Distribution of PAE in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 124, 277-287
- Sheldon LS, Hites RA (1979): Environmental occurrence and mass spectral identification of ethylene glycol derivatives. *Science of The Total Environment* 11, 279-286
- Shi W, Zhang F-X, Hu G-J, Hao Y-Q, Zhang X-W, Liu H-L, Wei S, Wang X-R, Giesy JP, Yu H-X (2012): Thyroid hormone disrupting activities associated with phthalate esters in water sources from Yangtze River Delta. *Environment International* 42, 117-123
- Srivastava A, Sharma VP, Tripathi R, Kumar R, Patel DK, Mathur PK (2009): Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River Sediment, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10
- Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F. and Adams W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, vol. 35 (4), pp. 667 – 749.
- Suzuki Y, Yamaguchi Y, Suzuki S, Hirata S, Aihara M, Hiraki K (2001): Characteristics of aquatic humic substances in natural waters by synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum. *Analytical Science* 17, 1605-1607
- Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leusch FdrDL, Tremblay LA, Chapman HF (2007): Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere* 69, 644-654
- Tan GH (1995): Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River Basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 54, 171-176
- Teil MJ, Blanchard M, Chevreuril M (2006): Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of The Total Environment* 354, 212-223
- Thüren A (1986): Determination of phthalates in aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 36, 33-40

- Thüren A, Larsson P (1990): Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology* 24, 554-559
- Thüren A, Larsson P (1990): Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology* 24, 554-559
- Tissier C., Morvan C., Bocquené G., Grossel H., James A. et Marchand M., 2005. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), Fiches de synthèse. Rapport interne Ifremer [en ligne] <http://www.ifremer.fr/delcpc/docreference.htm>
- Tlili K, Labadie P, Blanchard M, Teil MJ, Desportes A, Bourges C, Alliot F, Chevreuil M (2010): Presence of phthalates and PBDE in the air, the atmospheric deposits and sludge from Parisian conurbation (in French), PIREN-SEINE, Paris
- Vethaak A, Lahr J, Kuiper RV, Grinwis GCM, Rankouhi TR, Giesy JP, Gerritsen A (2002): Estrogenic effects in fish in The Netherlands: some preliminary results. *Toxicology* 181-182, 147-150
- Vikelsee J, Thomsen M, Johansen E, Carlsen L 1999: Phthalates and nonylphenols in soil. A field study of different soil profiles., National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark
- Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, Cremisini C (1997): Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources: A site study in Italy. *Environment International* 23, 337-347
- Vogelsang C, Grung M, Jantsch TG, Tollefsen KE, Liltved H (2006): Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Research* 40, 3559-3570
- Wang GH, Huang LM, Gao SX, Gao ST, Wang LS (2002): Measurements of PM10 and PM2.5 in urban area of Nanjing, China and the assessment of pulmonary deposition of particle mass. *Chemosphere* 48, 689-695
- Xie Z, Lakaschus S, Ebinghaus R, Caba A, Ruck W (2006): Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea. *Environmental Pollution* 142, 170-180
- Xu G, Li FS, Wang QH (2008): Occurrence and degrade-action characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. *Science of The Total Environment* 393, 333-340
- Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV (2002): Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 49, 1295-1299
- Yuwatini E, Hata N, Taguchi S (2006): Behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate discharged from domestic waste water into aquatic environment. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 191-196
- Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Liu M, Sun G, Lin Y, Luo D, Zeng Z (2008): Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution* 156, 425-434
- Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Liu M, Sun G, Lin Y, Luo D, Zeng Z (2008): Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution* 156, 425-434
- Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Luo D, Chen L, Lin Y, Liu M, Sun G (2009): Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1171-1178
- Zhang L, Dong L, Ren I, Shi S, Zhou L, Zhang T, Huang Y (2012): Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Journal of Environmental Sciences* 24, 335-342
- Zhou I, Liu YS (2010): Study on soil organic pollution in agro-ecosystem of Zhenjiang city. *Sci Tech Inf* 17, 1008-1009
- Zhu XJ, Qiu YY (2011): Measuring the Phthalates of Xiangjiang River using liquid liquid extraction gas chromatography. *Advanced Materials Research* 301-303, 752-755

## 2.5 Données relatives aux produits de consommation

**BfR, 2011: DPHP detected in toys: BfR assessing the risk of the softener (BfR Opinion No. 004/2012 of 28 June 2011)**

Le DPHP n'a pas été interdit dans la réglementation REACH, c'est pourquoi il est de plus en plus utilisé par les industriels du plastique. Le BfR a mesuré les concentrations de DPHP dans 4 jouets. Les concentrations s'échelonnaient entre 10,1 et 18,2 % (massique). Les enfants peuvent ingérer le DPHP par la peau et par voie orale. La DJA est évaluée à  $135 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ .

Si la seule source d'exposition au DPHP vient seulement des jouets, aucun risque n'est à considérer, basé sur la NOAEL et un UF = 100. Mais les enfants ne sont pas en contact avec les plastiques qu'à travers les jouets. Pour prendre en compte ces autres expositions, un facteur supplémentaire de 10 est appliqué, amenant ainsi la VTR à  $40 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ . Or, cette valeur est dépassée par les niveaux d'exposition calculés pour certains jouets examinés. Comme cette substance a été reportée pour avoir des effets sur la thyroïde et l'hypophyse, le BfR considère qu'il est nécessaire de réduire les taux de DPHP dans les articles utilisés par les enfants comme les jouets.

La version complète de cette opinion est consultable en allemand sur le site du BfR *via* le lien suivant:

<http://www.bfr.bund.de/cm/343/dphp-in-spielzeug-nachgewiesen-bfr-bewertet-risiko-des-weichmachers.pdf>

Le DPHP ne figure pas sur la liste des phtalates visés par la saisine de la DGS.

**Danish EPA (2012): Survey and Health assessment of exposure of 2 years old to chemical substances in consumer products**

Cette étude a consisté à évaluer les risques pour les enfants de moins de 2 ans exposés à des substances chimiques *via* les produits de consommation, mais aussi la nourriture et les poussières.

Les substances chimiques recherchées sont :

- Des substances considérées par les auteurs comme des anti-androgènes :
  - **DEHP (di-ethyl-hexyl-phthalate) (117-81-7)**
  - **DINP (di-iso-nonyl-phthalate) (68515-48-0)**
  - **DBP (di-butyl-phthalate) (84-74-2)**
  - **DIBP (di-iso-butyl-phthalate) (84-69-5)**
  - **BBP (butyl-benzyl-phthalate) (85-68-7)**
  - Prochloraz (67747-09-5)
  - Tebuconazole (107534-96-3)
  - Linuron (330-55-2)
  - Vinclozolin (50471-44-8)
  - Procymidone (32809-16-8)
  - PCBs (poly-chlorinated-biphenyls)
  - Dioxins
  - DDTs/DDDs (dichloro-diphenyl-trichlorethane/dichloro-diphenyldichloroethene).
- Des substances considérées par les auteurs comme des oestrogènes-like:
  - Propylparaben (94-13-3)
  - Butylparaben (94-26-8)
  - Isobutylparaben (4247-02-3)
  - Bisphenol A (80-05-7).

Les substances chimiques ont été recherchées dans certains vêtements, chaussures, tétines...

Les emballages de savon en forme de figure/animaux et contenants en PVC de savon pour enfant, ainsi que peluches destinées à être chauffées au micro-onde sont considérés dans ce rapport comme des jouets. Les contenants de savons ne sont pas réellement des jouets, mais ils sont utilisés par les enfants comme des jouets de bain. Or, autant les savons sont couverts par la directive cosmétique, leur contenant n'est pas réglementé alors qu'ils contiennent des phtalates. Il existerait donc un vide juridique sur ce sujet.

Des tests de migration dans la salive ou dans la sueur ont été réalisés. L'évaluation de l'exposition est basée sur l'hypothèse de la migration et de l'absorption complète des quantités retrouvées dans les tests de migration. Dans tous les cas, il est supposé que toute la substance migre instantanément et est absorbée dans le corps (que ce soit par succion ou à travers un contact cutané). Cette hypothèse est donc très maximalisante. L'exposition à une substance est calculée selon la formule :

*, expérimentale,  $\mu\text{g/g} \times \text{poids}$  ,  $x$  fraction en contact  $\times n$  (nb de produits utilisé par jour) - poids corporel (kg).*

Pour les contenants de savon, la valeur maximale mesurée pour chaque substance est utilisée, et il est supposé qu'un enfant touche ou suce au maximum 10 % du produit. 2 contenants de savons par an sont utilisés.

Pour les peluches, la valeur maximale mesurée pour chaque substance est utilisée, et il est supposé que tout le matériel évaporé est inhalé et tout ce qui est dans la peluche est absorbé. 5 peluches sont utilisées par an.

**Tableau 17 : Temps d'exposition estimé pour les contenants de savon et les peluches.**

Produit		Temps journalier	Justification
Contenant de savon	Sueur	0,5 heures	Temps passé dans le bain, pendant lequel l'enfant joue et suce le jouet
	Salive	0,5 heures	
Peluche	Inhalation	16 heures	Peluches utilisées pour jouer et dormir. Un focus a été fait sur les peluches contenant des parfums et des composés aromatiques

## Résultats des analyses

### Tests de migration pour les contenants de savon

**Table 6.51 Results of quantitative and migration analyses for phthalates.**

Substance (CAS-no.)	Product type + no.	Screening analysis, ug/g	Quantitative analysis, ug/g	Migration analysis, ug/g	Migration period, hours	Migration fluid
DEHP (117-81-7)	6-1, Soap packaging	n.d.	133	n.d.	0.5	Sweat
	6-2, Soap packaging	n.d.	206	n.d.	0.5	Sweat
				n.d.	0.5	Saliva
6-5, Soap packaging	200000	80130	2	0.5	Sweat	
			n.d.	0.5	Saliva	
DINP (28553-12-0)	6-5, Soap packaging	200000	87692	n.d.	0.5	Sweat
				n.d.	0.5	Saliva
DNOP (117-84-0)	6-1, Soap packaging	120000	57740	n.d.	0.5	Sweat
	6-2, Soap packaging	150000	64595	n.d.	0.5	Sweat
				n.d.	0.5	Saliva
DEP (84-66-2)	6-2, Soap packaging	6000	11357	34	0.5	Sweat
				34	0.5	Saliva
	6-5, Soap packaging	300	1092	5	0.5	Sweat
				7	0.5	Saliva

n.d. means that the substance was not detected above the detection threshold.

Bien que des phtalates aient été quantifiés dans des contenants de savons, ces résultats montrent que seule une petite quantité migre dans ces conditions spécifiques. Ces résultats montrent aussi que les phtalates ayant des PM élevés (DINP et DNOP) ne sont pas retrouvés dans les fluides de migration.

#### Tests pour les peluches

Pour les peluches, un test de screening de substances organiques a été réalisé à partir des surfaces des jouets par GC/MS (LD 100 µg/g). Un test de screening a aussi été réalisé pour évaluer la présence de composés organiques volatiles (LD : 1µg/g). Les peluches ont été placées pendant 16 heures dans un caisson hermétique et les substances émises ont été récoltées sur cartouches. L'expérience a été réalisée avec et sans chauffage préalable au micro-onde (45 sec à 650 watt) pour les peluches destinées à cette fonction. Enfin le formaldéhyde a été recherché. (LD 2 µg/g)

Très peu de substances organiques ont été détectées en composition ; aucun phtalate n'a été quantifié en composition ou émission/migration.

#### Danish EPA, 2006: Survey, migration and health evaluation of chemical substances in toys and childcare products produced from foam plastic

Cette étude comporte plusieurs phases :

La phase 1 avait pour but de faire une étude sur les jouets et articles de puériculture du marché danois produits en plastique mou, incluant la composition chimique. Les distributeurs et fabricants ont été contactés ainsi que la banque nationale de statistiques danoises. D'après l'association des fabricants de jouets du Danemark, moins de 1 % de tous les jouets sont produits en mousse plastique. Il n'a pas été possible de connaître la composition exacte, mais l'association a obtenu des informations sur 2 polymères basiques ; l'éthylène vinyl actétate (EVA) et le polyuréthane (PUR). Les informations collectées ont servi à sélectionner les articles suivants :

- 1- Epée
- 2- Tapis puzzle 1
- 3- Planche de natation
- 4- Tapis d'activité
- 5- Masque
- 6- Livre
- 7- Tapis puzzle 2
- 8- Balle

L'objectif de la phase 2 était de déterminer la composition en substances dangereuses dans les produits sélectionnés. Les substances recherchées sont choisies en fonction de leur pertinence selon la nature du jouet et selon la préoccupation de leurs effets sur la santé.

Des analyses de composition ont été réalisées. Des analyses de migration des métaux suivants ont été effectuées : As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Se, Ni, Sn.

**Le tapis d'activité et le tapis puzzle n°2 contenant plus de 500 mg/kg de phtalates totaux, ils ont été interdits du marché.**

Les produits recherchés et les résultats sont compilés dans le Tableau 18

**Tableau 18: Données analytiques concernant les tapis d'activité et le tapis puzzle**

Famille	Substance	N° CAS	LOD mg/kg	Résultats		Commentaires
				(Conc max) mg/kg	Freq détection	

Retardateurs de flamme polybromés	PeBDE	32534-81-9	10	< LOD		Inferieures à la limite autorisée (0,1 %) pour PeBDE et OBDE
	OBDE	32536-52-0	50	< LOD		
	DeBDE	1163-19-5	100	< LOD		
	TBBPA	79-94-7	50	< LOD		
	HBCD	25637-99-4	200	< LOD		
	TCEP	115-96-8	50	< LOD		
Phtalates	DMP	131-11	0,05	4,85	2/8	
	DEP	84-66-2	0,05	1,5	1/8	
	DPP	131-16-8	0,05	< LOD	0/8	
	<b>DIBP</b>	<b>84-69-5</b>	<b>0,05</b>	<b>1800</b>	<b>7/8</b>	
	<b>DBP</b>	<b>84-74-2</b>	<b>0,05</b>	<b>780</b>	<b>7/8</b>	
	DNPP	131-18-0	0,05	< LOD	0/8	
	BBP	85-68-7	0,05	< LOD	0/8	
	DEHP	117-81-7	0,05	355	8/8	
	DCP	84-61-7	0,05	< LOD	0/8	
	DNOP	117-84-0	0,05	4,9	3/8	
	DIDP	26761/40-0	0,5	25,5	1/8	
Composés organiques de l'étain	<b>Monobutylétain</b>	<b>78763-54-9</b>	<b>0,3</b>	<b>1 950</b>	<b>2/2</b>	
	<b>Dibutylétain</b>	<b>1002-53-5</b>	<b>0,3</b>	<b>1 150</b>	<b>1/2</b>	
	Tributylétain	56573-85-4	0,3	< LOD	0	
	Tetrabutylétain	1461-25-2	0,3	< LOD	0	
	Monooctylétain	-	0,4	< LOD	0	
	Diocylétain	-	0,4	< LOD	0	
	Tricyclohexylétain	-	0,3	< LOD	0	
	Monophenylétain	-	0,3	< LOD	0	
	Diphénylétain	-	0,3	< LOD	0	
	Triphénylétain	668-34-8	0,3	< LOD	0	

La phase 3 consiste à construire les profils toxicologiques de substances préoccupantes et d'aller jusqu'à l'ERS. Les 5 substances chimiques suivantes ont été retenues : diisobutylphthalate (DIBP), di-n-butylphthalate (DBP), diisononylphthalate (DINP), monobutyltin (MBT) and dibutyltin (DBT), car ce sont les substances les plus fréquemment retrouvées dans les jouets sélectionnés. Pour chaque substance, lorsque les données de la littérature le permettent, une dose critique a été retenue. Puis des scénarios d'exposition ont été construits. Lorsque la dose d'exposition était supérieure à la DJT, une MOS a été calculé.

### Résultats de l'ERS

Les plus hauts taux de DIBP et de DBP retrouvés correspondaient à des taux très inférieurs aux limites réglementaires. Le plus haut taux de DINP mesuré correspondait à un jouet qui n'était pas destiné aux enfants de moins de 3 ans.

Suite à cette étude, le DEHP, DBP et BBP ont été interdits à des concentrations supérieures à 0,1 % (soit 1 g/kg) dans tous les articles de puériculture. Le DINP, DIDP et DNOP ont été interdits dans les jouets et articles de puériculture destinés à être mis en bouche. Le tapis d'activité et le tapis puzzle n°2 contenant plus de 500 mg/kg de phtalates totaux, ils ont été interdits du marché.

### Etude de l'Anses sur les phtalates dans les jouets

L'Anses a commandité une étude spécifique auprès du Service Commun des Laboratoires (SCL) (DGCCRF, 2013). L'objectif de cette étude était de réaliser des essais de composition de jouets et articles de puériculture en plastique souple pouvant être mis en bouche par les enfants de moins

de 3 ans. Cette catégorie de la population est considérée à risque, notamment en raison d'une mise à la bouche plus fréquente de ces jouets et articles.

Une trentaine d'échantillons ont été prélevés aléatoirement dans différents types de commerce de l'agglomération marseillaise (grande surface, moyenne surface, marché local) et sur internet :

- 21 jouets destinés aux enfants de moins de 3 ans :
  - o 1 jouet issu de grande surface (4,8%) ;
  - o 16 jouets issus de moyennes surface (76,2%) ;
  - o 2 jouets provenant de marchés locaux (9,5%) ;
  - o 2 jouets achetés sur internet (9,5%) ;
- 10 articles de puériculture (bavoirs, anneaux de dentition, sucettes) :
  - o 9 articles provenant de moyennes surface (90%) ;
  - o 1 article issu d'une grande surface (10%).

Pour certains échantillons, plusieurs sous-prélèvements ont été réalisés selon la typologie du jouet.

La stratégie analytique a consisté à d'abord caractériser la nature du polymère des échantillons (test de Belstein pour identifier les échantillons en PVC, spectrométrie infra-rouge ATR) puis à effectuer les techniques d'extraction appropriées afin de disposer d'un extrait concentré. Pour les échantillons en PVC, l'extraction a consisté en la libération en solution des plastifiants dans du tétrahydrofurane (THF) après avoir solubilisé puis précipité le polymère. Pour les échantillons non-PVC, une technique d'extraction performante de type SOXLHET (Kumagawa) a été appliquée en utilisant le méthanol qui solubilise les phtalates sans dissoudre les polymères.

Différents composés ont été recherchés :

- Des phtalates :
  - o Diethyl phtalate (DEP) (CAS 84-66-2),
  - o Dipropylphtalate (DPP) (CAS 131-16-8),
  - o Di-n-butylphtalate (DBP) (CAS 84-74-2),
  - o Diisobutylphtalate (DIBP) (CAS 84-69-5),
  - o Di isopentylphtlate (DIIP) (CAS 605-50-5),
  - o Di-n-hexylphtalate (DHP) (CAS 84-75-3),
  - o Butylbenzylphtalate (BBP) (CAS 85-68-7),
  - o Dicyclohexyl phtalate (DCHP) (CAS 84-61-7),
  - o Di-n-octyl phtalate (DnOP) (CAS 117-84-0),
  - o Di-(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP) (CAS 117-81-7),
  - o Diisononyl phtalate = 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester (DINP) (CAS 68515-48-0),
  - o Diisodecyl phtalate (DIDP) (CAS 26761-40-0),
  - o Mono-n-butylphtalate (MBP) (CAS 131-70-4) (très faible solubilité dans l'isooctane),
- Plastifiants alternatifs :
  - o Di ethyl hexyl téréphtalate (DEHTP) (CAS 6422-86-2),
  - o Tributyl O-acetylcitrate (ATBC) (CAS 77-90-7),
  - o Bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) (CAS 103-23-1)
  - o Di-2-ethylhexyl isophthalate (DOIP) (CAS 137-89-3),

- Di isonyl cyclo hexyl ou Hexamoll® (DINCH) (CAS 166412-78-8),
  - Decabromodiphenyl oxide (DBDE) (CAS 1163-19-5) (insoluble dans l'isooctane),
  - Bis(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DHEH) (CAS 84-71-9) (témoin non disponible au laboratoire).
- Autres plastifiants non prévus et identifiés au cours de l'étude :
- Tributyl citrate (TBC) (CAS 77-94-1),
  - 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB) (CAS 6846-50-0).

L'identification de tous les plastifiants s'est faite par GC/MS en mode balayage (SCAN) et les quantifications des composés dont les étalons étaient disponibles ont été menées par GC/MS en mode fragmentométrie (SIM)<sup>6</sup>.

Sur les 20 composés initiaux, 3 molécules n'ont pu être quantifiées correctement :

- Decabromodiphenyl oxide (DBDE) (CAS 1163-19-5) (insoluble dans l'isooctane),
- Mono-n-butylphtalate (MBP) (CAS 131-70-4) (très faible solubilité dans l'isooctane),
- Bis(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DHEH) (CAS 84-71-9) (témoin non disponible au laboratoire).

Le TBC et le TXIB n'ont pu être quantifiés exactement mais leurs teneurs ont été estimées.

L'identification et le dosage des phtalates sont rendus délicats aux très faibles concentrations compte tenu de la présence parasite très fréquente de ces molécules. Cette difficulté est connue et largement reportée dans la littérature. Dans le laboratoire du SCL, le dosage des phtalates est effectué en routine sur les jouets, ce qui rajoute un risque de pollution par la manipulation courante des étalons dilués ou non dans les espaces de travail quelles que soient les précautions d'emploi. Dans le cadre de cette étude, des précautions ont été prises telles que le contrôle des solvants (choix de l'éthanol), la réalisation de blancs d'extraction, la réalisation de blancs de solvants (injection de solvant entre chaque injection et contrôle du résultat pour s'assurer de l'absence d'une éventuelle pollution par l'injection précédente), la multi-injection à partir des vials de rinçage et des vials de blancs de solvants, des rinçages multiples de la seringue entre chaque injection, un rinçage à l'éthanol de la verrerie particulièrement celle pour les polymères autres qu'en PVC. Cependant, l'ensemble de ces précautions n'assure pas l'absence de pollutions en phtalates mais a permis de retenir un niveau acceptable pour l'interprétation des résultats de 2 mg.L<sup>-1</sup> en solution à injecter.

Une limite de quantification (LQ) a été fixée et vérifiée pour se situer au dessus des seuils de pollution éventuels et tenir compte des 2 familles de phtalates, mono composé et clusters, soit pour les mono composés une LQ de 0,01 % en masse (soit 2 mg.L<sup>-1</sup> en solution) et pour les clusters une LQ de 0,05 % en masse (soit 10 mg.L<sup>-1</sup> en solution). Il n'a pas été calculé de limite de détection (LD) dans la mesure où, en deçà de la LQ, il n'est pas possible d'interpréter une éventuelle détection de phtalates comme issue de l'article analysé ou d'une contamination éventuelle. Par ailleurs, l'utilisation de la spectrométrie de masse, même en mode SIM, est une

---

<sup>6</sup> A noter qu'il existe 2 familles de molécules : les plastifiants mono composants et les clusters. Ces derniers sont des plastifiants qui correspondent à des coupes de molécules, ce qui se traduit analytiquement par des massifs complexes sur une plage d'élution étalée. Ainsi, pour une même concentration initiale, la sensibilité sera beaucoup plus grande pour un mono composant que pour un cluster où la concentration est répartie sur de très nombreux pics à l'origine du massif chromatographique. La quantification des clusters a été effectuée sur la totalité du massif sur l'ion de quantification choisi.

technique de confirmation. Ainsi, dès que la molécule est identifiée et confirmée sa quantification est possible. On peut donc assimiler LD et LQ dans ce cas.

La nature du polymère a été identifiée. Sur les 21 jouets testés, 16 jouets étaient en PVC (76,2%), 1 en polyoléfine (4,8%), 1 en élastomère (4,8%) et 3 en polyéthylène (14,3%) (Tableau 20). Sur les 10 articles de puériculture testés, 6 échantillons étaient en polyéthylène (anneau de dentition, bavoir), 3 en polypropylène (anneau de dentition, sucette), 2 en polyéthylène/polypropylène (anneau de dentition) (Tableau 21). Pour les 2 sucettes testées, la tétérèlle était soit en caoutchouc, soit en silicone.

En ce qui concerne les jouets en PVC destinés aux enfants de moins de 36 mois, les résultats indiquent l'utilisation de plastifiants alternatifs aux phtalates (Tableau 19 : Répartition des plastifiants). La répartition des composés détectés est la suivante :

**Tableau 19 : Répartition des plastifiants**

Plastifiant	Nombre d'articles concernés (pourcentage du panel)	Gamme de concentration observée
DEHTP	10 (63%)	De 2 à 30%
DINCH	7 (44%)	De 0,1 à 20%
TXIB	6 (38%)	Jamais au-dessus de 5%
ATBC	5 (31%)	De 4 à 15 %
DEHP	4 (25%)	De 0,2 à 15%
DOIP	2 (13%)	Traces
DINP	1 (6%)	4%

Le DEHTP est identifié comme seul plastifiant ou en tant que plastifiant majoritaire associé à du TXIB, du DEHP ou à des traces de DINCH ou de DOIP ce qui laisse penser que différentes qualités de DEHTP techniques peuvent être utilisés en industrie.

Le DINCH n'est jamais présent seul. Lorsqu'il est majoritaire, il est associé à du TXIB, du TXIB+ATBC ou à des traces de DEHTP ce qui là aussi, soulève la question de la composition du DINCH industriel.

Des phtalates interdits ont été retrouvés dans 4 jouets : 3 jouets ont montré des teneurs faibles en DEHP, ce qui est chimiquement cohérent, et semblerait être dans le cas présent une impureté du DEHTP, 1 jouet acheté sur un marché et visiblement de distribution étroite présente le DEHP en tant que plastifiant principal associé à du DINP.

En ce qui concerne les articles non-PVC, aucun plastifiant n'a été identifié au dessus de la LQ, à l'exception de traces d'ATBC (0,03%) dans l'échantillon 442 qui est un livre plastique composé de polyéthylène majoritairement.

Tableau 20 : Composition en plastifiant des jouets (DGCCRF, 2013)

TYPE	VECTEUR DE VENTE	ZONE DE PRELEVEMENT	NATURE DU POLYMERE	DEHTP	DINCH	DINP	DEHP	DEHA	DOIP	ATBC	TXIB	TBC		
Jeu d'adresse	moy. surface	Plastique rose	PVC	13,5%			0,28%							
Jeu de bain		Ventouse**		16,7%										
		Valve*		32,8%										
		Plastique jouet		13,3%					0,08%					
		Plastique figurine		12,4%					0,05%					
		Ventouse		34,4%										
Jeu de bain		Plastique			1,10%						15,9%	<5%		
Poupon		Tête		2,2%	16,7%									
Poupon		grande surface		Tête		17,7%							<5%	
Poupon		moy. surface		Tête	20,2%									
Balles et ballons	marché	Valve	22,4%											
		Plastique ballon	15,2%			1,60%								
Animaux plastique		Plastique chien blanc			3,80%	14,70%								
Jeu de bain	moy. surface	Plastique orange	23,2%											
		Plastique bleu	22,6%	0,08%										
Animaux plastique		Plastique marron								11,5%	<5%			
Poupon		Plastique tête		13,2%						8,30%	<5%			
Poupon		Poupon tête	33,0%	0,12%										
Jeu de bain		Plastique jaune		19,0%							6,1%	<1%		
		Plastique bleu		14,2%							3,60%	<1%		

		Plastique vert			23,9%							<1%	
Poupon		Tête										14,6%	
Poupon		Tête			14,0%							<5%	
Poupées plastique		Tête			21,4%			0,18%					
Figurines		Plastique playmobil	Polyoléfine										
Jeux de construction		Briques en plastique souple	Elastomère										
Livre		Plastique livre										0,03%	
Dînettes et accessoires	Internet	Panier de fruits souples	Polyéthylène										
Jeu d'éveil		Anneaux empilables											

\* : présence d'un composé non identifié de l'ordre de la dizaine de pourcent présentant des ions compatibles avec ceux observés dans des phtalates d'un temps de rétention situé entre celui du DINP et celui du DIDP

\*\* : présence d'un composé non identifié de l'ordre de 1 % présentant des ions compatibles avec ceux observés dans des phtalates d'un temps de rétention situé entre celui du DIPP et celui de l'ATBC

Tableau 21 : Composition en plastifiants des articles de puériculture (DGCCRF, 2013)

TYPE	VECTEUR DE VENTE	ZONE DE PRELEVEMENT	NATURE DU POLYMERE	
Anneau de dentition	moy. surface	Plastique bleu transparent	Polyéthylène	
Anneau de dentition		Plastique bleu	Polypropylène	
		Plastique blanc		
Anneau de dentition		Plastique violet	Polyéthylène	
		Plastique vert	Polyéthylène/ Polypropylène	
Anneau de dentition		Plastique anneau	Polyéthylène/ Polypropylène	
Anneau de dentition		Plastique jaune	Polyéthylène	
		Plastique bleu		
Anneau de dentition		Plastique rouge	Polyéthylène	
		Plastique vert		
		Plastique rose		
Bavoir			Plastique bavoir	Polyéthylène
Sucette			Sucette tétine	Caoutchouc
		sucette plastique rose	Polypropylène	
Sucette		sucette tétine	Silicone	
		Sucette plastique orange	Polypropylène	
Bavoir	grande surface	Plastique bavoir	Polyéthylène	

Cette étude sera poursuivie en 2014 par des essais de migration vers un simulant de salive pour les jouets contenant des phtalates ou des substituts de phtalates. L'objectif est de caractériser plus précisément les quantités de phtalates et substituts présents dans les jouets/articles de puériculture testés dans l'étude de composition (décrite ci-dessus) auxquelles les enfants sont susceptibles d'être exposés (via la mise en bouche des articles). Ces données permettront *in fine* de contribuer à l'étape de caractérisation de l'exposition, dans le cadre plus général de l'évaluation des risques. Les résultats de ces essais sont attendus pour mi 2014.

Substance	N° CAS	BKH /DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
Butylbenzyl phtalate (BBP)	85-68-7	1	ATP 29	Repr 1B, H360Df (Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 3; R62)	Oui	Oui au 30/11/2010 enregistrement 1000-10000 tpa: <a href="http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9c7dab96-58cb-6886-e044-00144f67d249/DISS-9c7dab96-58cb-6886-e044-00144f67d249_DISS-9c7dab96-58cb-6886-e044-00144f67d249.html">http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9c7dab96-58cb-6886-e044-00144f67d249/DISS-9c7dab96-58cb-6886-e044-00144f67d249.html</a>	<p><b>RESTRICTION:</b> annexe XVII du règlement 1907/2006. Il est interdit d'utiliser du BBP comme substance ou dans des mélanges, en concentration supérieure à 0,1% en poids de matière plastifiée, dans les jouets et les articles de puériculture. Une nouvelle .Restriction pour objets ornementaux...(entrée 3 de l'annexeXVII)</p> <p><b>SVHC:</b> figure sur la liste candidate:<a href="http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp">http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp</a> proposé par autriche sur CMR dépôt dossier 26/6/2008 <a href="http://echa.europa.eu/doc/consultations/svhc/svhc_axvrep_austria_cmr_bbp_20083006.pdf">http://echa.europa.eu/doc/consultations/svhc/svhc_axvrep_austria_cmr_bbp_20083006.pdf</a></p> <p><b>AUTORISATION :</b> impossibilité de mise sur le marché à partir du 21/02/2015 sans autorisation préalable. Exemption pour utilisations dans les conditionnements primaires des médicaments couverts par le règlement (EC) n°726/2004, la directive 2001/82/CE et/ou la directive 2001/83/CE</p> <p><b>SUBSTANCE DANS LES ARTICLES :</b> notification lorsque plus d'une tonne par an de BBP (à plus de 0,1%w) dans l'ensemble de les articles</p>	<p>1/ <b>annexe I du Règlement (UE) n 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011</b> concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (LMS = 30mg/kg de denrée alimentaire)</p> <p>2/<b>annexe II de la Directive du Conseil 76/768/CEE du 27 juillet 1976</b> (cosmétique) donc interdite</p> <p>3/ <b>Decret n°2006-1361</b> : interdit à plus de 0,1% 0,1 % en masse de matière plastifiée dans les jouets</p> <p>4/ <b>Dispositifs médicaux</b> : § La directive 2007/47/CE du Parlement Européen et du Conseil du 5 septembre 2007</p> <p>5/ <b>Arrêté 9 Novembre 1994</b> relatif aux matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires : (LMS = 6mg/kg)</p>

<sup>7</sup> Données de classification et d'étiquetage disponibles s en octobre 2013

<sup>8</sup> Données REACH disponibles en octobre 2013

Substance	N° CAS	BKH /DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)	117-81-7	1	CLP 00	Repr 1B (Repr Cat 2 R60-61)	Oui	Oui au 30/11/2010 enregistrement 1000-10000 <a href="http://echa.europa.eu/r/information-on-chemicals/registered-substances?p_p_id=registeredsubstances_WAR_regsubsportlet&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_name=sc=&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_ec-number-sc=117-81-7&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_cas-number-sc=117-81-7&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_sc=true&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_do-search=">http://echa.europa.eu/r/information-on-chemicals/registered-substances?p_p_id=registeredsubstances_WAR_regsubsportlet&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_name=sc=&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_ec-number-sc=117-81-7&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_cas-number-sc=117-81-7&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_sc=true&amp;registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_do-search=</a>	1) <b>RESTRICTION:</b> annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) [9]. Selon cette annexe, il est interdit d'utiliser du DEHP comme substance ou dans des mélanges, en concentration supérieure à 0,1% en poids de matière plastifiée, dans les jouets et les articles de puériculture.  Un dossier de restriction concernant la mise sur le marché d'articles contenant du DEHP pour les environnements intérieurs et avec une exposition directe a été proposée par le Danemark en 2011.  2) <b>Autorisation:</b> impossibilité de mise sur le marché à partir du 21/02/2015. Exemption pour les utilisations dans les conditionnements primaires des médicaments couverts par le règlement (EC)n°726/2004, la directive 2001/82/CE et/ou la directive 2001/83/CE	1) <b>Règlement (UE) n 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011</b> concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Le DEHP ne doit être employé que comme plastifiant dans des matériaux et objets réutilisables en contact avec des denrées alimentaires non grasses ou comme auxiliaire technologique à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,1% dans le produit final. LMS = 1,5 mg/kg  2) <b>annexe II du règlement (CE) n°1223/2009</b> (cosmétique) donc interdite 2) <b>Directive 2009/48/CE.</b> Depuis le 20 juillet 2013, les substances classées CMR ne doivent pas être utilisées dans les jouets et ne doivent pas entrer dans la composition des jouets ou de parties de jouets micro-structurellement distinctes. Quelques dérogations existent. 4) <b>Directive 2007/47/CE sur les dispositifs médicaux</b> 5) <b>Arrêté du 28 mai 2009:</b> les produits de construction et de décoration ne peuvent être mis sur le marché s'ils émettent moins de 1µg/m3 de DEHP  6) <b>Annexe X de la Directive 2000/60/CE</b> 7) <b>Arrêté du 9 novembre 1994 relatif aux matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires.</b> LMS = 1,5 mg/kg  8) <b>Règlements (UE) n°528/2013 et (CE) n°1107/2009</b> Le DEHP n'est pas autorisé dans les produits biocides et phytosanitaires

Substance	N° CAS	BKH /DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
Diisodecyl phtalate (DIDP)	26761-40-0 68515-49-1	2	-	Non classé CMR (Non classé CMR)	Oui	1/Non l'enregistrement était envisagé au 30/11/2010 mais cette substance figure dans le tableau ECHA des substances identifiées mais non enregistrées motif: registration postponed ( <b>pour le n° CAS : 26761-40-0</b> ) 2/ <b>Oui (pour le n° CAS 68515-49-1)</b>	1) <b>RESTRICTION:</b> annexe XVII du règlement 1907/2006 . il est interdit d'utiliser du DIDP comme substance ou dans des mélanges, en concentration supérieure à 0,1% en poids de matière plastifiée, dans les jouets et les articles de puériculture. ( <b>pour les 2 n°CAS</b> )	1/ <b>annexe I du Règlement (UE) n 10/2011</b> concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires- pas de LMS ( <b>pour les 2 n°CAS</b> ) 2/ <b>Arrêté 9 Novembre 1994</b> : autorisé comme plastifiant (LMS = 3mg/kg)( <b>pour le n° CAS : 26761-40-0</b> ) 3/ <b>Règlement 1223/2009</b> (Cosmétique) : autorisé dans les cosmétiques ( <b>pour les 2 n°CAS</b> ) 4/ <b>décret 2006/1361</b> (limitation à 0,1%w phtalate dans les jouets)( <b>pour les 2 n°CAS</b> )
Di-n-butyl phtalate (DBP)	84-74-2	1	ATP 28 (inserted)	Repr 1B ( Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 3; R62)	Oui	Oui au 30/11/2010 enregistrement 100000-1000000 tpa et intermédiaire <a href="http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9c7eba3b-31b2-3fd1-e044-00144f67d249/DISS-9c7eba3b-31b2-3fd1-e044-00144f67d249_DISS-9c7eba3b-31b2-3fd1-e044-00144f67d249.html">http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9c7eba3b-31b2-3fd1-e044-00144f67d249/DISS-9c7eba3b-31b2-3fd1-e044-00144f67d249.html</a>	1) <b>RESTRICTION:</b> annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 . Il est interdit d'utiliser du DBP comme substance ou dans des mélanges, en concentration supérieure à 0,1% en poids de matière plastifiée, dans les jouets et les articles de puériculture. Restriction pour ornamental...(entrée 3 de l'annexe XVII) <b>SVHC:</b> Adoptée comme SVHC depuis 01/10/2008 <b>AUTORISATION :</b> impossibilité de mise sur le marché à partie du 21/08/2013 sans autorisation préalable. Exemption pour utilisations dans les conditionnements primaires des médicaments couverts par le règlement (EC) n°726/2004, la directive 2001/82/CE et/ou la directive 2001/83/CE <b>SUBSTANCE DANS LES ARTICLES :</b> notification lorsque plus d'une tonne par an de DBP (à plus de 0,1%w) dans l'ensemble de leurs articles	1) <b>annexe I du Règlement (UE) n 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011</b> concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaire : autorisé. (LMS = 0,3mg/kg) 2) <b>annexe II de la Directive du Conseil 76/768/CEE du 27 juillet 1976</b> interdite dans les cosmétiques 3) <b>Décret 2006/1361</b> limitation phtalate dans les jouets) ;,1%w max de phtalate dans les jouets



Substance	N° CAS	BKH /DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
							<a href="#">3D9&amp;_externaldb_WAR_substanceportlet_javax.portlet.action=searchDBs</a>	
Di-n-pentylphthalate (DnPP)	131-18-0		ATP CLP 00	Repr 1B(Repr. Cat. 2; R60-61)	Oui	non enregistrée au 18/11/2013	-	<b>1) Règlement CE n°1223/2009:</b> le DnPP figure dans l'annexe II qui liste les substances interdites dans les cosmétiques. <b>2) Règlement (UE) n°10/2011 :</b> le DnPP ne figure pas sur ce règlement, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires <b>3)Règlements (UE) n°528/2013 et (CE) n°1107/2009</b> Le DnPP n'est pas autorisé dans les produits biocides et phytosanitaires.
Mono-n-butylphthalate	131-70-4	1	-	Non classé CMR (Non classé CMR)	Oui	non enregistrée au 1/10/2013	-	
Dipropylphthalate	131-16-8	2	-	Non classé CMR	Oui	non enregistrée au 18/11/2013	-	<b>1) Règlement (UE) n°10/2011 :</b> le dipropylphthalate ne figure pas sur ce règlement, il n'est pas autorisation dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires <b>2) Règlements (UE) n°528/2013 et (CE) n°1107/2009</b> Le dipropylphthalate n'est pas autorisé dans les produits biocides et phytosanitaires.

Substance	N° CAS	BKH /DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
Diisobutyl phtalate (DIBP)	84-69-5		ATP 01	Repr 1B (Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 3; R62)	Oui	Oui au 30/11/2010 enregistrement 1000-10000 <a href="http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances?p_p_id=registeredsubstances_WAR_regsportlet&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_name-sc=&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_ec-number-sc=84-69-5&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_cas-number-sc=84-69-5&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_sc=true&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_do-search=">http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances?p_p_id=registeredsubstances_WAR_regsportlet&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_name-sc=&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_ec-number-sc=84-69-5&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_cas-number-sc=84-69-5&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_sc=true&amp;registeredsubstances_WAR_regsportlet_do-search=</a>	<p><b>1) Autorisation:</b> impossibilité de mise sur le marché à partir du 21/02/2015 sans autorisation préalable.</p> <p><b>2) Restriction:</b> Un dossier de restriction concernant la mise sur le marché d'articles contenant du DIBP pour les environnements intérieurs et avec une exposition directe a été proposé par le Danemark.</p>	<p><b>1) Règlement (UE) n°10/2011 :</b> le DIBP ne figure pas sur ce règlement, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.</p> <p><b>2) Directive 2007/47/CE sur les dispositifs médicaux</b></p> <p><b>3) Règlements (UE) n°528/2013 et (CE) n°1107/2009</b> Le DIBP n'est pas autorisé dans les produits biocides et phytosanitaires.</p>

Substance	N° CAS	BKH/DHI	CLASSIFICATION <sup>7</sup>		REACH <sup>8</sup>			AUTRE REGLEMENTATION
			ATP	Classif. CMR CLP (Classif 67/548/CEE)	Subst. Pré-enregistrées	Subst. Enregistrées	Autres "entrées"	
di-n-hexyl phtalate	84-75-3		-	Adoption du RAC: Repr. 1B – H 360FD (Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 2; R60)	Oui	Non au 18/11/2013	<p><b>1) SVHC:</b> cette substance va prochainement faire l'objet d'un dossier d'identification en tant que SVHC préparé par l'Allemagne dans le but d'être soumis à autorisation</p>	<p><b>1) Règlement (UE) n°10/2011 :</b> le DnHP ne figure pas sur ce règlement, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.</p> <p><b>2) Règlements (UE) n°528/2013 et (CE) n°1107/2009</b> Le DnHP n'est pas autorisé dans les produits biocides et phytosanitaires.</p>
Di-propyl-heptylphthalate (DPHP)	53306-54-0		-	Non classé CMR ( Non classé CMR)	Oui	Oui au 30/11/2010 <a href="http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031/DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031_DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031.html">http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031/DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031_DISS-9ea1d573-7ad4-71dae044-00144f67d031.html</a>	-	<p><b>1/Règlement n°10/2011 (MCDA) :</b> Interdit</p> <p><b>2/ Règlement n°1223/2009 :</b> Autorisé dans les cosmétiques</p> <p><b>3/ Arrêté du 9/11/1994 :</b> Interdit dans les objets en caoutchouc en contact avec denrées alimentaires</p>

Tableau 22 : Tableau récapitulatif des classifications ou étiquetage et des travaux réglementaires, REACH notamment.

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Butylbenzyl phtalate (BBP)	85-68-7	1/Plastifiants de polymères, du PVC; pour la formulation d'adhésifs; dans des enduits d'étanchéité; dans des peintures; encres; laques; emballage de nourriture; cuir 2/fabrication de caoutchouc nitrile (NBR) pour les tapis, tuyaux de distribution de carburant 3/ fabrication de PVC rigide pour les réservoirs et canalisations et revêtements	Oui	Oui (en cours : validation prévue en décembre 2013 pour valeur atmosphérique et biologique)	oui VTR repro	Non	DJT= 0,5 mg/kg pc/j (EFSA, 2005)	Données en cours de validation	Données en cours de validation	2014	Non pas actuellement (mais figure dans une liste potentielle à prioriser)	<a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/benzylbutylphthalatereport318.pdf">http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/benzylbutylphthalatereport318.pdf</a>  <a href="#">(US EPA, 1985)</a> <a href="#">(Santé Canada, 1998)</a> <a href="#">RiVM, 2000)</a>

9 : Les utilisations recensées sont celles issues de la bibliographie (jusqu'en octobre 2013), de l'étude de filières (jusqu'en octobre 2011) et des extractions de base de données (jusqu'en août 2013 pour la BNPC et jusqu'en octobre 2010 pour SEPIA)

10 La mention jouet se rapporte à la Convention Recherche et développement ANSES/DGCRRF. Essais de composition sur les jouets et les articles de puériculture destinés aux enfants de moins de 3 ans. CRD Mai 2013

11 Données renseignées à la date de novembre 2013

12 Concernant les analyses effectuées par le LHN :La mention oui se rapporte à des données validées par le LHN et transmises aux tutelles et la mention 2014 correspond à des résultats attendus en 2014, la mention NR s'applique aux composés non recherchés.

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)	117-81-7	1) Plastifiant du PVC , du caoutchouc, de résines vinyliques, d'esters celluloses, dans les peintures, les encres, les laques, les colles et les adhésifs 2) Anti-mousse dans l'industrie papetière 3) Additif dans les céramiques 4) Composant pour la fabrication de polyuréthanes 5) Odorisant, mélange parfumant 6) Matières colorantes 7) Intermédiaire de synthèse	Oui (Retrouvé dans 4 jouets destinés au moins de 3 ans)	Oui : VLEP-8h de 0,8 mg.m <sup>-3</sup> ; ne pas dépasser sur 15 min 5 fois la valeur de la vlep-8h; une valeur biologique de référence de 200µg.g <sup>-1</sup> de créatinine pour le suivi du 5cxx-MEPP dans les urines	Oui repro (en validation ces)	oui en cours	DJT = 0,05 mg/kg pc/j (EFSA, 2005)	Données en cours de validation	Données en cours de validation	2014	Non	RAR: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/dehpreport042.pdf">http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/dehpreport042.pdf</a>

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Diisodecyl phtalate (DIDP)	26761-40-0 68515-49-1	1/plastifiant du PVC : dans le bâtiment (profilés, revêtements, colles...) dans le textile (cuir synthétique, bâches...) dans l'industrie automobile (anti rouille, enduits étanchéité) dans l'industrie électronique (câbles et fils) 2/ dans les peintures, laques, encres et mastics, 3/ dans les cosmétiques 4/produits phytosanitaires 5/biocides 6/nettoyant ménager	Oui	Oui (en cours)	Non	Non	DJT (Somme DIDP/DI NP)= 0,15 mg/kg pc/j (EFSA, 2005)	Données en cours de validation	Données en cours de validation	NR <sup>13</sup>	Non	<a href="http://esis.ir.c.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/didpreport_041.pdf">http://esis.ir.c.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/didpreport_041.pdf</a>

<sup>13</sup> NR : Non recherché

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Di-n-butyl phtalate (DBP)	84-74-2	plastifiant pour le PVC, polymère d'acétate de vinyle, cellulose et le caoutchouc nitrile (NBR), utilisé dans les matières plastiques (meubles d'intérieur, présent dans des semelles de chaussures, enduit de décoration pour béton); résine époxy; peintures; vernis; encres; mastics et agents d'étanchéité; colles et adhésifs; agents-antimousse et lubrifiant pour industrie textile; plastifiant pour les filtres de cigarettes, solvant pour colorants; utilisé dans le mélange d'arômes, dans les matériaux inhibiteurs de corrosion; systèmes catalytiques de	Oui	oui finalisé pour valeur atmosphérique; va faire l'objet d'une consultation; vlep-8h de 0,7 mg.m <sup>-3</sup> ; ne pas dépasser 5 fois la valeur de la vlep-8h sur 15 min; validation valeur biologique en décembre)	oui VTR repro	Non	DJT= 0,01 mg/kg pc/j (EFSA, 2005)	Données en cours de validation	Données en cours de validation	2014	Oui	RAR: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/di-butylphthalate-report003.pdf">http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/di-butylphthalate-report003.pdf</a>

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
		polypropylène										
diisononyl phtalate = 1,2-Benzenedi carboxylic acid,diison onyl ester (DINP)	28553-12-0 68515-48-0	1/ plastifiant du PVC : films, câbles et fils, revêtement mural et sol, tuyaux, joints, automobile, articles gonflables de plage... 2/ peintures, encres, vernis, colles, mastics et adhésifs 3/ industrie du cuir 4/ colorants 5/ agents de collage	Oui <sup>14</sup> (Retrouvé dans 1 jouet destiné au moins de 3 ans)	Non	Non	Non	DJT (Somme DIDP/DI NP)= 0,15 mg/kg pc/j (EFSA, 2005)	Données en cours de validation	Données en cours de validation	NR	Non	<a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/dinpreport_046.pdf">http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/dinpreport_046.pdf</a>
Di-n-pentyl phtalate (DnPP)	131-18-0	1) plastifiant pour l'acétate de cellulose; 2) industrie agroalimentaire 3) additif dans la poudre noire	Oui	non	non	non	non	Non	Non	NR	Non	

<sup>14</sup> La mention Oui se rapporte aux composés recherchés (avec une indication sur le nombre de jouets concernés lorsque le composé a été retrouvé).

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Mono-n-butylphtalate	131-70-4	Métabolite du BBP et DBP donc il peut se retrouver comme impureté dans les articles et mélanges fabriqués à partir de BBP ou DBP. Se référer aux usages de ces 2 substances;	Oui mais problème analytique	Non	Non	Non	Non	Non	Non	NR	Non	
Dipropyl phtalate	131-16-8	1) Plastifiant du PVC, des esters ou éthers de cellulose 2) Pesticide	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	NR	Non	

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
Diisobutyl phtalate (DIBP)	84-69-5	1) Plastifiant du PVC, de polyuréthanes, de nitrocellulose ou éthers de cellulose, de colles 2) Composant de polyacétates et de polyacrylates 3) Pesticide, biocide (désinfectant) 4) Encres d'impression destinées aux papiers et emballages alimentaires, papier et carton 5) Produits textiles, parfums, produits de décoration, soufflets, objets d'ameublements, peintures, vernis, cires, revêtements antidérapants	Oui	Non	Non	Non	Non	Données en cours de validation	Données en cours de validation	2014	Non	

Substance	N° CAS	UTILISATIONS (produits de consommation) <sup>9</sup>		Travaux ANSES <sup>52</sup>							Autres travaux UE (SCOEL, EURAR, OCDE...)	
		Etudes de filières et Bibliographie	Jouets CRD ANSES / DGCRRF <sup>10</sup>	VLEP	VTR	VGAI	DJA /DJT	EAT2 <sup>11</sup>	EAT infantile (2014)	LHN <sup>12</sup>	SCOEL	EURAR/ OCDE
di-n-hexyl phtalate	84-75-3	1) Plastifiant du PVC, du polyacétate de vinyle, des esters ou éthers de cellulose, de polyuréthanes 2) Constituant du caoutchouc 3) Matériel scolaire et du bureau, produit d'entretien professionnel, gants en vinyle	Oui	Non	non	non	Non	Non	Non	2014	non	
Di-propyl-heptyl phtalate (DPHP)	53306-54-0	1/ Construction et bâtiment (toitures, revêtements sols, colles, mastics...) 2/ Peintures, vernis 3/ Tuyaux d'arrosage 4/Câblage 5/ Industrie automobile	NR	Non	Non	Non	Non	Non	Non	NR	Non	<a href="http://webnet.oecd.org/Hpv/UI/handler.axd?id=3744a3ff-ef6d-4a04-ba90-f311d99e62d0">http://webnet.oecd.org/Hpv/UI/handler.axd?id=3744a3ff-ef6d-4a04-ba90-f311d99e62d0</a>

**Tableau 23: Tableau récapitulatif des utilisations recensées, des valeurs toxicologiques de référence françaises ou européennes et des travaux menés par l'ANSES (ex. EAT2, EATi, LHN, CRD jouet) ou des travaux menés par d'autres organismes européens notamment**

### 3 Discussion – Perspectives

Au vu des éléments rassemblés dans ce rapport intermédiaire, certaines recommandations peuvent d'ores et déjà être émises, notamment en termes d'acquisition de connaissances en vue de l'évaluation de risques pour la santé humaine.

- Les phtalates constituent une famille de composés présentant des propriétés physico-chimiques différentes.

Les phtalates sont utilisés dans la fabrication de certains produits de consommation, notamment dans les produits utilisant des matières plastiques comme le PVC. Un intérêt croissant pour les phtalates à longue chaîne (supérieure à 7 atomes de carbone) peut être observé. En effet, des données récentes montrent une diminution importante de l'usage des phtalates à chaîne courte, pour lesquels la réglementation a conduit à des restrictions d'usage au niveau européen dans les produits au cours des dernières années. Les phtalates à chaîne longue, encore peu soumis à des restrictions induites par la réglementation, semblent ainsi constituer à ce jour une alternative aux composés à chaîne courte.

En France, l'étude de filières a montré :

- pour les phtalates à chaîne courte : aucun usage spécifique n'a été identifié pour le Mono-n-butyl phtalate (MnBP), dipropylphtalate (DPP) di-n-hexylphtalate (DnHP), di-n-pentylphtalate (DnPP). A noter que le Mono-n-butyl phtalate (MnBP) est un métabolite biologique du DBP et du BBP, ce qui explique qu'aucun usage n'a été identifié pour ce composé lors de l'étude de filières. Concernant le Di-(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP), le dibutylphtalate (DBP), di-isobutylphtalate (DIBP) et le butylbenzylphtalate (BBP) : ces substances sont majoritairement utilisées, d'après les réponses des industriels à l'enquête de filières, en tant que plastifiants, qui par la suite sont mis en œuvre dans différents articles en caoutchouc, des colles, des aménagements intérieurs (revêtement de sol et de mur, câbles, rideaux de douches, tissus enduits..) des poches plastiques, des couvertures d'agendas ...
- pour les phtalates à chaîne longue : plusieurs usages ont été identifiés pour le diisononylphtalate (DINP), le di-isodecylphtalate (DIDP) et le di-propylhelptylphtalate (DPHP). Ils sont notamment utilisés dans le caoutchouc, et dans de nombreux autres secteurs d'activités et usages (colles, mastics etc.).

Il conviendrait de confirmer cette tendance par une étude de filières mise à jour et portant plus spécifiquement sur les composés pour lesquels peu d'informations sont disponibles.

A noter qu'il est difficile d'obtenir des informations spécifiques sur les usages des phtalates d'autant plus que plusieurs phtalates peuvent être utilisés dans un même produit.

- **En termes d'exposition**, les données déjà disponibles ou en cours d'acquisition permettront, pour certains composés de la famille des phtalates, de savoir s'ils sont présents ou non dans les aliments ainsi que dans les EDCH. **Les résultats des études en cours permettront de mieux quantifier l'exposition d'origine alimentaire dont l'eau de consommation.** Cependant, un certain nombre de phtalates de nouvelle génération n'ont pas fait l'objet de ce type d'étude. L'unité d'évaluation des risques liés à l'eau et le laboratoire d'hydrologie de Nancy mènent des travaux afin de caractériser les teneurs en phtalates dans les eaux

distribuées et les eaux embouteillées au niveau national. Ces travaux feront l'objet d'une validation par le CES Eaux au cours du premier trimestre 2014.

Pour les médias air et poussières au sol, il existe des données françaises dans les logements et les écoles pour le BBP, le DBP, le DEHP, le DiBP et le DiNP. Le di-éthylphtalate (DEP), le di-méthylphtalate (DMP) et le di-méthyléthylphtalate (DMEP) (non ciblés dans la saisine) ont également été mesurés dans ces études. D'autres études en cours permettront de disposer, d'ici 2015-2016, de données d'exposition à ces phtalates à l'échelle du parc des résidences principales d'une part, et du parc des écoles maternelles et élémentaires d'autre part (France métropolitaine dans les deux cas). Par ailleurs, peu de données de contamination dans l'air extérieur ont été identifiées dans la littérature. En France, deux études (de la même équipe) présentant des résultats de mesure pour le DBP, le BBP et le DEHP à Paris sont disponibles.

Pour les phtalates n'ayant pas fait l'objet de mesures dans ces milieux en France :

- Compte tenu du peu d'informations obtenues lors de l'enquête de filières pour le DnPP, le DnHP, le DPP, et le DPHP, il conviendrait de confirmer l'utilisation de ces substances en France, afin d'évaluer le besoin d'acquérir des données d'exposition. Cette recommandation s'applique également aux phtalates n'ayant pas fait l'objet d'une étude de filières (DiUP, DCHP, DiOP et DTDP).
- Concernant le DiDP, des mesures dans l'air et les poussières en France peuvent d'ores et déjà être recommandées au regard des résultats de l'enquête de filières.
- **Dans l'attente de disposer de mesures françaises**, il pourrait être envisagé d'évaluer la qualité des études disponibles dans les autres pays et la possibilité d'extrapoler leurs résultats à la situation française, en vue de leur utilisation pour de futurs travaux.

Au-delà des substances évaluées dans le cadre de ces travaux, il apparaît nécessaire d'acquérir des connaissances plus larges sur l'exposition de la famille phtalates en général. Le développement analytique de méthodes multi-résidus dans l'air et les poussières est à privilégier.

- Certains de ces composés pouvant générer des métabolites communs, le suivi de ces composés à travers les études de biomonitoring peut s'avérer complexe.
- L'ensemble des données d'exposition devrait **permettre d'identifier les populations à risque**, par exemple les individus avec des comportements, des habitudes alimentaires ou un travail à risque.
- **En termes d'imprégnation de la population française**, si le volume de données disponibles paraît relativement important pour le DEHP, DBP etc, il est proposé **une meilleure caractérisation de cette classe de substances dans toute sa diversité, depuis les formulations techniques jusqu'aux produits de dégradation de ceux-ci**, afin d'appréhender cette famille de contaminants dans toute sa complexité.
- **En termes de toxicité**, comparativement aux composés à chaînes courtes (<C8), les substances à longues chaînes sont généralement considérées moins toxiques alors que peu d'études documentent leurs effets sur l'environnement et sur l'Homme. Les données sont encore largement insuffisantes dans ce domaine. **Il conviendrait de suivre les publications à venir concernant la toxicité de ces composés.**
- **Concernant les études expérimentales**, les études récentes relatives aux effets des phtalates sur l'appareil reproducteur mâle soulèvent certaines questions :

- Alors que les valeurs toxicologiques de référence des phtalates sont souvent fondées sur l'effet anti-androgénique de ces produits chez le fœtus de rat mâle, un nombre croissant de données récentes montre, de façon convergente, que l'activité androgénique du testicule fœtal n'est pas affectée par les phtalates chez l'homme. Cela interroge sur la pertinence de l'extrapolation à l'Homme des données expérimentales obtenues chez le rat.
- Si la réponse des cellules de Leydig aux phtalates, est hautement variable d'une espèce à l'autre, en revanche la plupart des études convergent pour montrer un effet délétère de ces produits sur le compartiment séminifère chez le fœtus. L'induction par les phtalates de l'apoptose des gonocytes a été observée chez l'Homme, le rat et la souris. La formation de gonocytes multinucléés en fin de vie fœtale chez le rat et la souris a également été retrouvée dans l'espèce humaine à une période de développement comparable (2<sup>e</sup> semestre de grossesse). La diminution de l'expression de l'AMH en réponse aux phtalates est également un end-point commun au rat et à l'espèce humaine. Cependant, les études de l'altération du compartiment séminifère du testicule fœtal dans l'espèce humaine sont encore très peu nombreuses et il reste difficile de standardiser les endpoints séminifères. Enfin, puisque les cellules de Sertoli sont très probablement la cible primaire des phtalates dans le testicule fœtal, il conviendrait d'établir une liste de gènes dont l'expression est systématiquement modifiée chez le rat, la souris et l'Homme.
- La revue des études *in vivo* sur l'impact possible des phtalates sur l'obésité et le métabolisme suggèrent qu'une revue de la littérature exhaustive devra être réalisée pour préciser le potentiel obésogène des phtalates mais également l'impact sur la survenue d'autres troubles métaboliques. Enfin, les études de Hao et de Skinner laissent à penser qu'il pourrait y avoir des effets à distance à l'âge adulte après une exposition néonatale, il s'agit de l'effet DOHaD (Developmental origins of human adult diseases), et même après plusieurs générations signifiant une modification transgénérationnelle de l'épigénôme. Certainement, ces pistes doivent être explorées pour confirmer ou infirmer ces résultats originaux.
- Etant donné l'exposition ubiquitaire à ces composés, il conviendrait de réfléchir à la prise en compte des effets liés à une exposition combinée à plusieurs de ces substances.

## 4 Bibliographie

- Abb M, Heinrich T, Sorkau E, Lorenz W (2009) Phthalates in house dust. *Environment International* 35, 965-970.
- Adibi JJ, Perera FP, Jedrychowski W, Camann DE, Barr D, Jacek R, Whyatt RM (2003) Prenatal exposures to Phthalates among women in New York and Krakow, Poland. *Environmental Health Perspectives* 111, 1719-1722.
- Adibi JJ, Whyatt RM, Williams PL, Calafat AM, Camann D, Herrick R, Nelson H, Bhat HK, Perera FP, Silva MJ, Hauser R (2008) Characterization of phthalate exposure among pregnant women assessed by repeat air and urine samples. *Environmental Health Perspectives* 116, 467-473.
- Alliot F, Moreau-Guigon E, Bourges C, Desportes A, Teil MJ, Blanchard M, Chevreuil M (2014) A multi-residue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmospheric Environment* 92, 1-8.
- Bamai YA, Araki A, Kawai T, Tsuboi T, Saito I, Yoshioka E, Kanazawa A, Tajima S, Shi S, Tamakoshi A, Kishi R (2014) Associations of phthalate concentrations in floor dust and multi-surface dust with the interior materials in Japanese dwellings. *Science of the Total Environment* 147-157.
- Bamai YA, Shibata E, Saito I, Araki A, Kanazawa A, Morimoto K, Nakayama K, Tanaka M, Takigawa T, Yoshimura T, Chikara H, Saijo Y, Kishi R (2014) Exposure to house dust phthalates in relation to asthma and allergies in both children and adults. *Science of the Total Environment* 485-486, 153-163.
- Becker K, Seiwert M, Angerer J, Heger W, Koch HM, Nagorka R, Robkamp E, Schlüter C, Seifert B, Ullrich D (2004) DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207, 409-417.
- Becker K, Ullrich D, Conrad A, Nagorka R, Seiwert M, Schulz C, Dijkgraaf R, Ball M, Wittassek M, Angerer J, Kolossa-Gehring M (2007) German environmental survey: Exposure from indoor air and indoor dust. *Pollution Atmospheric* 147-149.
- Beko G, Weschler CJ, Langer S, Callesen M, Toftum J (2013) Children's Phthalate Intakes and Resultant Cumulative Exposures Estimated from Urine Compared with Estimates from Dust Ingestion, Inhalation and Dermal Absorption in Their Homes and Daycare Centers. *PlosOne* 8, 1-18.
- Bergh C, Torgrip R, Ostman C (2010) Simultaneous selective detection of organophosphate and phthalate esters using gas chromatography with positive ion chemical ionization tandem mass spectrometry and its application to indoor air and dust. *Rapid Commun Mass Spectrom* 24, 2859-2867.
- Bergh C, Torgrip R, Emenius G, Ostman C (2011a) Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi location indoor study. *Indoor Air* 21, 67-76.
- Bergh C, Magnus Aberg K, Svartengren M, Emenius G, Ostman C (2011b) Organophosphate and phthalate esters in indoor air: A comparison between multi-storey buildings with high and low prevalence of sick building symptoms. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2001-2009.
- Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B (2014) Semicolatile organic compounds in indoor air and settled dust in 30 french dwellings. *Environmental Science and Technology* 48, 3959-3969.
- Blanchard O, Mercier F, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B, Glorennec P (2013) Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air*, In Press.
- Blanchard M, Teil MJ, Dargnat C, Alliot F, Chevreuil M (2013) Assessment of Adult Human Exposure to Phthalate Esters in the Urban Centre of Paris (France). *Bull Environ Contam Toxicol* 90, 91-96.
- Bornehag CG, Lundgren B, Weschler CJ, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J (2005) Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environmental Health Perspectives* 113, 1399-1404.
- Butte W, Heinzow B (2002) Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 175, 1-46.

- Butte W, Hoffmann W, Hostrup O, Schmidt A, Walker G (2001) Endocrine disrupting chemicals in house dust: Results of a representative monitoring. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 61, 19-23.
- Dallongeville A, Zmirou-Navier D, Le Bot B, Le Cann P, Chevrier C, Costet N, Deguen S, Annesi-Maesano I, Blanchard O (2014) The astm'child project: study of indoor exposure to chemical and biological air contaminants known or suspected to affect respiratory health. In 'Indoor air 2014. The 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate'.
- Dargnat C (2008) Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de doctorat. Spécialité : Géosciences et ressources naturelles. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie.
- Dodson, RE, Camann DE, Morello-Frosch R, Brody JG, Rudel RA (2014) Semivolatile organic compounds in homes: strategies for efficient and systematic exposure measurement based on empirical and theoretical factors. *Environmental Science and Technology* 49, 113-122.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rüden H (2004) Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14, 188-195.
- Fromme H, Lahrz T, Kraft M, Fembacher L, Dietrich S, Sievering S, Burghardt R, Schuster R, Bolte G, Völkel W (2013) Phthalates in German daycare centers: Occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3). *Environment International* 61, 64-72.
- Glorennec P, Mercier F, Blanchard O, Bonvallot N, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B (2011) Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. Indoor Air Conference, Austin, TX, USA
- Greenpeace (2003) Consommation toxique. Les substances dangereuses dans les poussières du logement : des indicateurs de l'exposition chimique dans l'environnement domestique.
- Guo Y, Kannan K (2011) Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States. *Environmental Science and Technology* 45, 3788-3794.
- Hwang HM, Park EK, Young TM, Hammock BD (2008) Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. *Science of the Total Environment* 404, 26-35.
- Kanazawa A, Saito I, Araki A, Takeda M, Ma M, Saijo Y, Kishi R (2010) Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air* 20, 72-84.
- Kubwao C, Rasmussen PE, Fan X, Kosarac I, Wu F, Zidek A, Kuchta SL (2013) Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques. *Indoor air* 23, 506-514.
- Langer S, Weschler CJ, Fischer A, Bekö G, Toftum J, Clausen G (2010) Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmospheric Environment* 44, 2294-2301.
- Nagorka R, Scheller C, Ullrich D (2005) Plasticizer in house dust. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 65, 99-105.
- OQAI (2013) Bulletin n°5, Qualité de l'air intérieur dans les écoles : résultats, avancées et perspectives. [http://www.oqai.fr/userdata/documents/431\\_Bulletin\\_OQAI5\\_Ecoles.pdf](http://www.oqai.fr/userdata/documents/431_Bulletin_OQAI5_Ecoles.pdf)
- Orecchio S, Indelicato R, Barreca S (2013) The distribution of phthalate esters in indoor dust of Palermo (Italy). *Environ. Geochem. health* 1-12.
- Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y (2001) Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD. *Environmental Science and Technology* 35, 3099-3102.
- Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y (2004) Exposure to phthalate esters from indoor environment. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14, 524-528.
- Raffy, G. Mercier, F. Chauvin, D. Glorennec, P. Blanchard, O. Bonvallot, N. Le Bot, B. Dassonville, C. Mandin, C. Derbez, M. (2011) Détermination de la contamination de l'air et des poussières des écoles par les composés organiques semi-volatils, Rapport final n° ESE-SB / 2011-067, 46 pages.
- Rakkestad KE, Dye CJ, Yttri KE, Holme JA, Hongslo JK, Schwarze PE, Becher R (2007) Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1419-1425.

- Rudel RA, Brody JG, Spengler JD, Vallarino J, Geno PW, Sun G, Yau A (2001) Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. *Journal of the Air and Waste Management Association* 51, 499-513.
- Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG (2003) Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science and Technology* 37, 4543-4553.
- Rudel RA, Dodson RE, Perovich LJ, Morello - Frosch R, Camann DE, Zuniga MM, Yau AY, Just AC, Brody JG (2010) Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two northern california communities. *Environmental Science and Technology* 44, 6583-6590.
- Salapavidou M, Samara C, Voutsas D (2011) Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 45, 3720-3729.
- Shin H-M, McKone TE, Nishioka MG, Fallin MD, Croen LA, Hertz-Peciotto I, Newschaffer CJ, Bennett DH (2013) Determining source strength of semivolatile organic compounds using measured concentrations in indoor dust. *Indoor air (In press)*.
- Takeuchi S, Kojima H, Saito I, Jin K, Kobayashi S, Tanaka-Kagawa T, Jinno H (2014) Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. *Science of the Total Environment In press*.
- Teil MJ, Blanchard M, Chevreuil M (2006) Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of the Total Environment* 354, 212-223.
- Wilson NK, Chuang JC, Lyu C (2001) Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 11, 449-458.
- Wilson NK, Chuang JC, Lyu C, Menton R, Morgan MK (2003) Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 13, 187-202.

---

# ANNEXES

---

## Annexe 1: Concentrations des différents phtalates dans les poussières déposées dans les environnements intérieurs

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Butte <i>et al.</i> , 2001 ; Butte <i>et al.</i> , 2002	Allemagne Logements	1998-1999	286	P95 = 320	P95 = 240	P95 = 2600	-	-	-	P95 = 130	-	-	-	-	-	-	-
Rudel <i>et al.</i> , 2001	USA Logements	NR	6 <sup>15</sup>	Moy = 117	Moy = 27,4	Moy = 315	-	-	-	Moy = 132	Moy = 314	-	Moy = 186	-	-	-	-
Wilson <i>et al.</i> , 2001	USA Crèches	1997	10	Moy = 67,7	Moy = 18,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Becker 2002, d'après Becker <i>et al.</i> , 2004	Allemagne Logements	NR	199	-	-	Med = 416	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mattulat 2002, d'après Fromme <i>et al.</i> , 2004	NR Logements	NR	600	Moy = 84	Moy = 98	Moy = 1 198	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>15</sup> Il s'agit d'une étude pilote. Les phtalates ont été mesurés dans différents environnements intérieurs (bureaux (1), logements (5)). Les résultats rapportés englobent tous ces environnements (et non les logements uniquement).

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Kersten et Reich, 20003, d'après Abb et al., 2009	Allemagne Logements	NR	65	Med = 19	Med = 47	Med = 600	Med = 31	Med = 72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wilson et al., 2003	USA Logements et crèches	1997	Logements : 9	Moy = 5,9	Moy = 1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Crèches : 2	Moy = 3,7	Moy = 1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rudel et al., 2003	USA Logements	1999-2001	89	Moy = 124	Moy = 27,3	Moy = 506	-	-	Toutes les mesures sont < MDL	Moy = 2,9	Moy = 2,6	Toutes les mesures sont < MDL	Moy = 3,0	-	-	-	-
Greenpeace, 2003	Allemagne, Espagne, France, Italie, Slovaquie, UK (résultats en UK d'une étude précédente) Logements	2001	Allemagne : 5	Med = 82,2	Med = 44,1	Med = 996	Med < LD	Med = 113	-	Med = 36,5	-	-	-	-	-	-	-
			Espagne : 22	Med = 4,5	Med = 79,4	Med = 317,2	Med < LD	Med < LD	-	Med = 148,9	-	-	-	-	-	-	-
			France : 31	Med = 2,8	Med = 55,3	Med = 504,6	Med < LD	Med = 115,3	-	Med = 118,8	-	-	-	-	-	-	-
			Italie : 5	Med = 23,6	Med = 428	Med = 434,3	Med < LD	Med < LD	-	Med = 180,1	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réali- sation des mesu- res	Nombr e de mesur es	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
			Slovaquie : 2 <sup>16</sup>	Min = 3,8 Max = 5,4	Min = 600 ; Max = 1029	Min = 1290 Max = 2124	Min < LD Max < LD	Min = 146 Max = 173	-	Min = 137 Max = 149	-	-	-	-	-	-	-
			UK : 29	Med = 24,5	Med = 52,8	Med = 1954	Med < LD	Med < LD	-	Med = 43,2	-	-	-	-	-	-	-
Fromme <i>et al.</i> , 2004	Allemagne Logements	2000- 2001	30	Moy = 86,1 Med = 29,7	Moy = 55,6 Med = 47	Moy = 775,5 Med = 703,4	-	-	-	Med = 37,5	-	-	-	-	-	-	< LD
Becker <i>et al.</i> , 2004	Allemagne Logements	2001- 2002	252	-	-	Med = 515	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nagorka <i>et al.</i> , 2005 (d'après Becker <i>et al.</i> , 2007)	Allemagne Logements	2001- 2002	278	Med = 13	Med = 29	Med = 480	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>16</sup> Deux échantillons seulement, médiane non calculée

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesu res	Nomb re de mesur es	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Borneha g <i>et al.</i> , 2005	Suède Logements	2001- 2002	346	Moy = 319 Med = 135	Moy = 226 Med = 150	Moy = 1310 Med = 770	-	Moy = 639 Med = 41	-	Moy =97 Med = 45	-	-	-	-	-	-	-
Kolarik <i>et al.</i> , 2008,	Bulgarie Logements	2004- 2005	177	Moy = 320	Moy = 7860	Moy = 960	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Moy = 250
Hwang <i>et al.</i> , 2008	USA Logements	2004	11	Min = 50 Max = 1 290	-	Moy = 645 Med = 386	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butte <i>et al.</i> , 2008, d'après Ab <i>et al.</i> , 2009	Allemagne Logements	NR	29	Med = 28	Med = 51	Med = 970	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abb <i>et al.</i> , 2009	Allemagne Logements	NR	30	Med = 15,2	Med = 87,4	Med = 604	Med = 33,6	Med = 129	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesu res	Nombr e de mesur es	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Kanazawa <i>et al.</i> , 2010	Japon Logements	2006- 2007	41	Au sol : Med = 4,2  Autres surface s : Med = 2,4	Au sol : Med = 19,8  Autres surface s : Med = 22,3	Au sol : Med = 880  Autres surface s : Med = 1 200	-	Au sol : Med = 126  Autre s surf aces : Med =116	-	Au sol : Med = 2,9  Autres surface s : Med = 2,4	-	-	-	-	-	-	-
Langer <i>et al.</i> , 2010	Danemark Logements et crèches	2008	Logem ents : 500	Moy = 4,2 Med = 3,7	Moy = 8,1 Med = 15	Moy = 220 Med = 210	-	-	-	Moy = 16,6 Med = 27	-	-	-	-	-	-	-
			Crèche s : 151	Moy = 16,4 Med = 17	Moy = 30 Med = 38	Moy = 540 Med = 500	-	-	-	Moy = 18,1 Med = 23	-	-	-	-	-	-	-
Bergh <i>et al.</i> , 2011a	Suède Logements, crèches, bureaux	NR	Logem ents 10	Moy = 31 Med = 17	Moy = 130 Med = 130	Moy = 980 Med = 680	-	-	-	Moy = 6 Med = 4	-	-	-	-	-	-	-
			Crèche s 11	Moy = 47 Med = 31	Moy = 190 Med = 150	Moy = 2000 Med = 1600	-	-	-	Moy = 9,1 Med = 2,6	-	-	-	-	-	-	-
			Bureau x 10	Moy = 19 Med = 9,0	Moy = 150 Med = 99	Moy = 1500 Med = 1100	-	-	-	Moy = 43 Med = 37	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Guo et Kannan, 2011	Chine, USA Logements	2007-2008 (USA)	USA = 33	Med = 21,1	Med = 13,1	Med = 304	-	-	-	Med = 3,8	Med = 0,6	-	Med < LD	-	-	-	Med = 0,2
		2010 (Chine et USA)	Chine = 75	Med = 0,2	Med = 20,1	Med = 228	-	-	-	Med = 17,2	Med < LD	-	Med < LD	-	-	-	Med = 0,4
Beko <i>et al.</i> , 2013	Danemark Logements et crèches	2008	497	Med = 3,7	Med = 15	Med = 0,2	-	-	-	Med = 0,3	-	-	-	-	-	-	-
Kubwabo <i>et al.</i> , 2013	Canada Logements	NR	38 échantillons issus de la récupération des sacs des participants	Med = 34,5	Med = 17,4	Med = 292	Med = 128	Med = 91	-	Med = 4,8	Med = 0,3	-	Med = 0,2	Med = 4	Med = 14	Med = 4,0	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
			38 échantillons prélevés par aspiration dédiée	Med = 49,6	Med = 44,1	med = 347	Med = 46	Med = 105	-	Med = 9,4	Med = 0,4	-	Med = 0,2	Med = 2,5	Med = 10,2	Med = 2,5	-
			126 échantillons prélevés dans le cadre d'une autre étude	Med = 42,3	med = 5,2	Med = 462	Med = 111	Med = 112	-	Med = 5,2	Med = 0,5	-	Med = 0,2	Med = 3,9	Med = 18,9	Med = 3,9	-
Orecchio <i>et al.</i> , 2013	Italie Logements	2013	13	Moy = 99	Moy = 799	Moy = 304	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Moy = 41
Bamai <i>et al.</i> , 2013	Japon Logements	2009-2010	128	Au sol : Med = 2 Autres surfaces : Med = 3,9	Au sol : Med = 16,6 Autres surfaces : Med = 34	Au sol : Med = 1 110 Autres surfaces : Med = 2 290	-	Au sol : Med = 139 Autres surfaces :	-	Au sol : Med = 3,1 Autres surfaces : Med = 2,5	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalis ation des mesu res	Nombr e de mesur es	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
								Med = 203									
Fromme <i>et al.</i> , 2013	Allemagne Crèches	2011- 2012	63	Med = 6 Moy = 21	Med = 21 Moy = 30	Med = 888 Moy = 1 973	Med = 34 Moy = 60	Med = 302 Moy = 745	-	Med = 20 Moy = 39	-	Min < LD Max = 0,7	Med = 0,3 Moy = 5,4	-	-	-	-
Shin <i>et al.</i> , 2013	USA Logements	2009- 2012	30	Med = 14,9 Moy = 24,1	Med = 8,1 Moy = 10,1	Med = 144 Moy = 154	-	Med = 110 Moy = 170	-	Med = 4,6 Moy = 6,3	-	-	-	-	-	-	-
Bamai <i>et al.</i> , 2014	Japon Logements	2006	156	Au sol : Med = 1,9 Autres surface s : Med = 1,7	Au sol : Med = 19,3 Autres surface s : Med = 20,6	Au sol : Med = 759 Autres surface s : Med = 854	-	Au sol : Med = 95 Autre s surfacs : Med = 92,3	-	Au sol : Med = 2,4 Autres surface s : Med = 1,9	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays, Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	BBP	DBP	DEHP	DiDP	DiNP	DPP	DiBP	DnHP	DnPP	DCHP	DiUP	DHPP	DUP	DnOP
				concentration ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Moyenne et médiane, ou à défaut, concentration renseignée dans l'étude)													
Dodson et al., 2014	USA Logements	2006	49	Med = 19	Med = 11	Med = 140	-	-	< MRL	Med = 4,4	Med = 0,66	< MRL	< MRL	-	-	-	Med = 1,6

## Annexe 2 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air intérieur

Etude	Pays Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	Résultats des mesures (médiane et moyenne ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s)) $\text{ng.m}^{-3}$													
				BBP	DEHP	DBP	DiBP	DiNP	DPP	DnHP	DCHP	DnPP	DiDP	DnOP			
Otake et al., 2001	Japon Logements	NR	6	min < LD max = 100	min = 40 max = 230	min = 210 max = 600	-	-	-	-	Min < LD Max = 170	-	-	-	-	-	-
Rudel et al., 2001	USA Logements	NR	7 <sup>17</sup>	Moy = 72	Moy = 61	Moy = 251	Moy = 49	-	Moy = 5,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Wilson et al., 2001	USA Crèches	1997	10	Moy = 100	Moy = 239	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>17</sup> Il s'agit d'une étude pilote. Les phtalates ont été mesurés dans différents environnements intérieurs (caravanes (2), bureaux (2), logement (1), industrie (1), prélèvements individuel (1)). Les résultats rapportés englobent tous ces environnements (et non les logements uniquement).

Etude	Pays Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	Résultats des mesures (médiane et moyenne ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s)) ng.m <sup>-3</sup>										
				BBP	DEHP	DBP	DiBP	DiNP	DPP	DnHP	DCHP	DnPP	DiDP	DnOP
Rudel <i>et al.</i> , 2003	USA Logements	1999-2001	90	Med < MRL Moy = 29	Med = 77 Moy = 80	Med = 220 Moy = 204	Med = 61 Moy = 62	-	Med < MRL Moy = 0,5	-	Med < MRL Moy = 0,4	Med < MRL Moy < MRL	-	-
Adibi <i>et al.</i> , 2003 <sup>18</sup>	USA, Pologne Logements	2000-2001	USA = 30,	Med = 40 Moy = 100	Med = 220 Moy = 220	Med = 400 Moy = 580	Med = 370 Moy = 420	-	-	-	-	-	-	-
			Pologne = 30	Med = 20 Moy = 40	Med = 370 Moy = 430	Med = 2300 Moy = 2900	Med = 810 Moy = 1000	-	-	-	-	-	-	-
Wilson <i>et al.</i> , 2003	USA Logements et crèches	1997	Logements : 9	Moy = 143	-	Moy = 288	-	-	-	-	-	-	-	-
			Crèches : 2	Moy = 144	-	Moy = 488	-	-	-	-	-	-	-	-
Fromme <i>et al.</i> , 2004	Allemagne Logements, crèches	2000-2001	Logements : 59	Med = 18 Moy = 37	Med = 156 Moy = 191	Med = 1083 Moy = 1218	Med = 459 Moy = 697	-	-	-	-	-	-	< LD
			Crèches : 74	Moy et med < LD	Moy = 599 Med = 458	Moy = 2395 Med = 1188	Moy = 610 Med = 505	-	-	-	-	-	-	< LD
Otake <i>et al.</i> , 2004	Japon Logements	2000	27	Med = 10 Moy = 20	Med = 110 Moy =	Med = 390 Moy = 750	-	-	-	-	Med = 70 Moy = 120	-	-	-

<sup>18</sup> Il s'agit de prélèvements individuels. Les concentrations mesurées sont représentatives d'une exposition sur 48h dans les environnements fréquentés (intérieurs et extérieurs).

Etude	Pays Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	Résultats des mesures (médiane et moyenne ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s)) ng.m <sup>-3</sup>										
				BBP	DEHP	DBP	DiBP	DiNP	DPP	DnHP	DCHP	DnPP	DiDP	DnOP
					320									
Rakkestad <i>et al.</i> , 2007 <sup>19</sup>	Norvège Logements	2003	2	PM <sub>10</sub> : [4-7] PM <sub>2,5</sub> : [11]	PM <sub>10</sub> : [9-18] PM <sub>2,5</sub> : [7-10]	PM <sub>10</sub> : [74-85] PM <sub>2,5</sub> : [81-88]	-	-	-	-	PM <sub>10</sub> : [9-18] PM <sub>2,5</sub> : [0,7-2,1]	-	-	-
Adibi <i>et al.</i> , 2008	USA Logements	2006	32	Moy = 30	Moy = 90	Moy = 380	Moy = 450	-	-	-	-	-	-	-
Rudel <i>et al.</i> , 2009	USA Logements	2006	50	Med = 6,8	Med = 68	Med = 140	Med = 130	-	Med < MRL	Med < MRL	Med < MRL	Med < MRL	-	Med < MRL
Kanazawa <i>et al.</i> , 2010	Japon Logements	2006-2007	40	Med < MDL	Med = 147	Med = 200	Med = 75	Med < MDL	-	-	-	-	-	-
Bergh <i>et al.</i> , 2010	Suède Logements	NR	16	Moy = 24 Med = 11	Moy = 370 Med = 380	Moy = 230 Med = 140	Moy = 200 Med = 180	-	-	-	-	-	-	-
Bergh <i>et al.</i> , 2011a	Suède Logements, crèches, bureaux	NR	Logements : 10	Moy = 28 Med = 21	Moy = 210 Med = 200	Moy = 930 Med = 850	Moy = 296 Med = 266	-	-	-	-	-	-	-
			Crèches : 11	Moy = 19 Med = 21	Moy = 269 Med = 245	Moy = 685 Med = 595	Moy = 290 Med = 205	-	-	-	-	-	-	-
			Bureaux : 10	Moy = 16 Med = 15	Moy = 120 Med =	Moy = 610 Med = 560	Moy = 310 Med = 230	-	-	-	-	-	-	-

Etude	Pays Environnements investigués	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures	Résultats des mesures (médiane et moyenne ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s)) ng.m <sup>-3</sup>										DnOP	
				BBP	DEHP	DBP	DiBP	DiNP	DPP	DnHP	DCHP	DnPP	DiDP		
					99										
Bergh et al., 2011b	Logements	En cours	159	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours	-
Fromme et al., 2013	Allemagne Crèches	2011-2012	63	Min = 5 Max = 215	Med = 194 Moy = 276	Med = 227 Moy = 283	Med = 468 Moy = 516	Med = 102 Moy = 133	-	-	Min = 5 Max = 64	Toutes les mesures sont inférieures à la LD	Med = 25 Moy = 49	-	
Takeuchi et al., 2014	Japon Logements	2012	6	Min < LD Max = 72	Min = 310 Max = 2400	Min = 100 Max = 4000	Min = 23 Max = 220	Min < LD Max = 360	Min < LD Max < LD	Min < LD Max < LD	Min < LD Max = 14	Min < LD Max < LD	Min < LD Max = 190	-	
Alliot et al., 2014	France Logement Bureau Crèche	2011	Logement : 3 Bureau : 3 Crèche : 3	-	Logement : moy = 29 Bureau : moy = 42 Crèche : moy = 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

## Annexe 3 : Concentrations des différents phtalates mesurés dans l'air extérieur

Etude	Pays	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures réalisées	DBP	BBP	DEHP	DPP	DiBP	DnHP	DCHP	DnOP
				Concentrations mesurées (ng.m <sup>-3</sup> ) (Moyenne et médiane ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s))							
Wilson et al., 2001	USA	1997	10	Moy = 112	Moy = 130	-	-	-	-	-	-
Wilson et al., 2003	USA	NR	9	A proximité des logements : Moy = 30,7 A proximité des crèches : Moy = 73,9	A proximité des logements : Moy = 127 A proximité des crèches : Moy = 133	-	-	-	-	-	-
Clark et al., 2003 (d'après Bergé, 2012)	USA	NR	NR	-	-	Min = 5 Max = 132	-	-	-	-	-
Müller et al., 2003 (d'après Bergé, 2012)	Danemark	NR	NR	Min = 1,5 Max = 2480	-	Min = 5,3 Max = 3640	-	-	-	-	-
Teil et al., 2006	France (Paris)	2002-2003	NR	Phase gazeuse : Med = 17,4 Moy = 21,9 Phase particulaire : Med = 1,8 Moy = 1,9	Phase gazeuse : Med = 4,1 Moy = 4,7 Phase particulaire : Med = 0,3 Moy = 0,3	Phase gazeuse : Med = 12,3 Moy = 13,2 Phase particulaire : Med = 5,2 Moy = 5,4	-	-	-	-	Phase gazeuse : Med = 0,2 Moy = 0,4 Phase particulaire : Med = 0,1 Moy = 0,1

Etude	Pays	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures réalisées	DBP	BBP	DEHP	DPP	DiBP	DnHP	DCHP	DnOP
				Concentrations mesurées (ng.m <sup>-3</sup> ) (Moyenne et médiane ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s))							
Xie <i>et al.</i> , 2006	Allemagne (mer du Nord)	NR	3	Phase gazeuse : Moy = 0,53  Phase particulaire : Moy = 0,53	Phase gazeuse : Moy = 0,02  Phase particulaire : Moy = 0,05	Phase gazeuse : Moy = 0,29  Phase particulaire : Moy = 1,0	-	-	-	-	-
Peijnenburg et Strujis, 2006	Pays-Bas			Min = 2,0 Max = 70	-	Min = 0,7 Max = 333	-	-	-	-	-
Xie <i>et al.</i> , 2007	Norvège (mer)			Min = 0,16 Max = 0,43	Min = 0,02 Max = 0,07	Min = 0,08 Max = 0,46	-	-	-	-	-
Rudel <i>et al.</i> , 2009	USA	2006	43	Med < MDL ;	Med < MDL	Med < MDL	Med < MDL (toutes les mesures sont < MDL)	Med = 3,6	Med < MDL	Med < MDL	Med < MDL (toutes les mesures sont < MDL)
Tlili <i>et al.</i> , 2010 d'après Bergé, 2012	France	NR	NR	1,09	0,21	1,66	-	-	-	-	-
Salapsidou <i>et al.</i> , 2011	Grèce	2007	zone urbaine a proximité d'une zone de trafic routier N = 10	Moy = 1,1 Med = 0,99	Moy = 0,56 Med = 0,64	Moy = 21,3 med = 19,4	-	-	-	-	Moy et Med < LD

Etude	Pays	Date de réalisation des mesures	Nombre de mesures réalisées	DBP	BBP	DEHP	DPP	DiBP	DnHP	DCHP	DnOP
				Concentrations mesurées (ng.m <sup>-3</sup> ) (Moyenne et médiane ou, à défaut, autre(s) donnée(s) disponible(s))							
			zone urbaine à proximité d'une zone industrielle N = 10	Moy = 2,0 Med = 1,91	Moy = 0,44 Med = 0,44	Moy = 2,86 Med = 2,8	-	-	-	-	Moy et Med < LD

**Annexe 4 : Avis du CES « Eaux » relatif à la contamination par les phtalates des eaux destinées à la consommation humaine**  
COMITÉ D'EXPERTS SPECIALISÉ « EAUX »

SÉANCE DU 4 MARS 2014

DEMANDE D'AVIS RELATIF A LA CONTAMINATION PAR LES PHTALATES DES EAUX DESTINÉES A LA CONSOMMATION HUMAINE

DOSSIER ANSES N° 2009-SA-0331

AVIS

**Rappel des saisines et contexte**

Par courrier du 4 juin 2009, la Direction générale de la santé (DGS) a saisi l'Agence afin d'évaluer les risques sanitaires pour le consommateur liés à des substances reprotoxiques ou perturbatrices endocriniennes présentes dans des produits ou articles de consommation, dont dix molécules de la famille des esters de l'acide phtalique dénommés « phtalates ».

D'autres phtalates, ne faisant pas l'objet de la saisine de la DGS, peuvent être présents dans des articles ou produits de consommation et dans différents compartiments de l'environnement. Ainsi, les éléments utiles à une meilleure connaissance des expositions en lien avec les phtalates et à une meilleure compréhension des effets sanitaires de cette famille de molécules seront considérés.

Le présent avis du CES « Eaux » porte sur la partie du rapport relative à la contamination par les phtalates des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) qu'elles soient de distribution publique ou conditionnées.

Le rapport global, en cours de rédaction au sein de l'Anses, fera l'objet d'une validation par le CES « Chimie ».

### **Méthode d'expertise**

L'expertise a été réalisée suivant la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise a été menée par l'Unité d'évaluation des risques liés à l'eau et par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses.

Le paragraphe relatif aux matériaux au contact de l'EDCH (MCDE) a été examiné par le groupe de travail (GT) de l'Anses « Évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (MCDE) » mis en place le 21 décembre 2011.

L'avis relatif à la contamination des EDCH par les phtalates a été validé par le Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Eaux » les 4 février et 4 mars 2014.

### **Argumentaire**

#### **1 – Définition des phtalates**

Les phtalates, tels que définis dans le présent avis, sont des diesters de l'acide orthophtalique (*cf.* définition de l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA))<sup>20</sup>. Plus précisément, il s'agit de di- esters d'alkyles ou d'esters d'alkyles et d'aryles de l'acide 1,2-benzènedicarboxylique (esters de l'acide orthophtalique).

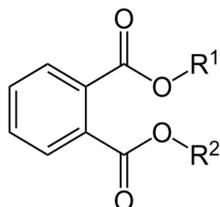
---

<sup>20</sup> EPA (Phthalates Action Plan revised 2002-03-14) : The term "phthalate" has been defined by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) and other regulatory agencies to identify diesters of orthophthalic acid, also called simply phthalic acid, an aromatic dicarboxylic acid in which the two carboxylic acid groups are located on adjacent carbons (positions 1 and 2) in the benzene ring. Both di-n-butyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) are examples of such phthalates.

La saisine de la DGS du 4 juin 2009 concerne des diesters et un unique monoester : le monobutyl phtalate (n° CAS 131-70-4). Dans la littérature, seul un article traite du développement d'une méthode d'analyse du monobutyl phtalate dans les eaux embouteillées par extraction sur phase solide (polymère à empreinte moléculaire) couplée à de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les auteurs ne détectent pas de monobutyl phtalate dans les eaux analysées (Qi *et al.*, 2011).

*Ainsi, le présent document ne traite pas des monoesters de phtalate et des iso- et téré-phtalates dont les groupements esters sont liés en positions méta et para sur le cycle benzénique.*

La figure 1 présente la structure générale des phtalates.



**Figure 1** : Structure générale des phtalates (R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont des groupes aryles ou alkyles)

## 2 – Propriétés physico-chimiques des phtalates

Les propriétés physico-chimiques des phtalates sont très différentes selon les molécules. Le tableau I présente, pour certains phtalates, les principales caractéristiques physico-chimiques.

**Tableau I :** Principales propriétés physico-chimiques de certains phtalates (d'après Cao, 2010)

Sigle	Nom	N° CAS	Formule brute	Poids moléculaire	Densité (g/mL)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur à 25°C (Pa)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	Log(K <sub>ow</sub> ) à 25°C
DMP	Phtalate de diméthyle	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194,2	1,191	282	2	0,263	5220	1,61
DEP	Phtalate de diéthyle	84-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222,2	1,232	295	-40,5	6,48.10 <sup>-2</sup>	591	2,54
DPrP	Phtalate de dipropyle	131-16-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	250,3	1,078	317,5	-	1,75.10 <sup>-2</sup>	77	3,40
DIBP	Phtalate de diisobutyle	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,3	1,039	327	-37	4,73.10 <sup>-3</sup>	9,9	4,27
DBP	Phtalate de dibutyle	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,3	1,043	340	-35	4,73.10 <sup>-3</sup>	9,9	4,27
DPeP	Phtalate de dipentyle	131-18-0	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	306,2	1,03	342-357	-55	3,73.10 <sup>-3</sup>	0,8	5,62
BBP	Phtalate de benzyle et de butyle	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312,4	1,119	370	< -35	2,49.10 <sup>-3</sup>	3,8	4,70
DCHP	Phtalate de dicyclohexyle	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330,4	1,383	222 à 228 (0,5 kPa)	66	13,3 (150°C)	4 (24°C)	3-4
DHP	Phtalate de dihexyle	84-75-3	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334,5	1,011	350	-27,4	3,45.10 <sup>-4</sup>	0,159	6,00
DEHP	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390,6	0,985	384	-47	2,52.10 <sup>-5</sup>	2,49.10 <sup>-3</sup>	7,73
DOP	Phtalate de dioctyle	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390,6	0,985	390	-25	2,52.10 <sup>-5</sup>	2,49.10 <sup>-3</sup>	7,73

DINP	Phtalate de di-isononyle	68515-48-0 ; 28553-12-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	419	0,972	370	-50	6,81.10 <sup>-6</sup>	3,08.10 <sup>-4</sup>	8,60
DIDP	Phtalate de di-isodecyle	68515-49-1 ; 26761-40-0	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	446,7	0,966	> 400	-50	1,84.10 <sup>-6</sup>	3,81.10 <sup>-5</sup>	9,46

L'augmentation de la longueur des chaînes alkyles ou aryles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> (Figure 1) conduit à une diminution de la solubilité dans l'eau des phtalates et une augmentation du caractère lipophile.

### 3 – Origines et sources de contamination de l'eau

#### 3.1 – Au niveau de la ressource

Seule une origine anthropique est envisageable car les phtalates sont des molécules de synthèse qui présentent de très nombreuses applications industrielles. L'une d'entre elles, très majoritaire car représentant de l'ordre de 90 % de leurs débouchés industriels, est l'utilisation comme agents plastifiants du polychlorure de vinyle (PVC) auquel ils confèrent la flexibilité souhaitée et facilitent sa mise en forme (Naert, 2011). Ainsi, les phtalates se trouvent dans pratiquement l'ensemble des articles en PVC rigides, semi-rigides ou souples. Le DEHP est notamment très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC (INRS, 2004).

Les phtalates présentent, par ailleurs, d'autres applications, par exemple dans les industries :

- des matières plastiques : le PVC, mais aussi dans une moindre mesure, le polyacétate de vinyle, les esters ou éthers de cellulose, le polyuréthane, l'acétate de cellulose,...
- de la chimie : peintures, laques, encres, vernis, colles, mastics...
- de la construction et du bâtiment ;
- du textile ;
- de l'automobile ;
- de l'électrique et de l'électronique ;
- des médicaments, des dispositifs médicaux et des cosmétiques<sup>21</sup> ;
- alimentaires (Gallo *et al.*, 2011).

<sup>21</sup> [http://ansm.sante.fr/var/ansm\\_site/storage/original/application/a71e772b5eccc88a7162758b5375e1bf.pdf](http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/a71e772b5eccc88a7162758b5375e1bf.pdf)

## 3.2 – Au niveau des eaux destinées à la consommation humaine

Les phtalates peuvent entrer dans la composition de matériaux organiques utilisés dans les réseaux de distribution d'eau et/ou de conditionnement d'eau. Plusieurs phtalates sont autorisés dans l'Union européenne et au niveau national pour leur utilisation dans les matériaux au contact avec l'eau et les aliments (*cf.* annexe).

### 3.2.1 - Matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (MCDE) :

Actuellement en France, la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer au contact d'EDCH d'une part, et leur utilisation dans les installations de production, de distribution et de conditionnement d'eau d'autre part, sont soumises aux dispositions réglementaires des articles R. 1321-48 et 49 du code de la santé publique (CSP).

Les modalités de vérification de la conformité sanitaire des matériaux et objets organiques (éventuellement renforcés par des fibres) et des accessoires sont décrites dans les textes pris en application du CSP : arrêté du 29 mai 1997 modifié, circulaires DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999, DGS/VS4 n° 2000/232 du 27 avril 2000, DGS/SD7A/2002/571 du 25 novembre 2002 et DGS/SD7A/2006/370 du 21 août 2006.

L'obtention d'une attestation de conformité sanitaire (ACS) pour les matériaux, objets organiques<sup>22</sup> et accessoires<sup>23</sup>, d'un certificat de conformité aux listes positives (CLP) pour les joints de diamètre inférieur à 63 mm, les lubrifiants et adhésifs d'un certificat d'aptitude sanitaire au renfort (CAS) pour les fibres, délivrés par l'un des laboratoires habilités par le ministère en charge de la santé (*cf.* arrêté du 18 août 2009), constituent des preuves du respect des

---

<sup>22</sup> Pour rappel, les matériaux organiques comprennent notamment :

- les plastiques (polychlorure de vinyle (PVC), polychlorure de vinyle surchloré (PVC-C), polyéthylène (PE), polyéthylène réticulé (PER), polypropylène (PP), polybutylène (PB), polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyamide (PA), polysulfone (PSU), polyfluorure de vinylidène (PVDF), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), polycarbonate (PC), etc.),
- les revêtements (résine époxydique, résine polyuréthane, résine polyurée, résine composite, etc.),
- les caoutchoucs et élastomères (éthylène-propylène (EPDM), butadiène-acrylonitrile (NBR, nitrile butadiene rubber en anglais), etc.).

Les matériaux sont utilisés pour :

- la fabrication de canalisations,
- le revêtement intérieur des réservoirs et canalisations,
- la fabrication des joints et raccords,
- la fabrication de produits assemblés (accessoires).

<sup>23</sup> Assemblage d'au moins 2 matériaux différents.

prescriptions réglementaires ([www.sante.gouv.fr/reglementation-nationale-applicable-a-la-mise-sur-le-marche-et-a-l-utilisation-des-materiaux-et-objets-entrant-en-contact-avec-l-eau.html](http://www.sante.gouv.fr/reglementation-nationale-applicable-a-la-mise-sur-le-marche-et-a-l-utilisation-des-materiaux-et-objets-entrant-en-contact-avec-l-eau.html)).

Une des conditions de délivrance de ces preuves de conformité sanitaire (ACS, CLP ou CAS) par un laboratoire habilité étant que les substances entrant dans la fabrication du matériau figurent sur les listes positives de substances autorisées par la réglementation nationale<sup>24</sup>, l'Agence a recensé, auprès de ces derniers, les MCDE contenant des phtalates (*cf.* annexe).

Les phtalates sont utilisés principalement dans les produits suivants :

- les polychlorures de vinyle (PVC) souples : de 30 % à 50 % de la formulation, les composés les plus utilisés étant le DEHP, le DIDP et le DINP ;
- les revêtements à base de résines polyester et polyuréthane : jusqu'à 40 % de la formulation, les composés les plus utilisés étant le DBP et le DIDP ;
- les membranes en PVC souple : jusqu'à 30 % de la formulation, le composé le plus utilisé étant le DINP ;
- les élastomères tels que le butadiène-acrylonitrile (NBR) : jusqu'à 10% de la formulation, les composés les plus utilisés étant le DEHP, le DIDP et le DINP ;
- les adhésifs : jusqu'à 30 % de la formulation, les composés les plus utilisés étant le BBP et le DINP ;
- certains PVC rigides pour lesquels la teneur est très faible (< 1 %).

Les PVC rigides sont utilisés dans la fabrication de canalisations (tubes et raccords) et les PVC souples dans la fabrication d'accessoires (flexibles de douche principalement). Les NBR sont utilisés dans la fabrication de joints et d'accessoires dont la surface mouillée est faible. Les revêtements à base de résines polyester et polyuréthane sont utilisés principalement comme revêtement intérieur de réservoirs ou canalisations de diamètre supérieur à 63 mm<sup>25</sup>. Par ailleurs, des résines polyester peuvent être utilisées dans la fabrication de réservoirs souples. Les membranes en PVC sont utilisées principalement en tant que revêtement intérieur de réservoirs.

Certains phtalates disposent d'une limite de migration spécifique ( $LMS_{\text{aliment}}$ ) dans la réglementation relative aux MCDA. Par contre, en l'absence de contrainte réglementaire, leur vérification n'est pas réalisée systématiquement dans le cadre des essais de migration réalisés lors de la vérification de la conformité sanitaire des MCDE (obtention d'une ACS ou d'un CAS). Toutefois, les laboratoires en charge de ces essais précisent que la présence de phtalates à des concentrations supérieures à 1 µg/L serait détectée lors de la recherche des composés organiques volatils issus de la migration des

---

<sup>24</sup> Les substances autorisées sont : les substances figurant dans le règlement (UE) n°10/2011 ; les substances françaises figurant dans la liste positive des 4 États membres ou « 4MS Combined Positive List » ; les aides à la polymérisation figurant dans la Résolution AP (92) 2 sous réserve que les quantités maximales de départ utilisées demeurent inférieures à 1% en masse ; les pigments et colorants figurant dans la circulaire du 2 décembre 1959, sous réserve qu'ils respectent les critères de pureté mentionnés dans le projet d'arrêté notifié à la Commission européenne sous la référence 2004/328/F (*cf.* annexe 2 de l'avis de l'Anses n° 2012-SA-0113 du 5 février 2013):

<sup>25</sup> Les rapports S/V utilisés pour les essais de migration afin d'obtenir les ACS sont en majorité inférieurs ou égaux à 60 cm<sup>2</sup>/L ([www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/liste\\_ACS\\_31-07-2013.pdf](http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/liste_ACS_31-07-2013.pdf)).

matériaux par couplage d'une chromatographie en phase gazeuse avec une spectrométrie de masse et sur la base d'une approche semi-quantitative (profil CG-SM) effectué dans ce cadre (cf. annexe E de la norme XP P 41-250-2<sup>26</sup>). Dans son avis n° 2012-SA-0113, l'Agence préconise la vérification systématique des LMS<sup>27</sup> (Anses, 2013).

Au Royaume-Uni, dont la réglementation n'impose pas la conformité de la formulation à des listes positives de substances autorisées, les phtalates utilisés dans les MCDE sont le DIDP, le DMP, le DEHP, le DBP, le BBP, l'EHBP<sup>28</sup>, le DIUDP<sup>29</sup> et le DBEP<sup>30</sup>. Lors d'essais de migration réalisés en laboratoire, il a été observé que les concentrations en phtalates relargués diminuent avec le temps et après un rinçage initial, les concentrations relarguées seraient très faibles, voire négligeables. Les auteurs de ces travaux concluent que l'exposition chronique à des perturbateurs endocriniens<sup>31</sup> relargués par les MCDE est faible. Ils s'interrogent toutefois sur l'exposition initiale à partir de produits nouvellement installés et sur les procédures de rinçage des MCDE à appliquer avant mise en eau (Fielding *et al.*, 1999 ; Fawell, Chipman, 2001).

### 3.2.2 Matériaux et objets destinés à entrer au contact des denrées alimentaires (MCDA) :

Les phtalates n'entrent pas dans la composition du poly(éthylène téréphtalate) (PET), largement utilisé pour le conditionnement des eaux (eaux minérales naturelles et eaux de source). Toutefois, leur présence a été documentée dans les eaux embouteillées, mais leurs origines restent controversées. Les principales origines proposées sont : les bouchons en polyéthylène (PEHD) et polypropylène (i-PP<sup>32</sup>), une contamination pendant le processus d'embouteillage, les agents de désinfection des équipements de la chaîne d'embouteillage et des pollutions pendant la préparation pour l'analyse (Bach-Campa, 2011 ; Cao, 2010). L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact de denrées alimentaires est régie par le règlement (UE) n° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 modifié concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (cf. partie MCDA du rapport global).

---

<sup>26</sup> Norme XP P 41-250-2 (Effets des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine – Matériaux organiques – Partie 2 : Méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques) : vu les conditions de prétraitement de l'échantillon et d'injection, la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après extraction des échantillons au dichlorométhane permettant d'identifier et de semi-quantifier les composés organiques semi-volatils présents dans les eaux ayant servi à tester les matériaux en contact avec l'EDCH détecterait la présence de phtalates à des concentrations supérieures à 1 µg/L. Par contre, l'identification des phtalates nécessiterait l'ingestion d'étalons.

<sup>27</sup> Les substances disposant d'une limite de migration spécifique ( $LMS_{\text{aliment}}$ ) ou d'une concentration maximale tolérable au robinet du consommateur ( $CMT_{\text{robinet}}$ ) mentionnée dans les listes positives de référence doivent être recherchées spécifiquement si le respect de ces dernières ( $CMT_{\text{robinet}} = LMS_{\text{eau}} = LMS_{\text{aliment}}/20$ ) ne peut être validé par calcul.

<sup>28</sup> EHBP : Phtalate de benzyle et d'isooctyle (N° CAS : 27215-22-1).

<sup>29</sup> DIUDP : Phtalate de diisoundécyle (N° CAS : 96507-86-7).

<sup>30</sup> DBEP : Phtalate de bis(2-butoxyéthyle) (N° CAS : 117-83-9).

<sup>31</sup> En sus des phtalates, d'autres perturbateurs endocriniens ont été recherchés : des alkyl phénols, des alkyl phénols éthoxylés et polyéthoxylés, des bisphénols.

<sup>32</sup> i-PP : isotactic polypropylene.

## 4 – Traitements réduisant la concentration en phtalates dans les eaux

### 4.1. Biodégradation

Des auteurs décrivent une biodégradation possible de phtalates par certaines souches de microorganismes en conditions aérobies ou anaérobies (Chang *et al.*, 2004 ; Chao *et al.*, 2006). Une grande variété de cultures bactériennes a été mise en évidence, mais la mise en œuvre d'un traitement biologique s'avère *a priori* inappropriée pour le traitement de l'EDCH du fait du temps de contact nécessaire et de la dégradation incomplète de certaines molécules.

### 4.2. Procédés d'oxydation avancée

Le traitement de l'eau par oxydation avancée consiste à oxyder les phtalates par l'action combinée d'oxydants et de catalyseurs. Julinová et Slavík (2012) ont réalisé la revue de la littérature relative à ce type de traitement et ont cité notamment :

- la dégradation photochimique du DEP ou du DEHP par des rayonnements ultraviolets (UV) en présence de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ;
- la dégradation du DMP par la réaction de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) ;
- la minéralisation photochimique du DBP par un couplage  $H_2O_2/Fe^{3+}$  (photo-Fenton) ;
- Dégradation du DBP ou du DEHP par du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) en présence de rayonnements UV et d'ozone ;
- l'oxydation du DMP dans un système réactionnel Fe(VI)- $TiO_2$ -rayonnements UV ;
- la dégradation du DMP dans une solution contenant un mélange de Si-FeOOH et de  $H_2O_2$  irradiée par un rayonnement UV.

Notons que ces procédés ne sont pas rencontrés dans le domaine de la production des EDCH.

### 4.3. Clarification

Zhang et Wang (2009) ont étudié l'efficacité de la coagulation et de la floculation pour la dégradation de phtalates présents dans des lixiviats de décharge. L'efficacité du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium ou de sels d'aluminium (chlorure de polyaluminium) a été démontrée. Cette efficacité est accrue avec l'hydrophobicité des molécules et le taux de matière organique dissoute de l'eau.

### 4.4. Adsorption

L'adsorption des phtalates sur du charbon actif en grain ou en poudre est possible, avec une efficacité de traitement qui augmente avec le nombre d'atomes de carbone sur les groupements aryles et alkyls (Note non publiée de A. Montiel du 08/07/2013).

#### 4.5. Procédés membranaires

Selon Bodzek *et al.* (2004), des membranes d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse en polyamide permettent une bonne efficacité de rétention de différents phtalates (DEP, DBP, DEHP) pour une concentration initiale de 40 µg/L dans l'eau. Les rendements de rétention sont précisés par le tableau II.

**Tableau II** : Rendements de rétention pour les différents phtalates retenus par filtration dans l'étude de Bodzek *et al.* (2004).

Molécules	Concentration	Rendements de rétention (%)		
		Osmose inverse (RO-DS3SE)	Nanofiltration (NF-DS5DK)	Ultrafiltration (UF-DSGM)
DEP	40 µg/L	95,1	99,9	99,9
DBP	40 µg/L	95,1	99,9	89,7
DEHP	40 µg/L	99,9	99,9	99,6

Néanmoins, l'efficacité des membranes d'ultrafiltration pour le traitement des phtalates présents dans les eaux est sujette à caution, du fait des propriétés physico-chimiques de ces molécules.

### 5 – Synthèse bibliographique concernant les concentrations en phtalates dans les EDCH en réseau ou conditionnées

Les tableaux III et IV résument des résultats figurant dans la littérature internationale concernant les concentrations en phtalates respectivement dans les EDCH prélevées aux robinets ou des eaux conditionnées. La requête bibliographique suivante a été réalisée le 20 septembre 2013 à l'aide du moteur de recherche SCOPUS :

(TITLE-ABS-KEY(\*phtalate)) AND (TITLE-ABS-KEY(drinking water) OR TITLE-ABS-KEY(bottled water))

**Tableau III** : Concentrations en phtalates mesurées dans des eaux destinées à la consommation humaine en réseau de distribution public (en ng/L). LD=limite de détection ; LQ=limite de quantification

Molécules	Type d'eau	Site-Pays	N	Médiane (ng/L)	Moyenne (ng/L)	% > LD/LQ	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Référence
DMP	Eau du robinet	Chine	6		< LD (4300)	0	< LD (4300)	< LD (4300)	Xu <i>et al.</i> (2007)
DMP	Eau du robinet	Japon	7	< LD (30)	11,4	14	< LD (30)	80	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
DMP	Eau du robinet	Chine	4	52	57	100	24	100	Hu <i>et al.</i> (2013)
DMP	Eau du robinet	USA (Californie)	15	-	540	7	-	-	Loraine <i>et al.</i> (2006)
DMP	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	40	40	Serodio <i>et al.</i> (2006)
DMP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	100	80	80	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
DMP	Eau du robinet	Espagne	7	-	1	29	< 2	4	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DMP	Eau du robinet	Chine	15	-	15,1	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
DMP	Eau du robinet	France	3	-	10	-	-	-	Blanchard <i>et al.</i> (2013)
DEP	Eau du robinet	Chine	6		900	-	-	-	Xu <i>et al.</i> (2007)
DEP	Eau du robinet	Japon	7	< LD (30)	10	29	< LD (30)	50	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
DEP	Eau du robinet	Chine	4	21	25	100	6	54	Hu <i>et al.</i> (2013)
DEP	Eau du robinet	USA (Californie)	15	-	2470	7	-	-	Loraine <i>et al.</i> (2006)
DEP	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	190	190	Serodio <i>et al.</i> (2006)
DEP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	100	70	70	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
DEP	Eau du robinet	Espagne	7	33	38	57	< 2	90	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DEP	Eau du robinet	Chine	15	-	5	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
DEP	Eau du robinet	France	3	-	25	-	-	-	Blanchard <i>et al.</i> (2013)

Molécules	Type d'eau	Site-Pays	N	Médiane (ng/L)	Moyenne (ng/L)	% > LD/LQ	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Référence
BBP	Eau du robinet	Chine	4	12	18	75	< LQ (1,3)	46	Hu <i>et al.</i> (2013)
BBP	Eau du robinet	USA (Californie)	15	-	552	33	56	911	Lorraine <i>et al.</i> (2006)
BBP	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	30	30	Serodio <i>et al.</i> (2006)
BBP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	100	2	2	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
BBP	Eau du robinet	Espagne	7	-	4	29	< 4	17	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
BBP	Eau du robinet	Chine	15	-	7	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
BBP	Eau du robinet	France	3	-	3	-	-	-	Blanchard <i>et al.</i> (2013)
DBP	Eau du robinet	Japon	7	1680	2913	100	570	9260	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
DBP	Eau du robinet	Chine	4	129	131	100	68	200	Hu <i>et al.</i> (2013)
DBP	Eau du robinet	USA (Californie)	15	-	2730	7	-	-	Lorraine <i>et al.</i> (2006)
DBP	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	520	520	Serodio <i>et al.</i> (2006)
DBP	Eau du robinet	Espagne	7	-	10	43	< 3	32	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DBP	Eau du robinet	Chine	6	-	600	-	-	-	Xu <i>et al.</i> (2007)
DBP	Eau du robinet	Chine	4	30	38	100	10	82	Li <i>et al.</i> (2012)
DBP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	100	50	50	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
DBP	Eau du robinet	Chine	15	-	2732	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
DBP	Eau du robinet	Portugal	3	-	-	0	< 10	<10	Santana <i>et al.</i> (2013)
DBP	Eau du robinet	France	3	-	44	-	-	-	Blanchard <i>et al.</i> (2013)
DIBP	Eau du robinet	Japon	7	< LD (30)	< LD (30)	0	< LD (30)	< LD (30)	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
DIBP	Eau du robinet	Chine	4	82	118	100	57	250	Hu <i>et al.</i> (2013)
DIBP	Eau du robinet	Chine	15	-	234	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)

Molécules	Type d'eau	Site-Pays	N	Médiane (ng/L)	Moyenne (ng/L)	% > LD/LQ	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Référence
DIBP	Eau du robinet	Portugal	3	-	57	33	< 60	170	Santana <i>et al.</i> (2013)
DEHP	Eau du robinet	Japon	7	940	1749	86	< LD (30)	5220	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
DEHP	Eau du robinet	Chine	4	30	33	100	10	61	Hu <i>et al.</i> (2013)
DEHP	Eau du robinet	Chine	4	51	60	100	40	97	Li <i>et al.</i> (2012)
DEHP	Eau du robinet	USA (Californie)	15	-	2560	13	2430	2680	Lorraine <i>et al.</i> (2006)
DEHP	Eau du robinet	Brésil	13	6	6	100	3	10	Loureiro (2001)
DEHP	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	60	60	Serodio <i>et al.</i> (2006)
DEHP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	100	660	660	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
DEHP	Eau du robinet	Espagne	7	-	47	14	< 2	331	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DEHP	Eau du robinet	Chine	15	-	588	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
DEHP	Eau du robinet	Portugal	3	130	107	67	< 10	190	Santana <i>et al.</i> (2013)
DEHP	Eau du robinet	France	3	-	57	-	-	-	Blanchard <i>et al.</i> (2013)
DOP	Eau du robinet	République Tchèque	1	-	-	0	< 100	< 100	Prokúpková <i>et al.</i> (2002)
DOP	Eau du robinet	Chine	15	-	16	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
BOP <sup>33</sup>	Eau du robinet	Portugal	1	-	-	100	80	80	Serodio <i>et al.</i> (2006)
DIDP	Eau du robinet	Chine	15	-	33	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)
DINP	Eau du robinet	Chine	15	-	12	-	-	-	Shi <i>et al.</i> (2012)

<sup>33</sup> BOP : Phtalate de butyle et d'octyle (N° CAS : 84-78-6).

Considérant que les fréquences de recherche de phtalates diffèrent selon les molécules et que celles faisant le plus fréquemment l'objet de recherches dans les EDCH en réseau public sont le DEHP, le DMP et le DEP, les concentrations en phtalates dans ce type d'eau se situent dans une gamme allant jusqu'à une dizaine de microgrammes par litre.

Cette conclusion est limitée par le fait qu'elle repose sur l'examen d'une dizaine de publications relatives à la contamination de l'eau du robinet par des phtalates caractérisées par :

- un faible effectif d'analyse par étude (N varie de 1 à 15) ;
- un particularisme de l'étude de Loraine *et al.* qui décrit des concentrations en phtalates dans des EDCH en réseau public de l'ordre du µg/L ;
- une seule étude menée en France (Blanchard *et al.*, 2013).

Tableau IV : Concentration en phtalates mesurées dans différentes eaux embouteillées (en ng/L).

Phtalates	Pays	n	Type d'eau	Température	Conditions d'exposition	Étendue des concentrations (ng/L)	moyenne (ng/L)	Référence
DMP	Canada	11	Eau embouteillée	-	-	< 12	-	Cao (2008)
DMP	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 40	-	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
DMP	Espagne	10	Eau embouteillée PET	Jusqu'à 30°C	10 semaines	< 2 - 3	2	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DMP	Espagne	131	Eau de forage Usine embouteillage	Température ambiante	15 jours	< 18	-	Guart <i>et al.</i> (2011)
DMP	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	< 8	Serodio et Nogueira (2006)
DMP	Italie	142	Eau embouteillée	-	-	-	70	Montuori <i>et al.</i> (2008)
DMP	Arabie Saoudite	20	Eau embouteillée	40-45°C	3 mois	< 502 - 775	-	Al-Saleh <i>et al.</i> (2011)
DMP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 30	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DEP	Canada	11	Eau plate	-	-	< 49 - 100	72	Cao (2008)
DEP	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 40 - 1000	110	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
DEP	Espagne	10	Eau embouteillée PET	Jusqu'à 30°C	10 semaines	82 - 355	214	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DEP	Espagne	131	Eau de forage Usine embouteillage	Température ambiante	15 jours	< 837 – 1 115	-	Guart <i>et al.</i> (2011)
DEP	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	40	Serodio & Nogueira (2006)
DEP	Italie	142	Eau embouteillée	-	-	-	170	Montuori <i>et al.</i> (2008)
DEP	Arabie Saoudite	49	Eau embouteillée	40-45°C	3 mois	< 580	-	Al-Saleh <i>et al.</i> (2011)
DEP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 30	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DBP	Canada	11	Eau plate	-	-	75 - 1717	285	Cao (2008)

<b>DBP</b>	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 40 – 50 000	11 000	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
<b>DBP</b>	Espagne	10	Eau embouteillée PET	Jusqu'à 30°C	10 semaines	20 - 70	46	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
<b>DBP</b>	Espagne	131	Eau de forage Usine embouteillage	Température ambiante	15 jours	< 687	-	Guart <i>et al.</i> (2011)
<b>DBP</b>	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	350	Serodio et Nogueira (2006)
<b>DBP</b>	Italie	142	Eau embouteillée	-	-	-	210	Montuori <i>et al.</i> (2008)
<b>DBP</b>	Arabie Saoudite	48	Eau embouteillée	40-45°C	3 mois	< 856	-	Al-Saleh <i>et al.</i> (2011)
<b>DBP</b>	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 20	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
<b>DBP</b>	Hongrie	3	Eau embouteillée PET	Température ambiante	-	< 6,6 - 800	-	Keresztes <i>et al.</i> (2013)
<b>BBP</b>	Canada	11	Eau plate	-	-	< 85	-	Cao (2008)
<b>BBP</b>	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 5	-	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
<b>BBP</b>	Espagne	10	Eau embouteillée PET	Jusqu'à 30°C	10 semaines	< 4 - 10	< 4	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
<b>BBP</b>	Espagne	131	Eau de forage Usine embouteillage	Température ambiante	15 jours	< 525	-	Guart <i>et al.</i> (2011)
<b>BBP</b>	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	20	Serodio et Nogueira (2006)
<b>BBP</b>	Arabie Saoudite	50	Eau embouteillée	40-45°C	3 mois	315 - 3520	-	Al-Saleh <i>et al.</i> (2011)
<b>BBP</b>	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 30	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
<b>BBP</b>	Hongrie	3	Eau embouteillée PET	Température ambiante	-	< 6 - 100	-	Keresztes <i>et al.</i> (2013)
<b>DIBP</b>	Canada	11	Eau plate	-	-	133 - 481	258	Cao (2008)
<b>DIBP</b>	Italie	142	Eau embouteillée	-	-	-	200	Montuori <i>et al.</i> (2008)
<b>DIBP</b>	Hongrie	3	Eau embouteillée PET	Température ambiante	-	< 3 - 200	-	Keresztes <i>et al.</i> (2013)
<b>DEHP</b>	Canada	11	Eau plate	-	-	52 - 338	144	Cao (2008)

DEHP	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 40 – 50 000	8 800	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
DEHP	Espagne	10	Eau embouteillée PET	Jusqu'à 30°C	10 semaines	< 2 - 188	134	Casajuana <i>et al.</i> (2003)
DEHP	Suisse	3	Eau distillée	Jusqu'à 34°C	17 h, obscurité	140 - 240	190	Schmid <i>et al.</i> (2008)
DEHP	Suisse	6	Eau distillée	Jusqu'à 34°C	17 h, lumière	100 - 380	260	Schmid <i>et al.</i> (2008)
DEHP	Suisse	6	Eau distillée	60°C	17 h, lumière	150 - 710	360	Schmid <i>et al.</i> (2008)
DEHP	Grèce	43	Eau embouteillée	24 – 30°C	3 mois, lumière	< 20 - 6800	220	Leivadara <i>et al.</i> (2008)
DEHP	Espagne	131	Eau de forage Usine embouteillage	Température ambiante	15 jours	-	< 970	Guart <i>et al.</i> (2011)
DEHP	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	170	Serodio et Nogueira (2006)
DEHP	Italie	142	Eau embouteillée	-	-	-	20	Montuori <i>et al.</i> (2008)
DEHP	Arabie Saoudite	50	Eau embouteillée	40-45°C	3 mois	< 696 - 1071	-	Al-Saleh <i>et al.</i> (2011)
DEHP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 10	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DEHP	Hongrie	3	Eau embouteillée PET	Température ambiante	-	< 16 - 1700	-	Keresztes <i>et al.</i> (2013)
DOP	Canada	11	Eau plate	-	-	< 3	-	Cao (2008)
DOP	Croatie	9	Eau minérale	22°C	30 jours	< 40	-	Bošnjir <i>et al.</i> (2007)
DOP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 10	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
BOP	Portugal	1	Eau embouteillée	-	-	-	10	Serodio et Nogueira (2006)
DHP	Canada	11	Eau plate	-	-	< 36	-	Cao (2008)
DHP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 20	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)

DIPrP <sup>34</sup>	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 20	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DPrP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 20	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DCHP	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 20	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)
DBzP <sup>35</sup>	France	2	Eau embouteillée	-	-	< 30	-	Dévier <i>et al.</i> (2013)

Considérant que les fréquences de recherche de phtalates diffèrent selon les molécules, la contamination des eaux embouteillées se situent dans une gamme allant jusqu'à environ 7 microgrammes par litre. La publication de Bošnjir *et al.* (2007) présente des concentrations en DBP et en DEHP inhabituellement élevées dans des eaux minérales naturelles par rapport aux résultats des autres publications.

Cette conclusion est limitée par le fait qu'elle repose sur l'examen d'une dizaine de publications relatives à la contamination des eaux embouteillées par des phtalates caractérisées par :

- des effectifs d'analyse très variables ;
- une diversité des types d'eaux embouteillées voire une absence de précision quant au type d'eau embouteillée ;
- une grande diversité des modalités de conservation avant analyse (température, durée de l'exposition à la lumière, intensité de l'exposition à la lumière) ;
- une diversité du type de contenant, souvent peu spécifié ;
- des études hors Union Européenne (UE), avec une réglementation différente de celle de l'UE et peu d'information sur la part de la production locale vs part importée.

<sup>34</sup> DIPrP : Phtalate de diisopropyle (N° CAS : 605-45-8).

<sup>35</sup> DBzP : Phtalate de dibenzyle (N° CAS : 523-31-9).

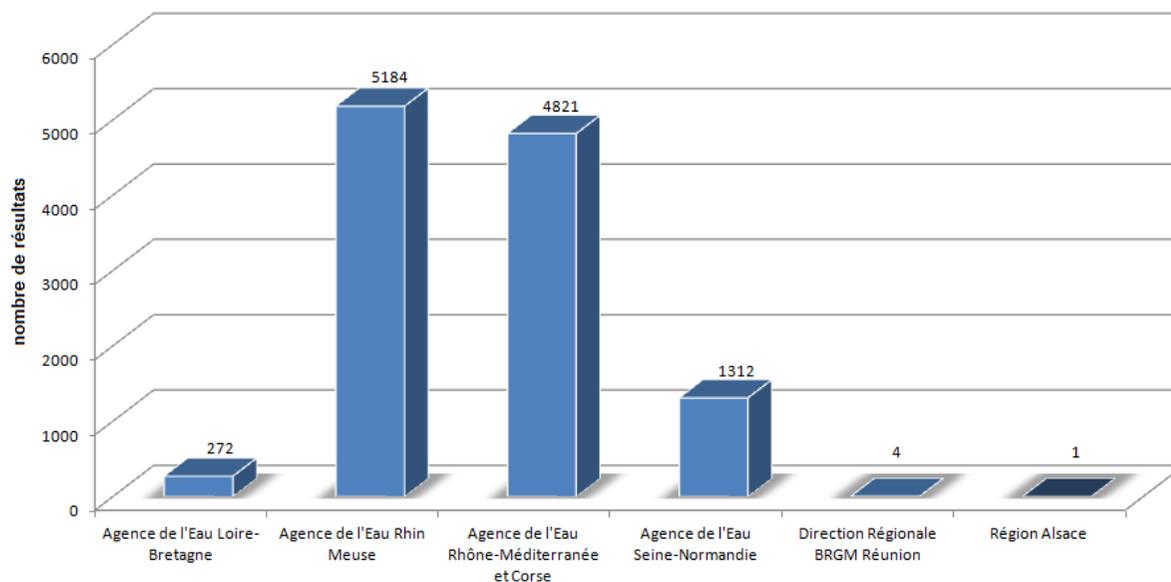
## 6 – Données nationales d'exposition hydrique aux phtalates

### 6.1 - Données de contamination de l'eau brute et de l'EDCH en réseaux de distribution

**Des données sont disponibles pour certains phtalates dans la base de données ADES du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM), en particulier pour le DEHP.**

#### 6.1.1. Base de données ADES (BRGM) – Eaux souterraines

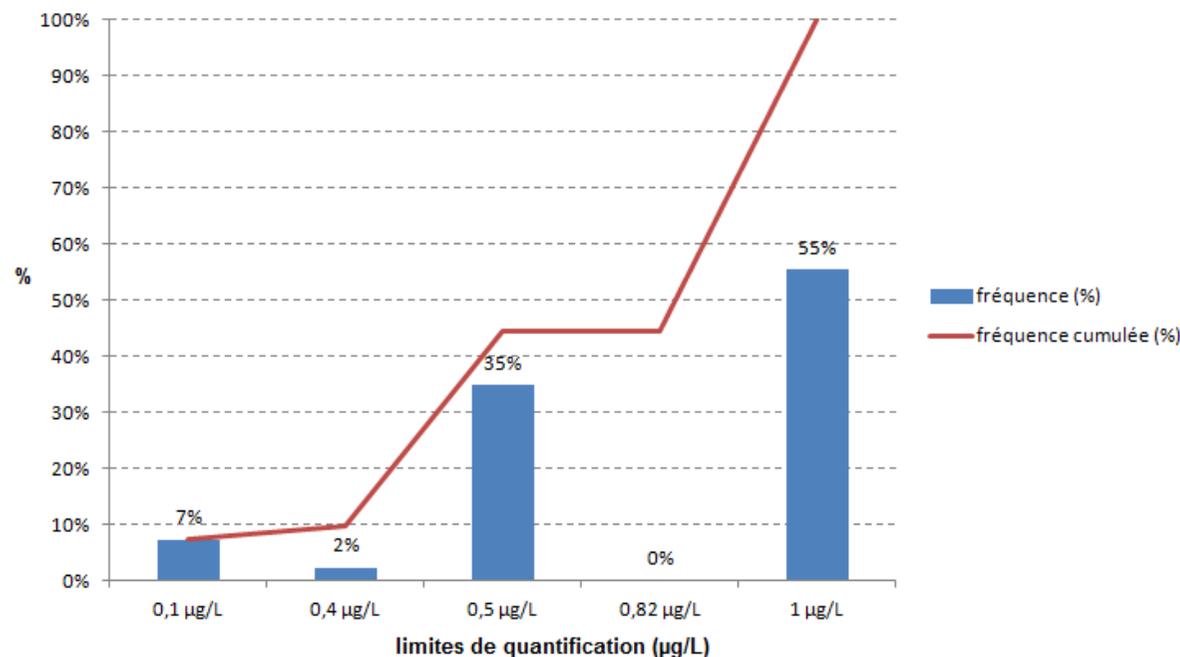
La base de données présente des résultats de concentrations en DEHP dans les eaux souterraines mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013. Ces résultats concernent 1490 communes réparties sur 78 départements. Ils sont générés par plusieurs organismes nationaux et sont transférés dans la base de données. La figure 2 présente la contribution de chacun de ces organismes à la génération des données de la base ADES, cette extraction concernant le DEHP. Notons que les données de la base SISE-Eaux n'ont pas été prises en compte pour cette extraction de la base ADES, une extraction de la base SISE-Eaux ayant été réalisée par ailleurs. Les données de la campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole (étude CAMPEX, 2013) présentées au paragraphe 6.1.3. ont parfois été transférées par certaines Agences de l'eau dans la base de données ADES. Ainsi, seulement 283 résultats parmi les 947 résultats de concentrations en DEHP présentés dans l'étude CAMPEX ont été identifiés dans la base ADES.



**Figure 2 :** Contribution des différents organismes nationaux aux données de la base ADES concernant le DEHP entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (hors données SISE-Eaux).

Parmi les 11 594 résultats disponibles, 10 818, soit 93 %, sont inférieurs à une limite de quantification (LQ) analytique.

La figure 3 présente la fréquence d'occurrence de résultats non quantifiés (n = 10 818) en fonction de la LQ du DEHP (en µg/L), ainsi que la fréquence cumulée de cette occurrence.



**Figure 3 :** Fréquence d'occurrence de résultats non quantifiés (n = 10 818) par valeur de limite de quantification (en µg/L) [histogramme bleu] et fréquence cumulée de cette occurrence [courbe rouge].

#### 6.1.1.1. Description de la distribution des concentrations en DEHP de la base de données ADES mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (analyse descriptive simple)

Le tableau V présente la distribution des concentrations en DEHP dans les eaux souterraines mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 et disponibles dans la base de données ADES (BRGM).

**Tableau V :** Description des données de concentrations en DEHP dans les eaux souterraines mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (base ADES) – Analyse qualitative

<b>N</b>	11 594
<b>5<sup>e</sup> percentile (µg/L)</b>	< 0,1
<b>1<sup>er</sup> quartile (µg/L)</b>	< 0,5
<b>Médiane (µg/L)</b>	< 1
<b>3<sup>e</sup> quartile (µg/L)</b>	< 1

95 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	< 1
Maximum (µg/L)	237

6.1.1.2. Description de la distribution des concentrations en DEHP de la base de données ADES mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (analyse descriptive quantitative)

Le taux de censure étant supérieur à 60 %, les résultats peuvent être présentés selon deux scénarii pour prendre en compte les données censurées<sup>36</sup> :

- un scénario « borne supérieure » ou BS pour lequel les résultats inférieurs à une LQ sont estimés égaux à cette limite ;
- un scénario « borne inférieure » ou BI pour lequel les résultats inférieurs à une LQ sont estimés égaux à 0.

Le tableau VI résume les principaux résultats de statistiques descriptives des données de concentrations en DEHP pour les eaux souterraines présentes dans la base ADES et mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (hors données SISE-Eaux) pour les scénarii BI et BS.

**Tableau VI** : Principaux résultats de statistiques descriptives des données de concentrations en DEHP dans les eaux souterraines mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (base ADES) pour les scénarii BI et BS – Analyse quantitative

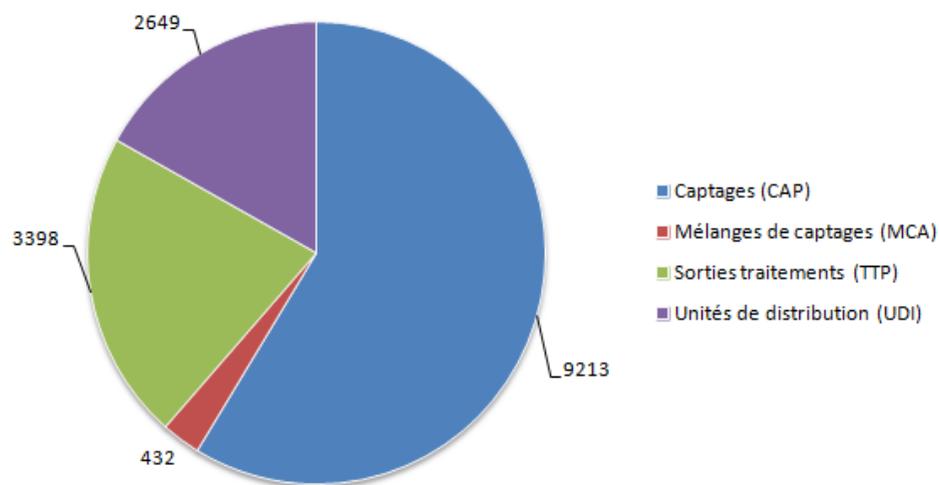
	Borne inférieure (BI)	Borne supérieure (BS)
N	11 594	11 594
Moyenne (µg/L)	0,11	0,81
Écart-type (µg/L)	2,80	2,80
Variance ([µg/L] <sup>2</sup> )	7,86	7,82
5 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	0,00	0,10
1 <sup>er</sup> quartile (µg/L)	0,00	0,50
Médiane (µg/L)	0,00	1,00
3 <sup>e</sup> quartile (µg/L)	0,00	1,00
95 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	0,26	1,00
Maximum (µg/L)	237	237

### 6.1.2. Base de données SISE-Eaux (Ministère en charge de la santé)

<sup>36</sup> OMS (1995) *Reliable evaluation of low-level contamination of food - workshop in the frame of GEMS/Food- EURO. Kulmbach, Germany, 26-27 May 1995.*

Le contrôle sanitaire prévoit l'analyse du DEHP dans le contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH (Arrêté du 11 janvier 2007 modifié). La base de données SISE-Eaux dispose donc majoritairement de données relatives au DEHP comparativement aux autres molécules de phtalate.

La base de données SISE-Eaux du Ministère en charge de la santé présente des résultats de concentrations en DEHP dans les brutes et traitées mesurés entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013. Ces résultats concernent 72 départements et sont relatifs à plusieurs types d'installation. La figure 4 présente la part contributive de chacune de ces installations à l'ensemble des résultats exploités relatifs au DEHP.



**Figure 4** : Contribution des différents types d'installation aux données de la base SISE-Eaux concernant les dosages de DEHP effectués entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013.

Parmi les 15 692 résultats disponibles, 14 878, soit 95 %, sont inférieurs à une LQ analytique.

La figure 5 présente la fréquence d'occurrence de résultats non quantifiés ( $n = 14\ 878$ ) en fonction de la LQ (en  $\mu\text{g/L}$ ) ainsi que la fréquence cumulée de cette occurrence.

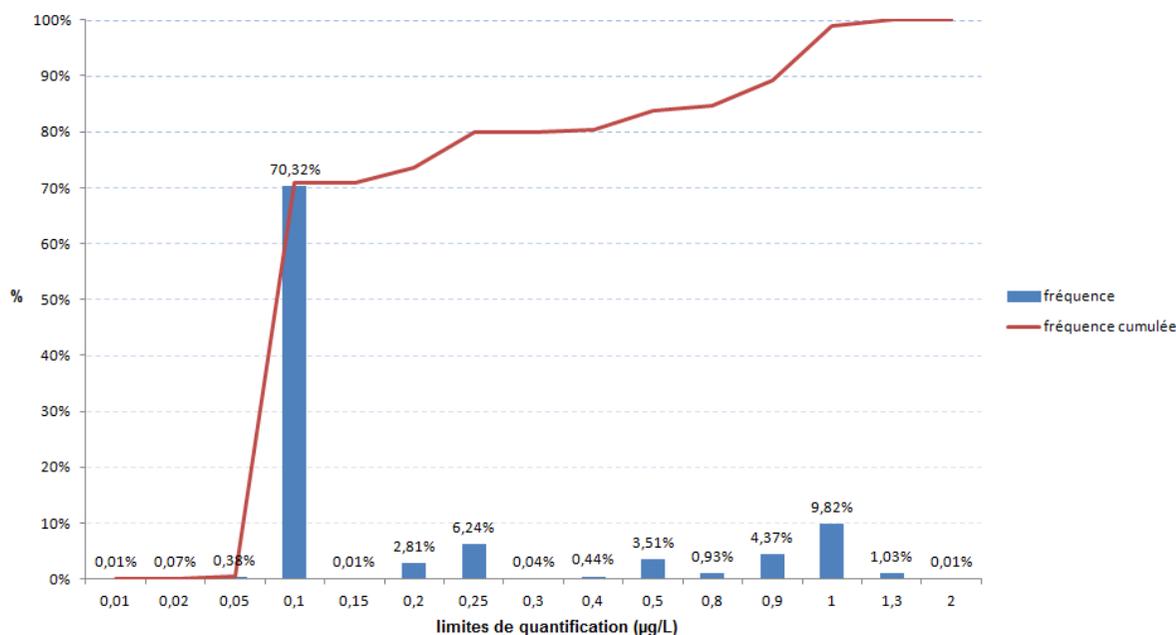


Figure 5 : Fréquence d’occurrence de résultats non quantifiés (n = 14 878) par valeur de limite de quantification (en µg/L) [histogramme bleu] et fréquence cumulée de cette occurrence [courbe rouge].

### 6.1.2.1. Description de la distribution des concentrations en DEHP de la base de données SISE-Eaux mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (analyse descriptive simple)

Le tableau VII présente la distribution des concentrations en DEHP dans les eaux pour les différents types d’installation présents dans la base SISE-Eaux mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013.

Tableau VII : Description des données de concentrations en DEHP dans les eaux pour les différents types d’installation présents dans la base SISE-Eaux et mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 – Analyse qualitative

Type d’INS	Captages (CAP)	Mélanges de captages (MCA)	Sorties d’installations de traitement (TTP)	Unités de distribution (UDI)

N	9213	432	3398	2649
5 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1 <sup>er</sup> quartile (µg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Médiane (µg/L)	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
3 <sup>e</sup> quartile (µg/L)	< 0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1
95 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	< 1	< 1	< 0,2	< 0,1
Maximum (µg/L)	58,9	2,29	47	11

#### 6.1.2.2. Description de la distribution des concentrations en DEHP de la base de données SISE-Eaux mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 (analyse descriptive quantitative).

Le taux de censure étant supérieur à 60 %, les résultats peuvent donc être présentés selon les deux scénarii BI et BS précédemment définis pour prendre en compte les données censurées<sup>37</sup> :

Le tableau VIII résume les principaux résultats de statistiques descriptives des données de concentrations en DEHP dans les eaux pour les différents types d'installation présents dans la base SISE-Eaux entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 pour les scénarii BI et BS.

**Tableau VIII** : Principaux résultats de statistiques descriptives des données de concentrations en DEHP dans les eaux pour les différents types d'installation présents dans la base SISE-Eaux et mesurées entre le 1<sup>er</sup> janvier 2000 et le 31 décembre 2013 en fonction des scénarii BI et BS

Type d'INS	Captages (CAP)		Mélanges de captages (MCA)		Sorties d'installations de traitement (TTP)		Unités de distribution (UDI)	
	BI	BS	BI	BS	BI	BS	BI	BS
Scénario								

<sup>37</sup> OMS (1995) *Reliable evaluation of low-level contamination of food - workshop in the frame of GEMS/Food- EURO. Kulmbach, Germany, 26-27 May 1995.*

N	9213	9213	432	432	3398	3398	2649	2649
Moyenne (µg/L)	0,09	0,45	0,02	0,23	0,05	0,16	0,01	0,11
Écart-type (µg/L)	1,06	1,10	0,15	0,31	0,96	0,96	0,23	0,22
Variance ([µg/L] <sup>2</sup> )	1,13	1,21	0,02	0,10	0,92	0,91	0,05	0,05
5 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10
1 <sup>er</sup> quartile (µg/L)	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10
Médiane (µg/L)	0,00	0,20	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10
3 <sup>e</sup> quartile (µg/L)	0,00	0,90	0,00	0,10	0,00	0,10	0,00	0,10
95 <sup>e</sup> percentile (µg/L)	0,28	1,00	0,00	1,00	0,00	0,20	0,00	0,10
Maximum (µg/L)	58,40	58,40	2,29	2,29	47,00	47,00	11,00	11,00

### 6.1.3. Autres résultats nationaux

D'autres campagnes de prélèvement et d'analyse dites « exceptionnelles » ont été réalisées à la demande de la direction de l'eau et de la biodiversité (DEB) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) :

- campagne de 2011 portant sur les eaux souterraines en métropole (BRGM) ;
- campagne de 2012 portant sur les eaux de surface dans des départements et régions d'outre-mer (DOM-ROM)<sup>38</sup> et en métropole et portant sur les eaux souterraines dans les DOM-ROM (Office national de l'Eau et des milieux aquatiques (ONEMA) pour la maîtrise d'ouvrage ; INERIS, BRGM et IFREMER pour la mise en œuvre technique).

Le tableau IX précise la liste des phtalates recherchés au cours de ces différentes campagnes.

---

<sup>38</sup> *Guadeloupe, Martinique, Mayotte, Réunion et Guyane*

**Tableau IX** : Liste des phtalates recherchés dans les campagnes dites « exceptionnelles » réalisées en 2011 et 2012 à la demande de la direction de l'eau et de la biodiversité du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie.

Campagnes	Campagne eaux souterraines - Métropole	Campagne eaux surface - Métropole et DOM	Campagne eaux souterraines - DOM
Molécules	DBP	BBP	BBP
	DEP	DEP	DBP
	DMP	DIBP	
	BBP	DBP	
	DEHP	DPeP	
	DIDP		
	DINP		
	DOP		

Dans le rapport final de la campagne « exceptionnelle » d'analyse des molécules présentes dans les eaux souterraines de métropole (Lopez et Laurent, 2013), sur les 8 molécules de la famille des phtalates recherchées, seulement trois ont été quantifiées (DEHP, DEP et DBP). N'ont pas été quantifiées les molécules DIDP, DINP, DOP, BBP et DMP. Les concentrations maximales varient entre 2,97 µg/L pour le DEHP et 0,76 et 0,74 µg/L pour les deux autres phtalates. Le DEHP est la molécule ayant la plus forte fréquence de quantification et les concentrations maximales les plus élevées. Les méthodes d'analyse du DEHP présentent une LQ de 0,4 µg/L.

Une campagne nationale de prélèvements et d'analyses de neuf phtalates (DMP, DIBP, DEP, DCHP, DBP, DOP, DHP, DEHP et BBP) et un adipate (DEHA<sup>39</sup>) est initiée (Instruction n° DGS/EA4/2013/229 du 6 juin 2013). Elle sera réalisée en 2014 par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses (LHN) et portera sur les eaux brutes et traitées.

Les résultats de la campagne 2014 du LHN ne seront disponibles qu'en 2015.

<sup>39</sup> DEHA : Adipate de bis(2-éthylhexyle) (N° CAS : 103-23-1).

## 6.2 - Données de contamination des eaux conditionnées

Pour deux marques d'eau embouteillée en PET et en verre, conformément aux formulations déclarées pour la fabrication de bouteilles en PET, aucune présence de phtalates n'a été détectée (Bach-Campa, 2011 ; Bach *et al.*, 2011, 2012, 2013). L'étude toxicologique menée sur des modèles de cellules humaines (cellules HepG2 et MDA-MB453-kb2) n'a pas mis en évidence d'effet cytotoxique, génotoxique et d'activité de type œstrogénique et (anti)-androgénique dans des eaux embouteillées en PET (Bach-Campa, 2011 ; Bach *et al.*, 2011, 2012, 2013).

Une campagne nationale de prélèvements et d'analyses de neuf phtalates (DMP, DIBP, DEP, DCHP, DBP, DOP, DHP, DEHP et BBP) et un adipate (DEHA) est initiée. Elle sera réalisée en 2014 par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses (LHN), portera sur environ 160 marques d'eaux embouteillées et s'appuiera notamment sur l'expérience acquise lors de travaux réalisés dans le cadre d'un travail de doctorat (Bach-Campa, 2011).

D'autres résultats concernent des analyses de phtalates dans 12 bouteilles d'eaux qui ont aussi été réalisés par le LHN dans le contexte de l'étude de l'alimentation totale infantile<sup>40</sup>. Les résultats sont en cours de validation par les membres du GT « Méthodes analytiques ».

---

<sup>40</sup> En 2011-2014, l'Anses réalise une étude d'alimentation totale (EAT) ciblée sur la population des nourrissons et enfants en bas âge (0-3 ans), l'EAT infantile.

## 7 – Valeur de référence dans l'eau destinée à la consommation humaine

Plusieurs phtalates ont fait l'objet de la définition de valeurs guides (VG) dans les EDCH : DEHP, BBP et DBP (Tableau X).

**Tableau X** : Valeurs guides relatives aux phtalates dans les eaux destinées à la consommation humaine.

	Désignation de la valeur guide par les différentes instances	DEHP	BBP	DBP
<b>International</b>				
<b>OMS</b>	Guideline for drinking-water quality	8 µg/L	-	-
<b>Amérique du Nord</b>				
<b>Minnesota</b>	Cancer health based value (DEHP) Chronic non-cancer health based value (BBP et DBP)	7 µg/L	100 µg/L	20 µg/L
<b>Maine</b>	Drinking-water guideline	25 µg/L	-	-
<b>Rhode Island et Vermont</b>	Groundwater quality standard	6 µg/L	-	-
<b>Californie (OEHHA<sup>(1)</sup>)</b>	Public health goal	12 µg/L	-	-
<b>US EPA<sup>(2)</sup></b>	Maximum contaminant level	6 µg/L	-	-

<sup>(1)</sup> Office of Environmental Health Hazard Assessment

<sup>(2)</sup> United States Environmental Protection Agency

## 8 – Synthèse et perspectives

Les phtalates ne sont pas inclus dans le contrôle sanitaire mené en France sur les eaux destinées à la consommation humaine.

Le contrôle sanitaire prévoit l'analyse du DEHP dans le contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH (Arrêté du 11 janvier 2007 modifié).

Par ailleurs, le DEHP a été identifié comme « substance dangereuse prioritaire » à l'annexe X de la directive du parlement européen et du conseil du 12 août 2013<sup>41</sup> et une Norme de Qualité Environnementale (NQE) égale à 1,3 µg/L est fixée pour les eaux de surface.

Les données de concentrations en DEHP dans les eaux des bases ADES (BRGM) et SISE-Eaux (Ministère en charge de la santé) mesurées entre 2000 et 2013 montrent des résultats non quantifiés dans plus de 90 % des cas. Les limites de quantifications sont variables, relativement élevées et les protocoles d'échantillonnage et d'analyse des eaux ne sont pas toujours bien renseignés.

Dans le rapport final de la campagne « exceptionnelle » d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole (Lopez et Laurent, 2013) sur les huit phtalates recherchés, seulement trois ont été quantifiés (DEHP, DEP et DBP) ; les cinq autres n'ont pas été quantifiés (DIDP, DINP, DOP, BBP et DMP).

À ce jour, des données nationales sont en cours d'acquisition à partir des travaux du LHN :

- échantillonnage et analyse d'eaux embouteillées dont les résultats seront publiés fin 2014;
- échantillonnage et analyse d'eaux brutes et distribuées dont les résultats seront publiés en 2015.

## Conclusions et remarques

Le CES « Eaux » souligne que :

- les phtalates ne sont pas inclus dans les paramètres du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) excepté le DEHP au titre du contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH (Arrêté du 11 janvier 2007 modifié) ;
- même si les phtalates ne sont pas recherchés systématiquement dans le cadre des essais de migration réalisés lors de la procédure d'évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux au contact des eaux destinées à la consommation humaine (MCDE) (obtention d'une ACS ou d'un CAS), leur migration à des concentrations supérieures à 1 µg/L serait, selon les laboratoires en charge des essais, détectée lors de la recherche semi-quantitative des composés organiques volatils par CG-SM<sup>42</sup> effectué dans ce cadre ;

---

<sup>41</sup> Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

<sup>42</sup> Couplage d'une chromatographie en phase gazeuse avec une spectrométrie de masse.

- parmi les procédés de traitement qui présentent une efficacité pour diminuer les concentrations en phtalates dans les EDCH, la filtration sur charbon actif en grain, la nanofiltration et l'osmose inverse présentent une efficacité pouvant atteindre 90 %, et ces rendements d'efficacité augmentent avec la taille des groupements aryles ou alkyles des molécules ;
- des contaminations peuvent se produire lors des usages de l'EDCH après prélèvement au robinet notamment lors de stockages ou de distribution au contact de matériaux non conformes à la réglementation en vigueur ;
- l'analyse des données de la littérature concernant la contamination des eaux dans le monde par les phtalates montre :
  - o une grande variabilité des concentrations dans les eaux de consommation humaine,
  - o que la concentration maximale dans les EDCH de distribution publique se situe autour de la dizaine de microgrammes par litre,
  - o que la concentration maximale en phtalates des eaux embouteillées est généralement d'environ 7 microgrammes par litre, même si une publication décrit des concentrations en DBP et en DEHP inhabituellement élevées (jusqu'à 50 µg/L) dans des eaux minérales.

Le CES « Eaux » constate la variabilité des résultats de contamination par les phtalates observée dans des EDCH en distribution et les eaux embouteillées selon les pays et souligne que la situation en France ne pourra être mieux établie qu'avec la publication des résultats de la campagne nationale de prélèvement et d'analyses de neuf phtalates et un adipate dans les eaux (eaux brutes et eaux traitées, eaux conditionnées) initiée par le laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'Anses, pour la caractérisation des expositions hydriques de la population française.

## Références bibliographiques

### Publications

Al-Saleh, I., Shinwari, N., Alsabbaheen, A. (2011) Phthalates residues in plastic bottled waters. *Journal of Toxicological Sciences*, 36 (4), pp. 469-478.

Anses (2013). Évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux organiques des installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine (MCDE) – Modalités d'évaluation de la formulation. *Avis n° 2012-SA-0113*.

Bach-Campa C. (2011). Évaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants. *Thèse de doctorat de l'Institut national polytechnique de Lorraine / École doctorale énergie mécanique matériaux / Institut Jean Lamour (tel-00683697, version 1 - 29 Mar 2012)*.

Bach C., Dauchy X., David L., Etienne S. (2011). Physico-chemical study of PET bottles and PET bottled water [Étude physico-chimique des bouteilles d'eau conditionnées en poly(éthylène téréphtalate)]. *Materiaux et Techniques*, 99 (4), pp. 391-408.

Bach C., Dauchy X., Chagnon M.-C., Etienne S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research*, 46 (3), pp. 571-583.

Bach C., Dauchy X., Severin I., Munoz J.-F., Etienne S., Chagnon M.-C. (2013). Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139 (1-4), pp. 672-680.

Blanchard M., Teil M. J., Dargnat C., Alliot F., Chevreuil M. (2013) Assessment of adult human exposure to phthalate esters in the urban centre of Paris (France). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90 (1), pp. 91-96.

Bodzek, M., Dudziak, M., Luks-Betlej, K. (2004) Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination*, 162 (1-3), pp. 121-128.

Bošnjir, J., Puntarić, D., Galić, A., Škes, I., Dijanić, T., Klarić, M., Grgić, M., Čurković, M., Šmit, Z. (2007) Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technology and Biotechnology*, 45 (1), pp. 91-95.

Cao, X.-L. (2008) Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1178 (1-2), pp. 231-238.

- Cao X-L. (2010). Phthalates esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9, p. 21-43.
- Casajuana, N., Lacorte, S. (2003) Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia*, 57 (9-10), pp. 649-655.
- Chang, B.V., Yang, C.M., Cheng, C.H., Yuan, S.Y. (2004) Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains. *Chemosphere*, 55 (4), pp. 533-538.
- Chao, W.L., Lin, C.M., Shiung, I.I., Kuo, Y.L. (2006) Degradation of di-butyl-phthalate by soil bacteria. *Chemosphere*, 63 (8), pp. 1377-1383.
- Dévier, M.-H., Le Menach, K., Viglino, L., Di Gioia, L., Lachassagne, P., Budzinski, H. (2013) Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. *Science of the Total Environment*, 443, pp. 621-632.
- Fawell J. K. and Chipman J. K. (2001). Potential Endocrine Disrupting Substances from Materials in Contact with Drinking. *Water and Environment Journal*, Vol.15, Issue 2, p. 92-96.
- Fielding M., Fawell J.K., Franklin G.S. (1999). Exposure to endocrine disruptors via materials in contact with drinking water. *DETR Reference No: DWI 70/2/88 (CW0790)*.
- Gallo D., Paté P., Gicquel E., Dillemans M., Van Nederveelde L., Masson A. (2011). Des perturbateurs endocriniens dans notre alimentation – Partie 2 : Les phtalates. *Industries Alimentaires et Agricoles*, 42, Communiqué.
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., Lacorte, S. (2011) Migration of plasticizersphthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 28 (5), pp. 676-685.
- Hashizume, K., Nanya, J., Toda, C., Yasui, T., Nagano, H., Kojima, N. (2002) Phthalate esters detected in various water samples and biodegradation of the phthalates by microbes isolated from river water. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 25 (2), pp. 209-214.
- Hu, X., Shi, W., Wei, S., Zhang, X., Feng, J., Hu, G., Chen, S., Giesy, J.P., Yu, H. (2013) Occurrence and potential causes of androgenic activities in source and drinking water in China. *Environmental Science and Technology*, 47 (18), pp. 10591-10600.
- INERIS (2005) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Di(2-éthylhexyl)phtalate. 32 pages
- INRS (2004) Le point des connaissances sur... les phtalates. ED 5010. 2<sup>e</sup> édition. Avril 2004. 4 pages.
- Julinová, M., Slavík, R. (2012) Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management*, 94 (1), pp. 13-24.
- Keresztes, S., Tatár, E., Czégény, Z., Zárny, G., Mihucz, V.G. (2013) Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water. *Science of the Total Environment*, 458-460, pp. 451-458.

- Leivadara, S.V., Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D. (2008) Determination of organic compounds in bottled waters. *Food Chemistry*, 108 (1), pp. 277-286.
- Li, B., Qu, C., Bi, J. (2012) Identification of trace organic pollutants in drinking water and the associated human health risks in Jiangsu Province, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88 (6), pp. 880-884.
- Lopez B., Laurent A. (2013) Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final. BRGM/RP-61853-FR
- Loraine, G.A., Pettigrove, M.E. (2006) Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California. *Environmental Science and Technology*, 40 (3), pp. 687-695.
- Loureiro, I., De Andrade Brüning, I.M.R., Moreira, I. (2001) Phthalate contamination in potable waters of Rio de Janeiro City. *Progress in Water Resources*, pp. 347-355.
- Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J.M., Triassi, M. (2008) Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 25 (4), pp. 511-518.
- Naert D. (2011). PVC – Plasticiser interactions : binding of high molecular weight (HMW) phthalates withing PVC matrix. *European Council for Plasticizers and Intermediates (ECPI) Technical Report – July 26, 2011*.
- Zhang, C., Wang, Y. (2009) Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation-flocculation process. *Waste Management*, 29 (1), pp. 110-116.
- Prokúpková, G., Holadová, K., Poustka, J., Hajšlová, J. (2002) Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water. *Analytica Chimica Acta*, 457 (2), pp. 211-223.
- Qi, P., Wang, J., Li, Y., Su, F., Jin, J., Chen, J. (2011) Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with HPLC for the selective determination of monobutyl phthalate in bottled water. *Journal of Separation Science*, 34 (19), pp. 2712-2718.
- Santana, J., Giraudi, C., Marengo, E., Robotti, E., Pires, S., Nunes, I., Gaspar, E.M. (2013) Preliminary toxicological assessment of phthalate esters from drinking water consumed in Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-11.
- Schmid, P., Kohler, M., Meierhofer, R., Luzi, S., Wegelin, M. (2008) Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water Research*, 42 (20), pp. 5054-5060.
- Serôdio, P., Nogueira, J.M.F. (2006) Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Research*, 40 (13), pp. 2572-2582.
- Shi, W., Hu, X., Zhang, F., Hu, G., Hao, Y., Zhang, X., Liu, H., Wei, S., Wang, X., Giesy, J.P., Yu, H. (2012) Occurrence of thyroid hormone activities in drinking water from eastern China: Contributions of phthalate esters. *Environmental Science and Technology*, 46 (3), pp. 1811-1818.

Xu, J., Liang, P., Zhang, T. (2007) Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 597 (1), pp. 1-5.

### Législation et réglementation

Règlement (UE) n° 10/2011 modifié de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés aux Journaux Officiels des 1<sup>er</sup> juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et 23 octobre 2004).

Arrêté du 18 août 2009 relatif aux conditions d'habilitation des laboratoires en application de l'article R\*. 1321-52 du code de la santé publique.

Arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique.

Circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 99/25).

Circulaire DGS/VS4 n° 2000/232 du 27 avril 2000 modifiant la circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 2000/18).

Circulaire DGS/SD7A/2002/571 du 25 novembre 2002 relative aux modalités de vérification de la conformité sanitaire des matériaux constitutifs d'accessoires ou de sous-ensembles d'accessoires, constitués d'éléments organiques entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 2002/52).

Circulaire DGS/SD7A/2006/370 du 21 août 2006 relative aux preuves de conformité sanitaire des matériaux et produits finis organiques renforcés par des fibres, entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion d'eau minérale naturelle (publiée au Bulletin Officiel du ministère chargé de la santé n° 2006/9).

Instruction n° DGS/EA4/2013/229 du 6 juin 2013 relative aux campagnes nationales de mesures de paramètres émergents et microbiologiques dans les eaux conditionnées et de mesure du chrome total, du chrome hexavalent et des phtalates dans les eaux fournies par un réseau de distribution public.

## Annexe – MCDE contenant des phtalates

Substance autorisée pour les MCDE					MCDE	% maximum dans la formulation
Sigle	Nom	N° CAS	QM (%)	CMT <sub>robinet</sub> = LMS <sub>aliment</sub> /20 (µg/L)		
DAP*	Phtalate de diallyle	131-17-9		ND	Matériaux composites Fibres de verre PVC rigides PU	< 1 < 1 < 1 < 1
BBP*	Phtalate de benzylbutyle	85-68-7	0,1	1500	Adhésifs	30
DBP*	Phtalate de dibutyle	84-74-2	0,05	15	PVC souples Résines polyuréthanes Résines polyesters	20 10 35
DCHP**	Phtalate de dicyclohexyle	84-61-7		300	Matériaux composites	< 1
DEHP*	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	117-81-7	0,1	75	PVC souple NBR EPDM	50 10 < 1
DEP***	Phtalate de diéthyle	84-66-2	-	-	-	-
DIBP***	Phtalate de diisobutyle	84-69-5	-	-	-	-
DIDP*	Phtalate de diisodecyle' ou Diesters de l'acide phtalique avec les	68515-49-1 26761-40-0	0,1	Somme : 450	PVC souples Résines polyuréthanes NBR	40 40 5

	alcools primaires, saturés, ramifiés, en (C9-C11), contenant plus de 90 % de C10					
<b>DINP*</b>	Phtalate de di-isononyle ou Diesters de l'acide phtalique avec les alcools primaires, saturés, ramifiés, en (C8-C10), contenant plus de 60 % de C9.	68515-48-0 28553-12-0	0,1		Membranes PVC PVC souples NBR Adhésifs	30 35 10 10
<b>DMP***</b>	Phtalate de diméthyle	131-11-3	-	-	Matériaux composites Fibres de verre	< 1 < 1

\* Règlement (UE) n° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 modifié concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

\*\* Arrêté du 9 novembre 1994 modifié relatif aux matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires.

\*\*\* Résolution du Conseil de l'Europe AP (92)2 sur les auxiliaires de polymérisation qui introduisent et influencent directement la formation des polymères, sous réserve que les quantités maximales de départ utilisées demeurent inférieure à 1 % en masse.



Agence nationale de sécurité sanitaire  
de l'alimentation, de l'environnement et du travail  
14 rue Pierre et Marie Curie  
94701 Maisons-Alfort Cedex  
[www.anses.fr](http://www.anses.fr)  
[www.anses.fr](http://www.anses.fr) / [@Anses\\_fr](https://twitter.com/Anses_fr)