

Evaluation des perturbateurs endocriniens dans l'air ambient en Occitanie. Campagne 2024- Phase 1

ETU-2024-157

Edition Novembre 2024

www.atmo-occitanie.org

contact@atmo-occitanie.org

09 69 36 89 53 (Numéro CRISTAL – Appel non surtaxé)



CONDITIONS DE DIFFUSION

Atmo Occitanie, est une association de type loi 1901 agréée (décret 98-361 du 6 mai 1998) pour assurer la surveillance de la qualité de l'air sur le territoire de la région Occitanie. Atmo Occitanie est adhérent de la Fédération Atmo France.

Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'État français et de l'article L.220-1 du Code de l'environnement. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de l'article L.220-2 du Code de l'Environnement.

Atmo Occitanie met à disposition les informations issues de ses différentes études et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux. A ce titre, les rapports d'études sont librement accessibles sur le site :

www.atmo-occitanie.org

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Atmo Occitanie.

Toute utilisation partielle ou totale de données ou d'un document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit obligatoirement faire référence à **Atmo Occitanie**.

Les données ne sont pas systématiquement rediffusées lors d'actualisations ultérieures à la date initiale de diffusion.

Par ailleurs, **Atmo Occitanie** n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec **Atmo Occitanie** par mail :

contact@atmo-occitanie.org

SOMMAIRE

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS	3
1.1. CONTEXTE	3
1.2. OBJECTIFS.....	4
2. LE DISPOSITIF D’EVALUATION	5
2.1. PERTURBATEURS ENDOCRINIENS RECHERCHES.....	5
2.2. DISPOSITIF D’ECHANTILLONNAGE.....	7
1.1.1 Site de mesure.....	7
2.1.1 Période de mesure.....	8
3.1.1 Dispositif de prélèvement.....	8
3. RESULTATS DES MESURES	9
3.1. NOMBRE DE MOLECULES PE QUANTIFIEES	10
3.2. CONCENTRATION DES MOLECULES PE.....	11
3.3. RESULTATS DETAILLES PAR FAMILLE	12
4.1.1 Phtalates	12
5.1.1 HAP.....	14
6.1.1 Alkylphénols : Détergents, plastiques.....	16
7.1.1 Insecticides	18
8.1.1 Les parabènes.....	20
9.1.1 Polychlorobiphényles : PCB.....	22
10.1.1 Organochlorés : HCB, PeCB et 44’DDE	24
11.1.1 Les muscs synthétiques.....	26
12.1.1 Polybromodiphénylethers (PBDE)	28
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	29
TABLE DES ANNEXES	30
ANNEXE 1 : METHODOLOGIE DE CONDITIONNEMENT, DE PRELEVEMENT ET D’ANALYSE	31
Le conditionnement des échantillons.....	31
Le dispositif de prélèvement.....	32
La méthode d’analyse	33
ANNEXE 2 : LIMITE DE QUANTIFICATION DES MOLECULES.....	35
ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS PAR ECHANTILLONS ET PAR SITES DE MESURE.....	37

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

1.1. Contexte

Les Perturbateurs Endocriniens (PE) sont des substances chimiques d'origine naturelle ou anthropiques qui dérèglent le fonctionnement hormonal des organismes vivants. Ils se retrouvent dans un grand nombre de produits de consommation courante (cosmétiques, alimentation, plastiques...) et dans différents milieux (air, eau, sol). Aujourd'hui en France, il n'existe pas de classification exhaustive reconnue par les autorités sanitaires sur les substances potentielles à caractère « PE ».

D'après l'Anses¹, de manière générale, en dessous d'un certain niveau d'exposition, l'organisme déploie des mécanismes de défense afin d'éviter l'apparition d'effets sanitaires, on parle alors d'effet à seuil. Les perturbateurs endocriniens sont suspectés d'agir différemment, sans effet de seuil, pouvant ainsi entraîner des effets même à faibles doses.

Pour appréhender au mieux les effets de perturbateurs endocriniens il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre de multiples molécules chimiques au sein de l'organisme, on parle « d'effets cocktails ». Plusieurs projets² de recherche sont actuellement en cours sur ce sujet complexe.

De nombreux acteurs s'engagent dans des programmes d'améliorations des connaissances et politiques de réduction de la présence de ces perturbateurs endocriniens dans divers compartiments environnementaux (eaux, air, sols, alimentation). Parmi l'ensemble des acteurs nous pouvons retrouver :

- L'Anses, qui dans le cadre de la 2^{nde} stratégie nationale pour les perturbateurs endocriniens (SNPE2), met en place une multitude d'actions en matières d'amélioration des connaissances, d'identification des substances PE prioritaires et autres...
- La Région Occitanie qui dans le cadre de la déclinaison du Plan Régional Santé Environnement (PRSE) et de la stratégie régionale PE (plan d'action régional), met en place une dizaine d'engagements dans le but d'améliorer les connaissances et de réduire l'utilisation des PE sur le territoire.
- De nombreuses collectivités territoriales qui se sont engagées ces dernières années à développer des bonnes pratiques afin de réduire l'exposition aux perturbateurs endocriniens. Cet engagement se traduit par la signature d'une charte « Villes et territoires sans perturbateurs endocriniens (VTSPE) », rédigée par le Réseau Environnement Santé, et qui incite les collectivités signataires à agir sur 5 points :
 - Interdire l'usage des produits phytosanitaires et biocides qui contiennent des perturbateurs endocriniens ;
 - Réduire l'exposition aux perturbateurs endocriniens dans l'alimentation ;
 - Favoriser l'information de la population et des professionnels ;
 - Mettre en place des critères d'éco conditionnalité interdisant les perturbateurs endocriniens dans les contrats et les achats publics ;
 - Informer tous les ans les citoyens sur l'avancement des engagements pris.

¹ ANSES : L'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail <https://www.anses.fr/fr/content/travaux-et-implication-de-lanses-sur-les-perturbateurs-endocriniens>

² <https://presse.inserm.fr/leffet-cocktail-des-perturbateurs-endocriniens-mieux-compris/41920/>

- La communauté scientifique des établissements universitaires et de recherche qui étudient ces molécules sous différents angles (chimie, biologie, toxicologie, ecotoxicologie...).

En 2018, le baromètre³ de Santé-Environnement — Perception, connaissances et comportements en Occitanie — menée par la CREAL-ORS Occitanie a mis en lumière les principales préoccupations environnementales des habitants de la région. Ainsi, pour limiter les risques environnementaux sur la santé, la lutte contre la pollution atmosphérique est l'action la plus souvent citée par la population interrogée. Face aux interrogations qui se multiplient et à la demande croissante d'action en faveur d'une meilleure qualité de l'air, l'objectif affiché par Atmo Occitanie est d'enrichir le socle de connaissances sur la composition de l'air en substances à caractère perturbateur endocrinien. Pour cela, Atmo Occitanie a lancé une étude de faisabilité entre 2022 et 2024 sur l'évaluation des perturbateurs endocriniens dans l'air sur Toulouse, dont les résultats se trouvent sur le site internet d'Atmo Occitanie : www.atmo-occitanie.org.

Suite à la confirmation de la faisabilité d'évaluation des PE dans l'air ambiant, Atmo Occitanie a construit en 2023 une stratégie globale d'évaluation des PE en Occitanie. **Dès 2024, une campagne exploratoire a été mise en place intégrant des mesures de PE sur 5 environnements, 3 en milieu urbain et 2 en milieu rural. A l'heure actuelle, les mesures seront réalisées au moins pendant 3 ans.**

1.2. Objectifs

L'évaluation de la présence de perturbateurs endocriniens dans l'air est une thématique émergente et fait partie intégrante de la stratégie d'Atmo Occitanie « Préparer l'observatoire de demain ». Elle répond aux objectifs suivants :

- Réaliser un état des lieux, qualitatif et quantitatif, de la présence de perturbateurs endocriniens dans le compartiment air ambiant ;
- Valoriser la surveillance des PE dans l'air ambiant. Les résultats de mesures de PE doivent être partagés au plus grand nombre afin de répondre aux interrogations grandissantes sur ce sujet encore trop peu étudié à ce jour. Ils doivent permettre d'emmagasiner des connaissances et de bancariser des données de mesures afin de pouvoir à terme évaluer l'exposition des populations à la présence de perturbateurs endocriniens dans l'air.
- Pérenniser et développer le suivi des PE en région. La valorisation des résultats de mesures ainsi que la collaboration d'Atmo Occitanie avec les différents acteurs de la thématique doivent permettre d'alimenter les diagnostics des territoires engagés dans des programmes d'action de réduction des perturbateurs endocriniens (signataires de la charte VTSPE, plans régionaux et contrats locaux de santé), de pérenniser la surveillance des PE en Occitanie après 2026.

Ce rapport présente les résultats de l'étude exploratoire des mesures de perturbateurs endocriniens dans l'air effectuée en Occitanie sur la période de mars à avril 2024.

³ Baromètre santé & environnement, 2018 : <https://creaiors-occitanie.fr/barometre-sante-environnement-2018-perception-connaissances-et-comportements-en-occitanie/>

2. LE DISPOSITIF D'ÉVALUATION

En l'absence de contexte réglementaire et de guide technique national sur l'évaluation de substances à caractère perturbateur endocrinien, Atmo Occitanie s'est inspiré du protocole d'évaluation élaboré par Atmo Hauts de France et le laboratoire d'analyse des micropolluants de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes (EPHE) rattaché à l'UMR Metis (Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols), dont l'étude sur les perturbateurs endocriniens (PE) de 2015 à 2017 fait référence dans le réseau des AASQA (© Atmo Hauts-de-France – Rapport⁴ N°05/2016/PDES).

Cette étude a permis de mettre en évidence la présence d'une multitude de substances perturbatrices endocriniennes différentes, sur des environnements divers et tout au long de l'année. Elle a également montré la présence de substances PE en plus grande concentration selon certaines périodes de l'année, selon la famille des composés et des sources d'émissions associées.

Dès lors, sur la base des conclusions de cette étude d'ampleur régionale et du retour d'expérience transmis par nos collègues d'Atmo Hauts-de-France, Atmo Occitanie a mis en place une étude exploratoire de mesure de PE dont le dispositif d'évaluation est présenté ci-dessous.

2.1. Perturbateurs endocriniens recherchés

Les familles de composés recherchés (56 molécules) ainsi que les sources d'émissions sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Familles	Sources d'émissions	Molécules recherchées
Phtalates	Plastifiants, plastiques, cosmétiques : DEHP étant principalement utilisé dans le chlorure de polyvinyle (PVC) : fenêtres, ballons, colle, lubrifiants, câbles, contenant alimentaire...	DMP, DEP, DIBP, DNBP, BBP, DEHP, DnOP
HAP	Sources de combustion incomplète : fumée de cigarette, émission des moteurs diesels/essence, cheminées, chaudières, incendies...	Acenaphtene, Acenaphtylene, Naphtalene, Anthracene, Fluorene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo_a_anthracene, Chrysene, Benzo_a_pyrene, Benzo_b_fluoranthene, Benzo_k_fluoranthene, Benzo_g_h_i_perylen, Dibenzo_a_h_anthracene, Indeno_1_2_3-cd_pyrene
Insecticides	Insecticides : contre les insectes, moustiques, etc	Cypermethrin, Deltamethrin, Lindane, DEET
Organochlorés	Organochlorés : Anciens pesticides ou métabolites d'anciens pesticides, 44'DDE, PeCB et HCB. Le PeCB a été utilisé en tant que pesticides, comme retardateurs de flamme ou comme fluides diélectriques (comme les PCB) et est un produit de dégradation de l'HCB. Le 44'DDE est le produit de dégradation de l'insecticide DDT. Le triclosan est un conservateur, antimicrobien et antifongique	44'-DDE, PeCB, HCB, Triclosan
Polychlorobiphényles (PCB)	Fluides diélectriques dans les transformateurs et condensateurs, fluides hydraulique ou caloporteurs	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180
Polybromodiphényléthers (PBDE)	Retardateurs de flammes dans mousse de polyuréthane, plastiques, rembourrage de meubles, tapis, textiles non destinés à l'habillement, isolants électriques, ordinateurs, téléphones et téléviseurs	28, 47, 100, 99, 154, 153
Parabènes	Conservateurs, Antifongiques et antimicrobien dans les cosmétiques, l'alimentaire, les produits ménagers, de soins, industries textile, plastiques	Methyl paraben, Ethyl paraben, Propyl paraben, Butyl paraben
Alkylphénols	Ils sont synthétisés pour leurs propriétés tensioactives qui permettent une meilleure dispersion des liquides et la miscibilité de certaines substances telles que l'huile et l'eau. Ainsi, ils sont largement utilisés dans l'industrie. L'industrie textile les emploie comme agent mouillant, dispersants, émulsifiants ou encore comme détergents. Ils sont également utilisés dans les peintures, la production de pâtes ⁴ et papiers, le traitement des métaux	Octyl (OP), Nonyl (4 NP), OP1EO, OP2EO, NP1EO, NP2EO
Muscs synthétiques	Fragrances dans les produits cosmétiques, les parfums, les désodorisants, les savons, les détergents, les produits d'hygiène, les bougies parfumées...	Galaxolide®, Tonalide®

⁴ Evaluation des Perturbateurs Endocriniens par Atmo Hauts-de-France : <https://www.atmo-hdf.fr/etude/perturbateurs-endocriniens-interference>

Cette liste a été définie sur la base du panel de substances étudiées dans le cadre de l'étude des perturbateurs endocriniens 2016-2017 réalisée par Atmo Hauts-de-France, substances appartenant soit à des familles de molécules dangereuses ou prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (Directive n°2000/60/CE, 2000), soit à des molécules dites émergentes, car encore peu étudiées dans notre environnement, appartenant à la liste⁵ de composés de l'Anses « nécessitant l'acquisition de données relatives à leur occurrence dans l'air ambiant et potentiellement de données sanitaires ».

Informations complémentaires sur les molécules PCB et PBDE recherchées

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle, synthétisés sous forme de mélanges. Ils forment une famille de composés ayant la même structure chimique. Comme évoqué dans le rapport de l'INERIS⁶ : « Parmi les 209 congénères existants, 7 ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (Bruxelles) comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques (sédiment, sang, chair, graisse) du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques (Dargnat et Fisson, 2010). Les « PCB indicateurs » représentent près de 80 % des PCB totaux ».

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont une suite de 209 produits chimiques bromés différents, utilisés notamment comme retardateur de flamme sur les textiles et les matières plastiques et les textiles. Ils ont aussi été utilisés dans les années 1970 et 1980 pour l'extraction pétrolière. Pour des raisons principalement analytiques, 7 congénères dits PBDE indicateurs ont été analysés dans la plupart des études (source : rapport⁷ de Santé publique France).

⁵ ANSES, 2018 : Polluants « émergents » dans l'air ambiant Identification, catégorisation et hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air : <https://www.anses.fr/en/system/files/AIR2015SA0216Ra.pdf>

⁶ INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphényles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

⁷ Imprégnation de la population française par les retardateurs de flamme bromés. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, septembre 2019. 61 p. Disponible à partir de l'URL : www.santepubliquefrance.fr

2.2. Dispositif d'échantillonnage

1.1.1 Site de mesure

Poursuite des mesures sur le site de Toulouse

Les mesures initiées à l'été 2022 lors de l'étude de faisabilité sur le site urbain de Toulouse se poursuivent en 2024.

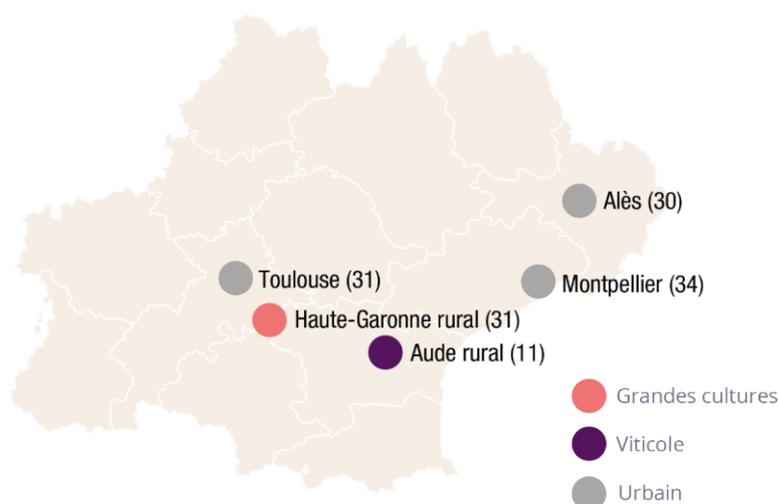
Mise en place de mesures de PE a Montpellier et Alès

- En 2024, des mesures de PE sont réalisées en plein cœur de ville sur Montpellier. Un suivi des PE est donc assuré sur les deux plus grandes agglomérations de la région, Toulouse et Montpellier. Un suivi dans un environnement très urbain est essentiel au regard de l'enjeu d'exposition des personnes et de la multitude de sources d'émission connues des perturbateurs endocriniens (trafic routier, processus de combustion, secteur résidentiel, activités industrielles ...).
- Des mesures sont également réalisées dans le centre-ville d'Alès, proche de la gare SNCF. L'objectif de ce suivi est d'évaluer si le bassin industriel dans le Nord-Est du territoire peut avoir une influence sur les mesures de PE au centre-ville.

Suivi des PE dans 2 environnements ruraux

Le suivi des PE est également réalisé dans l'environnement de deux sites situés en milieu rural, dans les départements de l'Aude et de la Haute-Garonne, afin d'évaluer la présence de molécules liées aux activités agricoles, liées aux processus de combustion de biomasse et autres. Les mesures ont été mises en place sur ces deux sites car ce sont sur ces deux sites que la présence de molécules pesticides était la plus importante du suivi régional au moment de l'élaboration de la stratégie de mesure.

Les mesures sur ces 5 sites seront maintenues sur l'ensemble de la campagne (les 3 années exploratoires) dans le but de s'affranchir de phénomènes climatiques exceptionnels pouvant induire un biais sur les mesures et ainsi observer une évolution de l'exposition aux PE sur ces territoires. Une évaluation de la pertinence des sites sera réalisée chaque année en fonction des résultats de mesures.



3. RESULTATS DES MESURES

Préambule :

- Chaque concentration ambiante a été calculée selon la formule suivante :

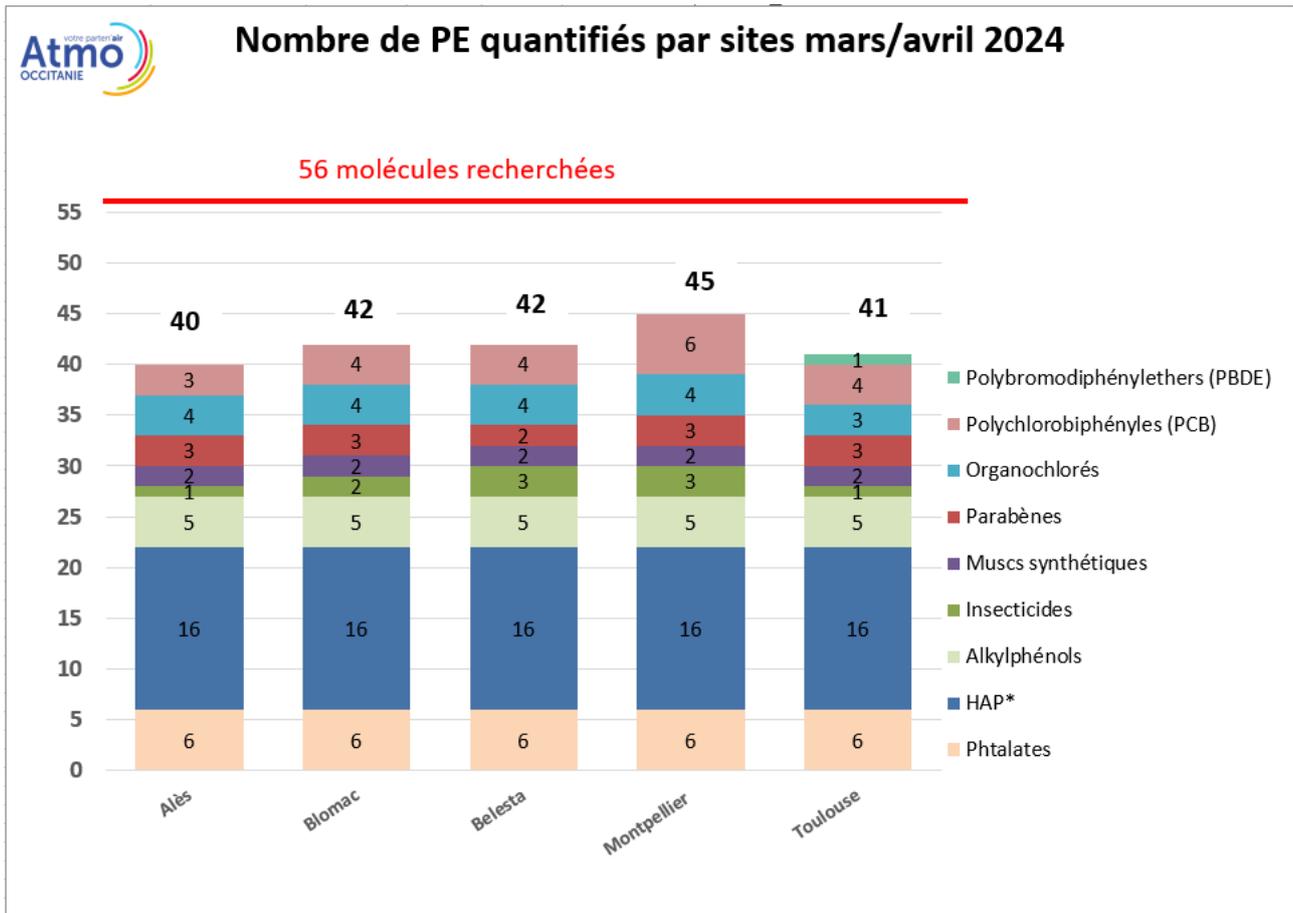
$$C_i = m_i/V$$

où m_i est la concentration de la substance i dans l'extrait, en nano grammes dans l'échantillon prélevé, V est le volume d'air prélevé en m^3 réel (à $T^\circ C$ et P ambiante).

- Les résultats sont exprimés en concentration totale dans l'air, ce qui correspond à la somme des concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire.
- Les composés sont exprimés soit individuellement, soit en somme de composés d'une même famille.
 - Phtalates = somme de 7 phtalates
 - Alkylphénols = somme des alkylphénols (OP + NP)
 - Alkylphénols éthoxylates = somme des 4 alkylphénols éthoxylates
 - HAP = somme de 15 des 16 HAP. Après avoir échangé avec les chercheurs EPHE de l'UMR Metis, le naphthalène étant très volatil, il ne peut être exploité précisément de manière quantitative, il sera donc exploité en parallèle des autres HAP et présenté de manière indicative.
 - Parabènes = somme de 4 parabènes
 - PCB ind = somme des 7 PCB indicateurs
 - PBDE = somme des 6 PBDE
- Le nombre et la fréquence de quantification des différents composés recherchés dépend des limites de quantification qui sont présentées en annexe 2.

3.1. Nombre de molécules PE quantifiées

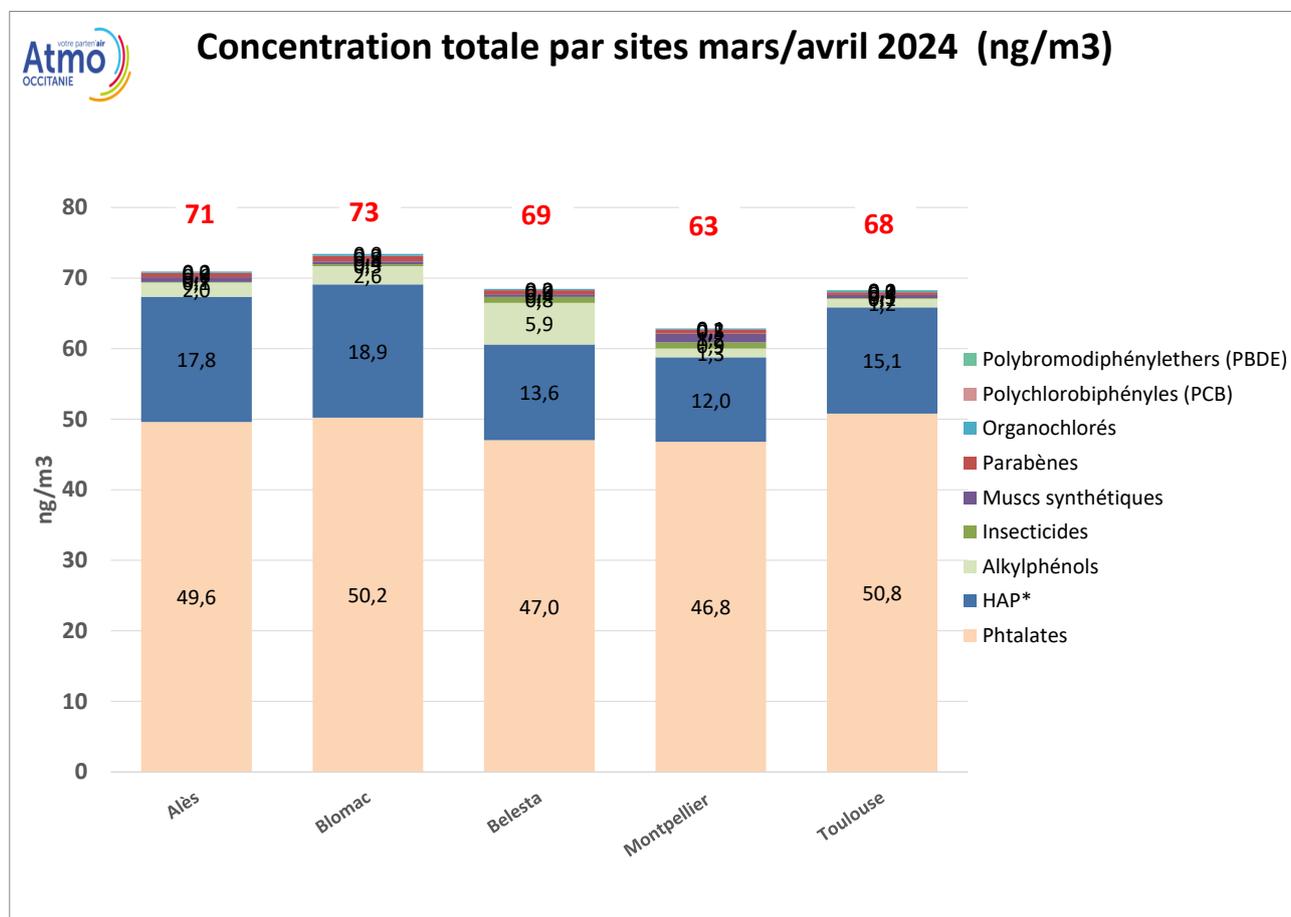
Le graphique ci-dessous présente le nombre de molécules PE quantifié parmi les 5 sites d'étude.



- Parmi les 3 échantillons mis en place entre mars et avril 2024 entre 40 et 45 molécules PE ont été quantifiées sur les différents sites de mesures sur les 56 substances recherchées.
- Parmi les molécules non quantifiées (c'est-à-dire dont les concentrations sont inférieures aux limites de quantification, cf. annexe), on retrouve principalement des PBDE ainsi que des PCB. Le détail des taux de quantification pour chaque molécule est présenté dans les paragraphes par famille.

3.2. Concentration des molécules PE

Le graphique ci-dessous présente la somme des concentrations par famille de PE sur les différents sites de mesure.



*La concentration totale de HAP a été calculée en sommant l'ensemble des HAP excepté le naphthalène dont la volatilité extrêmement importante du composé ne permet pas une exploitation quantitative précise.

- Les phtalates, issus principalement des plastifiants et cosmétiques, est la famille de composés quantifiés en plus grande quantité. Ils sont suivis des HAP (principalement émis par des processus de combustion) et des Alkylphénols (sources : plastiques, résines phénoliques, détergents).
- Concernant les autres familles de PE, les concentrations totales sont inférieures à 1,2 ng/m³.

Comme observé en 2016 sur l'étude réalisée par Atmo Hauts-de-France, les phtalates sont les contaminants recherchés les plus abondants dans l'air suivis des HAP et des Alkylphénols.

3.3. Résultats détaillés par famille

4.1.1 Phtalates

Les phtalates font partie d'une classe de produits chimiques utilisés à grande échelle au niveau industriel et sont présents dans de nombreux produits du quotidien, dans des matériaux de construction et d'ameublement.

Les phtalates de poids moléculaire élevé, tels que le DEHP et le DiBP, sont utilisés comme plastifiants pour conférer de la flexibilité à des matériaux en chlorure de polyvinyle (PVC).

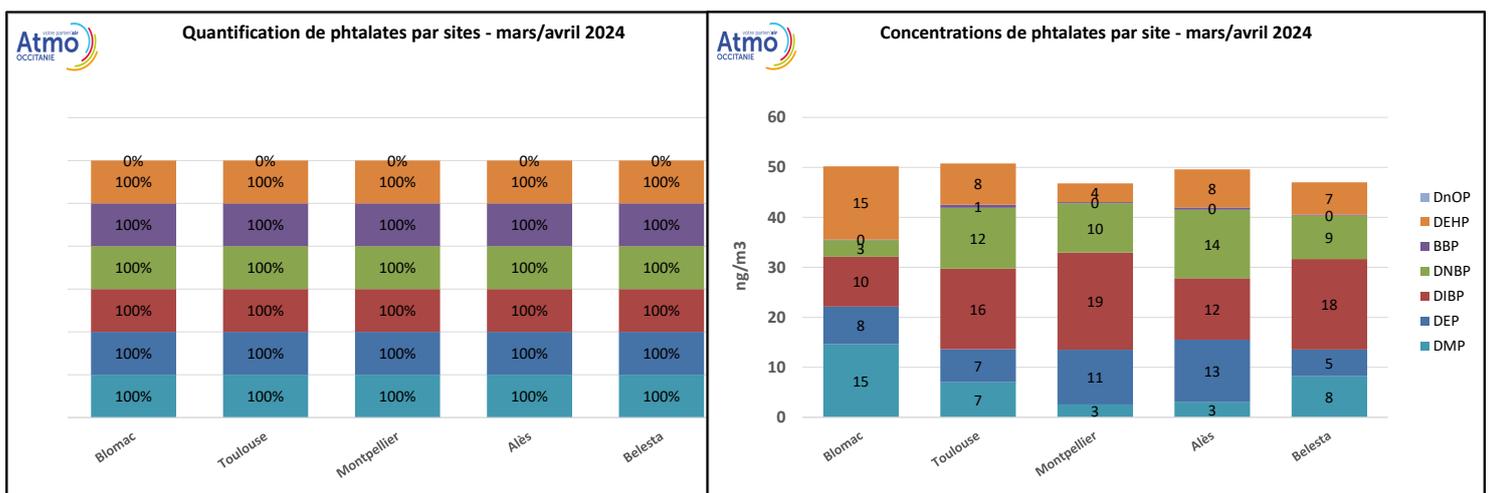
Les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates où ils sont notamment incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau. Les phtalates de faible poids moléculaire, tel que le phtalate de diéthyle (DEP) et le phtalate de dibutyle (DNBP) sont ajoutés aux shampoings, lotions et autres produits de soins personnels afin de préserver leur parfum.

Ils peuvent également être utilisés pour la fabrication de nombreux produits (peintures, vernis, colles, mastic, laques, encres, produits ménagers, produits phytosanitaires, ...) et sont utilisés par les industries du caoutchouc, de la photographie, des papiers et cartons, du bois, des matériaux de construction et dans l'industrie automobile.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

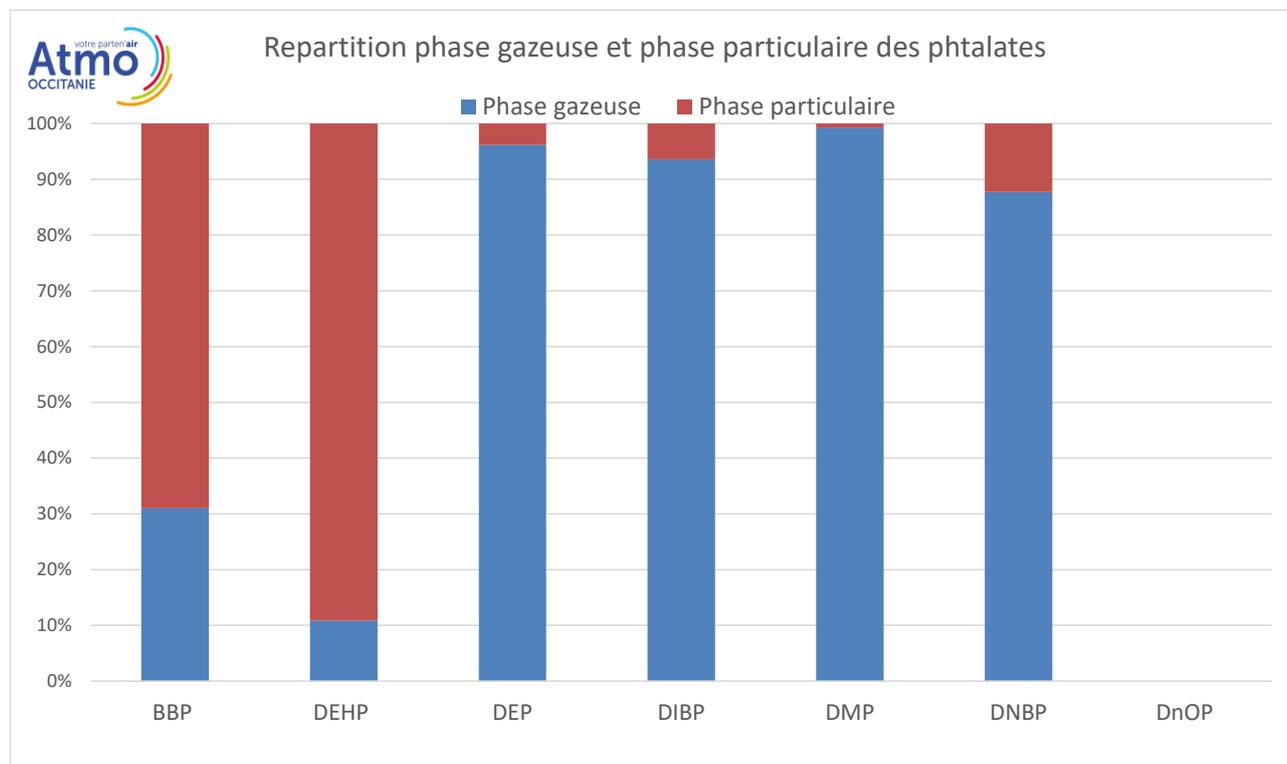
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- 6 phtalates sont quantifiées sur tous les échantillons sur l'ensemble des sites. Seul le DnOP n'a pas été quantifié.
- Les concentrations des différents phtalates varient fortement en fonction des sites de mesures. Seul le BBP n'est que peu quantifié.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations de phtalates mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Montpellier.



- Les phtalates sont majoritairement quantifiés en phase gazeuse. Le DEHP est présent de manière plus significative en phase particulaire car en phase gazeuse le DEHP se dégrade très rapidement⁸ dans l'atmosphère.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats.

⁸ Voir rapport INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques, FTE DEHP, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 207028 - v1.0, 06/06/2023.

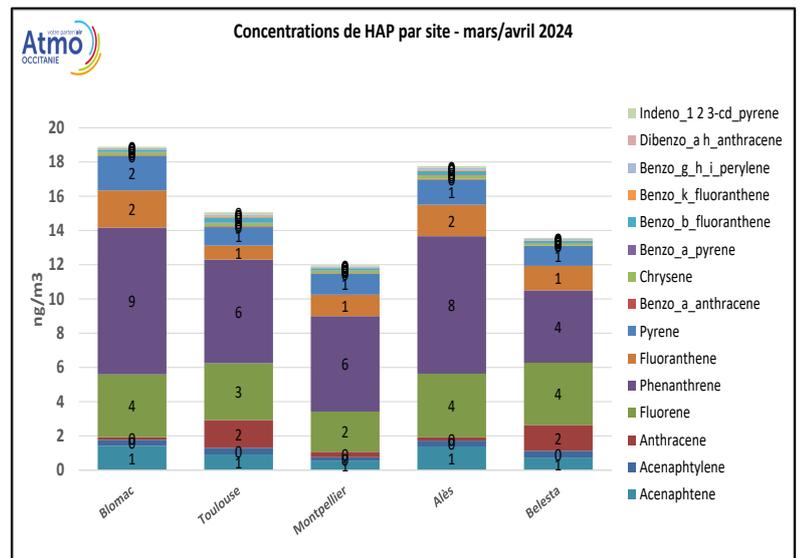
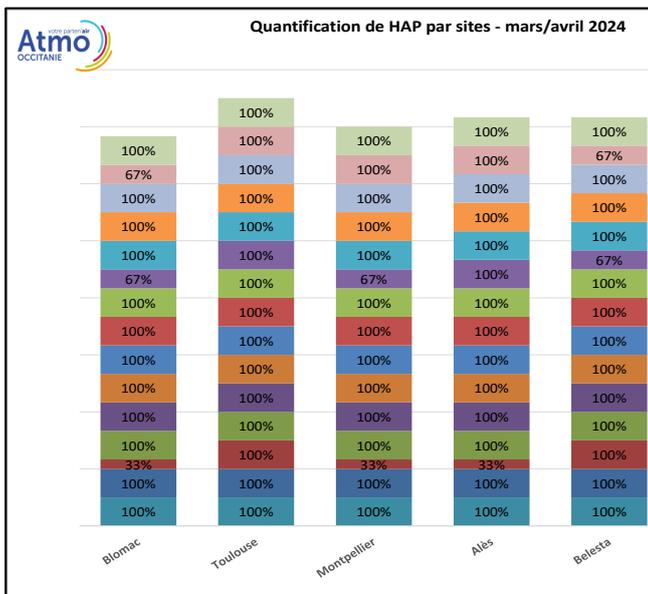
5.1.1 HAP

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des polluants issus de la combustion incomplète de la matière organique. Ils sont émis dans l'air principalement par le chauffage résidentiel et le trafic routier ; on les trouve à l'état gazeux et dans les particules. Les HAPs se forment aussi lors de la cuisson de grillades et dans les fritures, ils peuvent être présents dans l'alimentation, ou dans certaines habitudes de consommation (le tabac). Certains composés de la famille des HAPs sont des cancérogènes connus, comme le benzo[a]pyrène.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

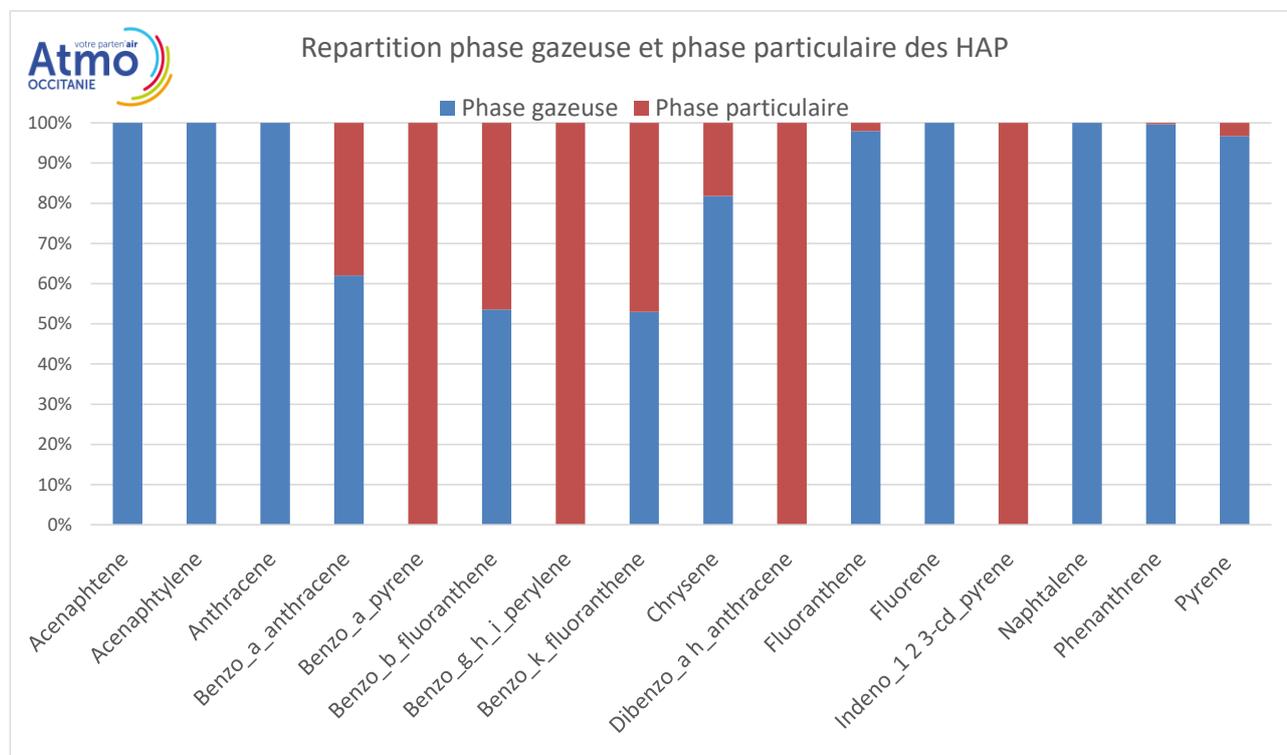
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- 12 sur 16 HAP sont quantifiées sur près de 80% des échantillons parmi l'ensemble des sites.
- En termes de concentrations, on quantifie principalement le Phenanthrene ainsi que le Fluorène, provenant principalement de la combustion incomplète de matières organique et d'hydrocarbures.

1. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations de HAP mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Bélesta



- Les HAP aux concentrations les plus élevées, Phenanthrene, Fluorene, Fluoranthene, Acenaphthylène sont quasi exclusivement quantifiés en phase gazeuse.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats.

6.1.1 Alkylphénols : Détergents, plastiques

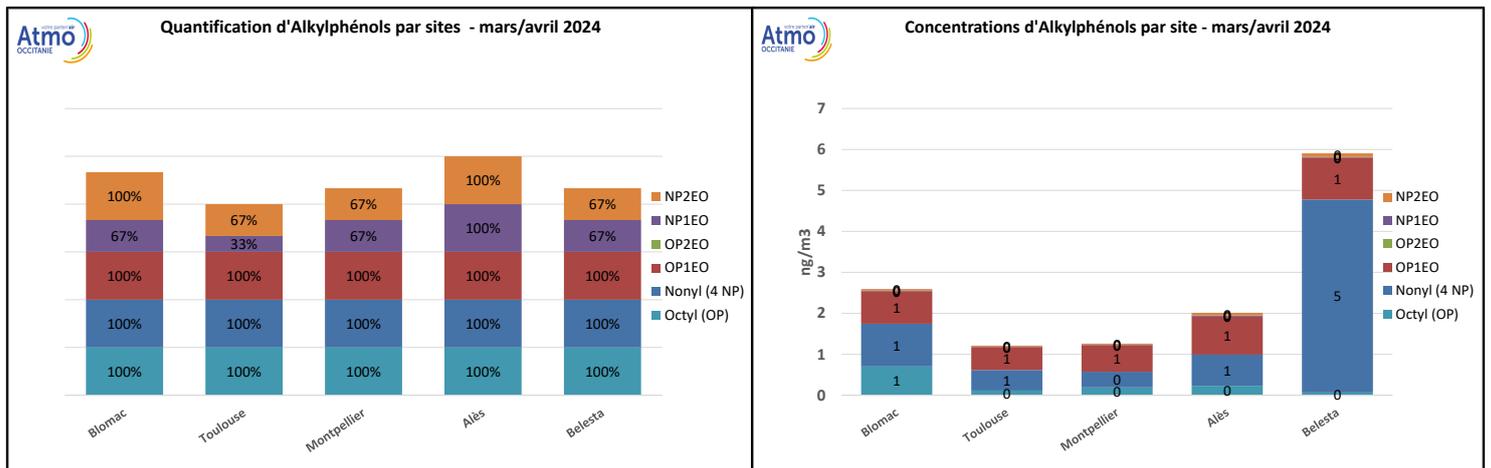
Les alkylphénols sont massivement produits et utilisés comme précurseurs de détergents, comme additifs de carburants et lubrifiants, pour la production de polymères et notamment comme composants des résines phénoliques. Ce sont également des éléments de base pour produire des parfums, des élastomères thermoplastiques, de antioxydants, des produits et matériaux retardateurs de flamme, etc.

Outre leur utilisation pour produire des résines alkylphénoliques, les alkylphénols se trouvent aussi dans les pneus, adhésifs, revêtements divers, papier carbone et caoutchoucs haute performance.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

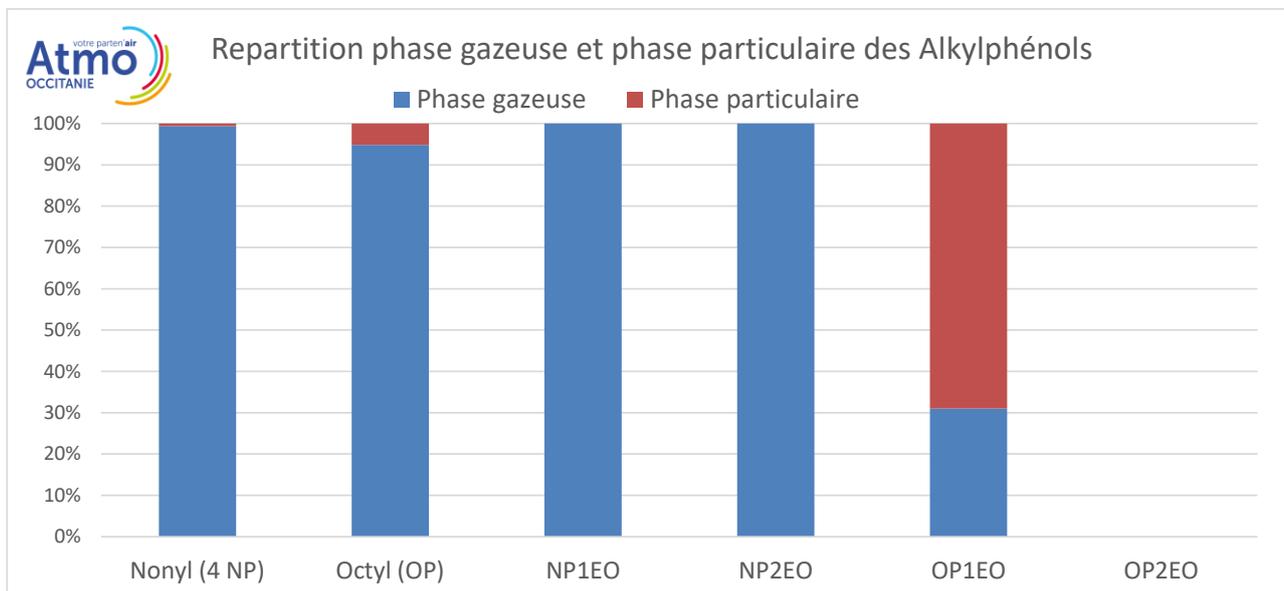
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- 4 sur 6 alkylphénols sont quantifiées sur près de 80% des échantillons parmi l'ensemble des sites.
- En termes de concentrations, on quantifie notamment le 4-NP et le OP1EO issus principalement des détergents, cosmétiques, produits de nettoyage et utilisés dans large gamme de produits industriels et de textile. Le 4-NP est logiquement quantifié en plus grande nombre car il représente 80% de l'utilisation d'Alkylphénols dans le monde.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations de alkyphénols mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Bélesta.



- La majorité des alkyphénols sont principalement quantifiés en phase gazeuse, notamment le plus présent en termes de concentrations le 4 NP.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats.

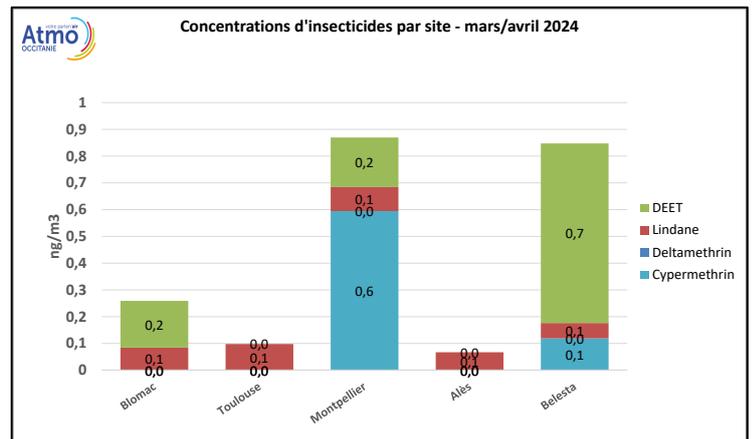
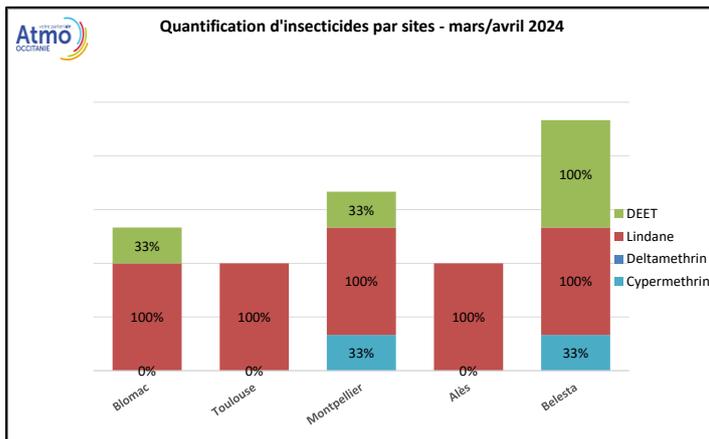
7.1.1 Insecticides

Le **DEET** est un produit chimique utilisé comme répulsif contre les insectes, moustiques, puces, tiques, mouche piquante des étables et aoûtats. La **cyperméthrine** et la **deltaméthrine** (famille des pyréthriinoïdes) sont des insecticides utilisés dans les produits de traitement des bois de construction et surtout dans les préparations insecticides en agriculture, comme en usage domestique. Le **lindane** a été autorisé en agriculture jusqu'en 1998 et plus tardivement dans les produits pharmaceutiques pour le traitement de la gale et l'élimination des poux.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

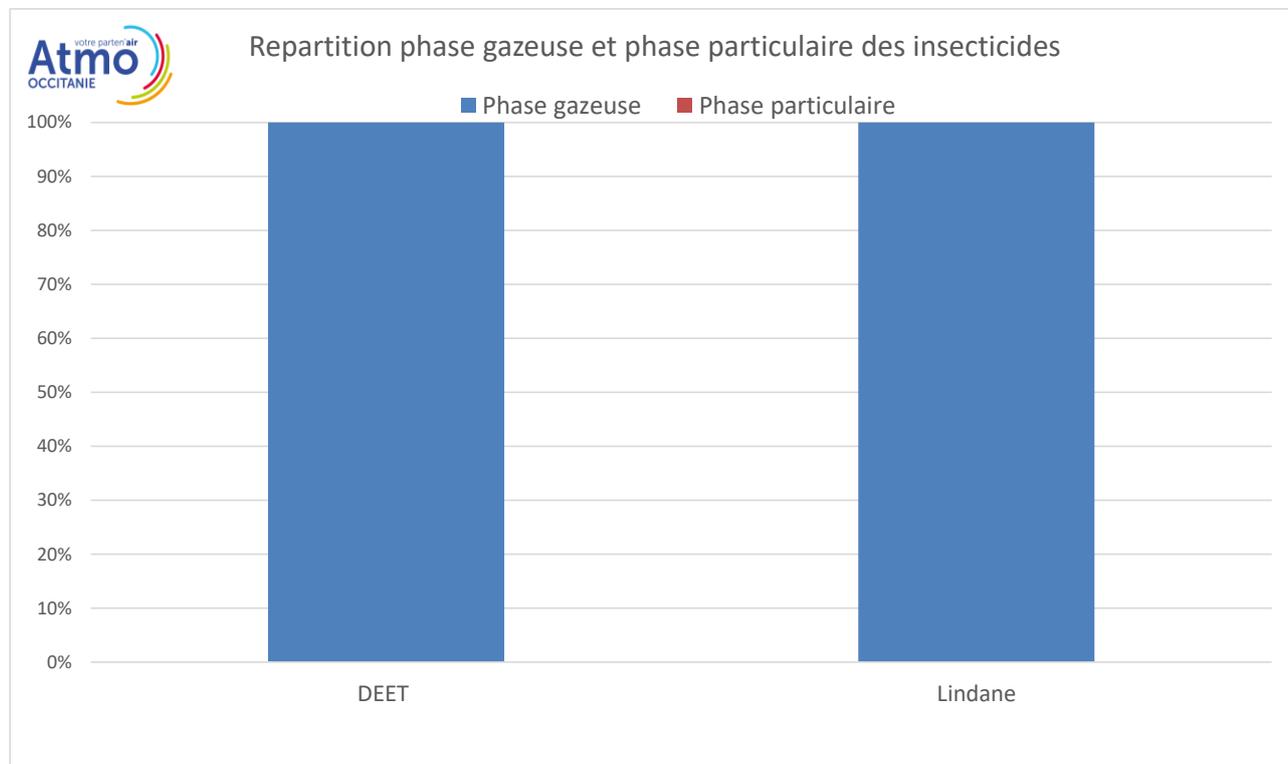
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- On observe la présence de lindane dans tous les échantillons des 5 sites de mesures.
- En termes de concentrations, on quantifie principalement le 4 DEET et la cyperméthrine, insecticide utilisés dans les produits de traitement des bois de construction et également dans les préparations insecticides en agriculture, comme en usage domestique.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations des insecticides mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Montpellier.



- Les deux insecticides sont exclusivement quantifiés en phase gazeuse.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats

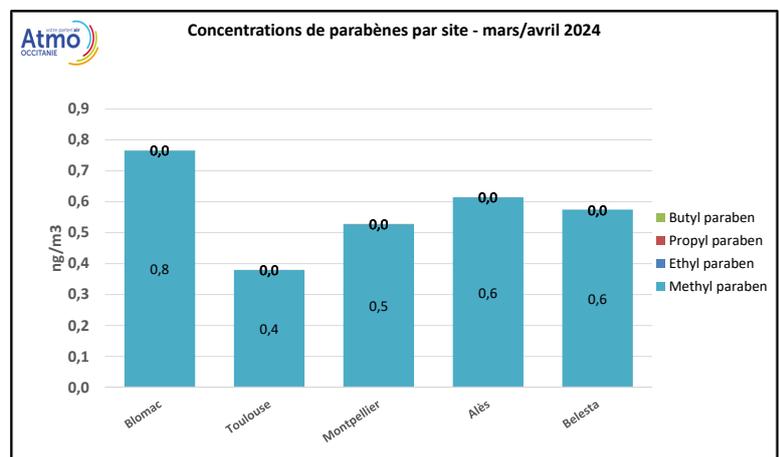
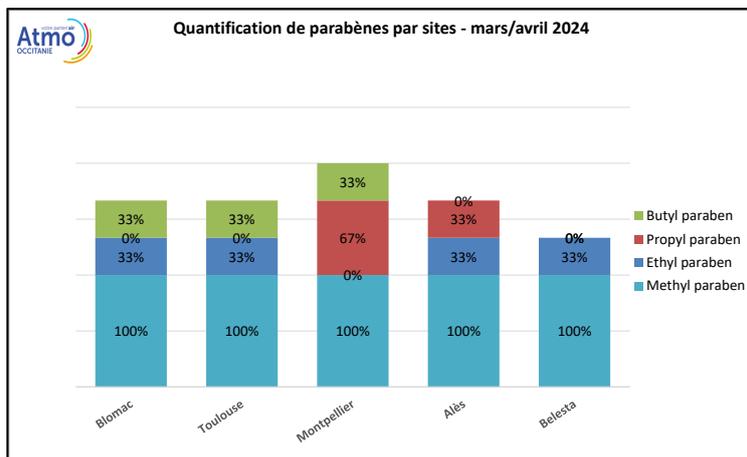
8.1.1 Les parabènes

Les **parabènes** sont des substances présentant des propriétés antibactériennes et antifongiques, ils sont très largement utilisés comme conservateurs dans les cosmétiques (shampoings, crèmes hydratantes, mousses à raser...), les médicaments et les aliments comme additifs alimentaires. Ils peuvent également être utilisés comme conservateur dans les produits du tabac, dans certains produits ménagers (lessives) et entrent dans la formulation de vernis, colles, adhésifs, cirages.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

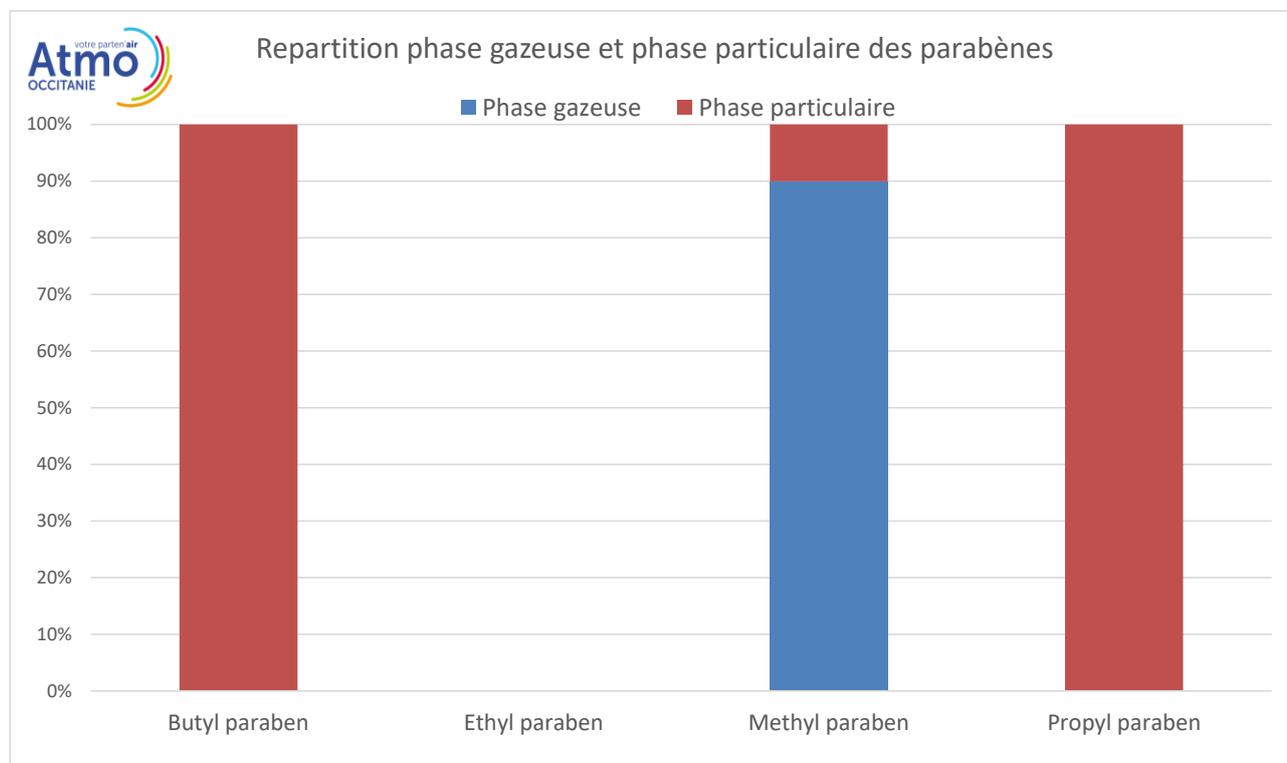
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- On observe la présence du méthylparabène dans chaque échantillon des 5 sites d'étude.
- En termes de concentrations, on quantifie exclusivement le méthylparabène, conservateur antimicrobien et antifongique essentiellement utilisé dans les cosmétiques, cette molécule est le parabène le plus utilisé dans le secteur industriel en raison de sa grande solubilité et de son effet synergique.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations des parabènes mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Montpellier.



- Le méthylparabène, molécule la plus quantifiée parmi les 4 parabènes recherchés, est principalement retrouvé en phase gazeuse en raison notamment de sa volatilité plus importante⁹ que les 3 autres molécules. L'interprétation des résultats du butyl paraben et propyl parabène est à prendre avec du recul en raison de leur faible fréquence de quantification.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats

⁹ INERIS, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Parabènes, DRC-15-136881-10349A, p. 40 (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

9.1.1 Polychlorobiphényles : PCB

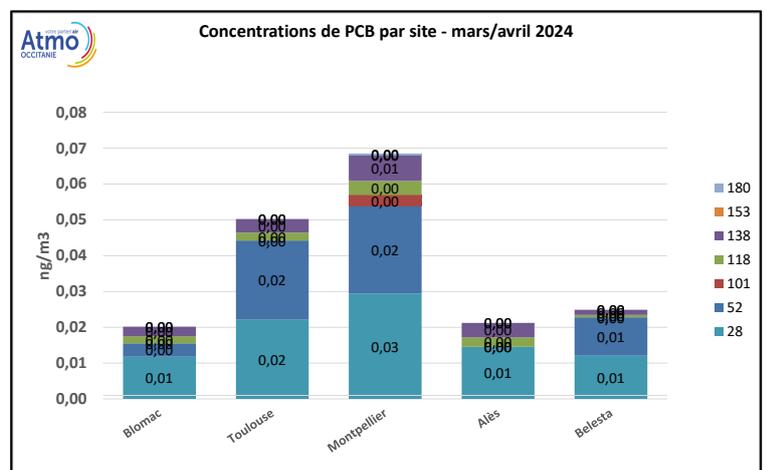
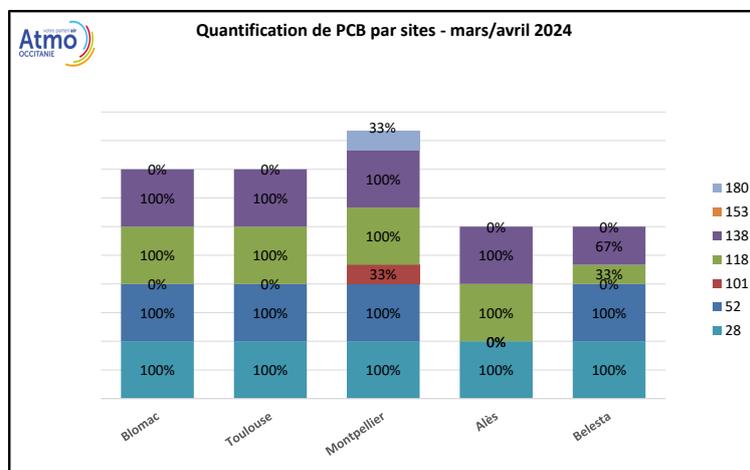
Les PCB, qui constituent une famille de 209 congénères, ont été utilisés entre 1930 et 1970 comme lubrifiants dans la fabrication de transformateurs électriques et condensateurs, comme isolants et fluides caloporteurs, également comme adjuvants dans les adhésifs, mastics d'étanchéité, peintures, vernis, huiles, papiers carbonés, encres. Bien qu'interdits en France depuis 1987, ils sont toujours présents dans l'air, les sols, les tissus et liquides biologiques (sang, lait maternel, ...) et les aliments riches en graisses tels que certains poissons. Ils peuvent encore être émis par des joints d'étanchéité utilisés jusqu'au milieu des années 1970 et toujours en place dans les bâtiments, ou en tant que sous-produits de la fabrication de pigments.

Faiblement biodégradables, avec une longue durée de vie, ils sont classés comme « Polluants Organiques Persistants » (POPs). En raison de leur grande stabilité chimique et physique et de leur caractère rémanent et lipophile (qui retient les substances grasses), ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire et sont bioaccumulables.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

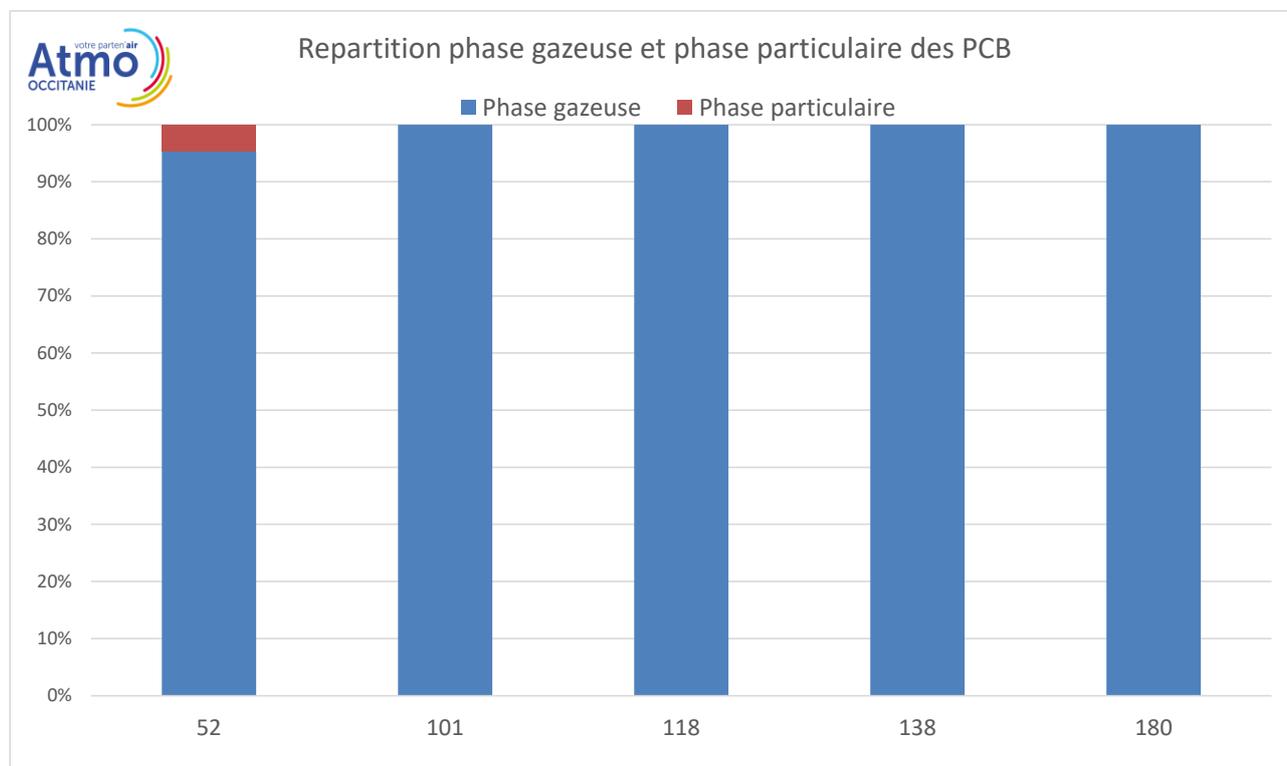
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- 3 sur 7 PCB sont présents sur plus de 60% des échantillons parmi l'ensemble des sites.
- En termes de concentrations, on quantifie principalement le 28 et le 52 sont les niveaux sont similaires au bruit de fond européen.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations des PCB mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Montpellier.



- Les PCB sont principalement retrouvés en phase gazeuse.
- La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats

10.1.1 Organochlorés : HCB, PeCB et 44'DDE

La molécule HCB a été utilisée dans l'agriculture, notamment comme fongicides, ainsi que le secteur industriel comme l'industrie chimique, la fabrication de colorants, la fabrication d'électrodes. Sa présence actuelle dans l'air extérieur serait principalement due à la poursuite des émissions passives à partir des sols agricoles anciennement contaminés.

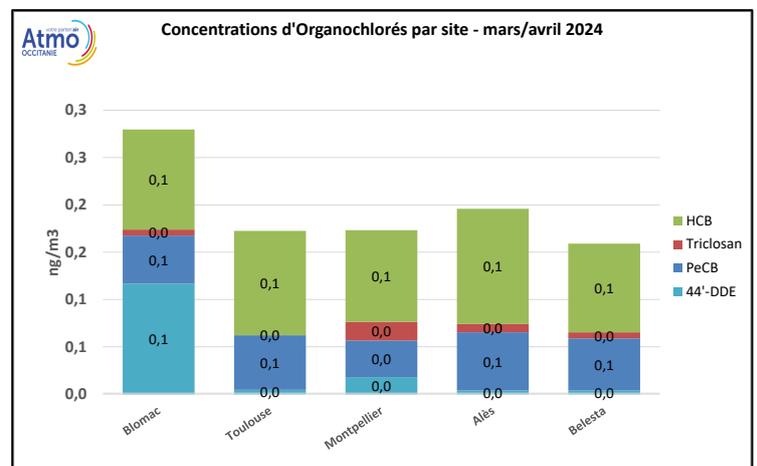
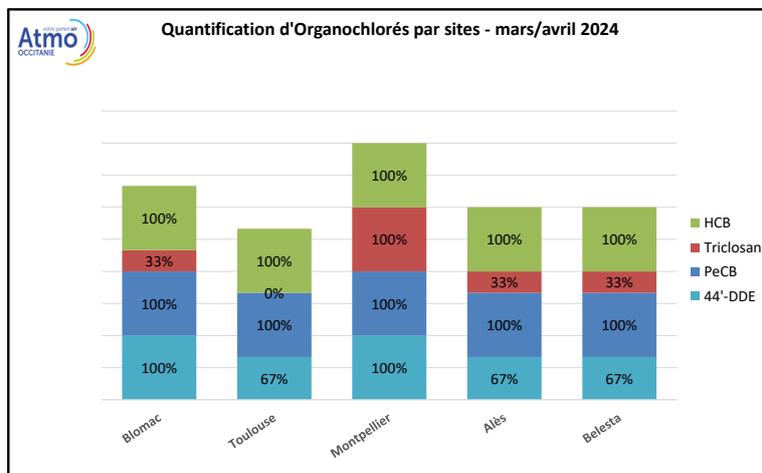
Le PeCB peut avoir des origines urbaines et industrielles multiples. Ce composé est issu de la dégradation de l'HCB et aurait également été utilisé dans les fluides diélectriques dans les transformateurs et a été utilisé comme retardateur de flamme. Le HCB et le PeCB sont interdites depuis mai 2001 avec la signature de la convention de Stockholm.

La molécule 4,4'DDE est un produit de dégradation du DDT.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

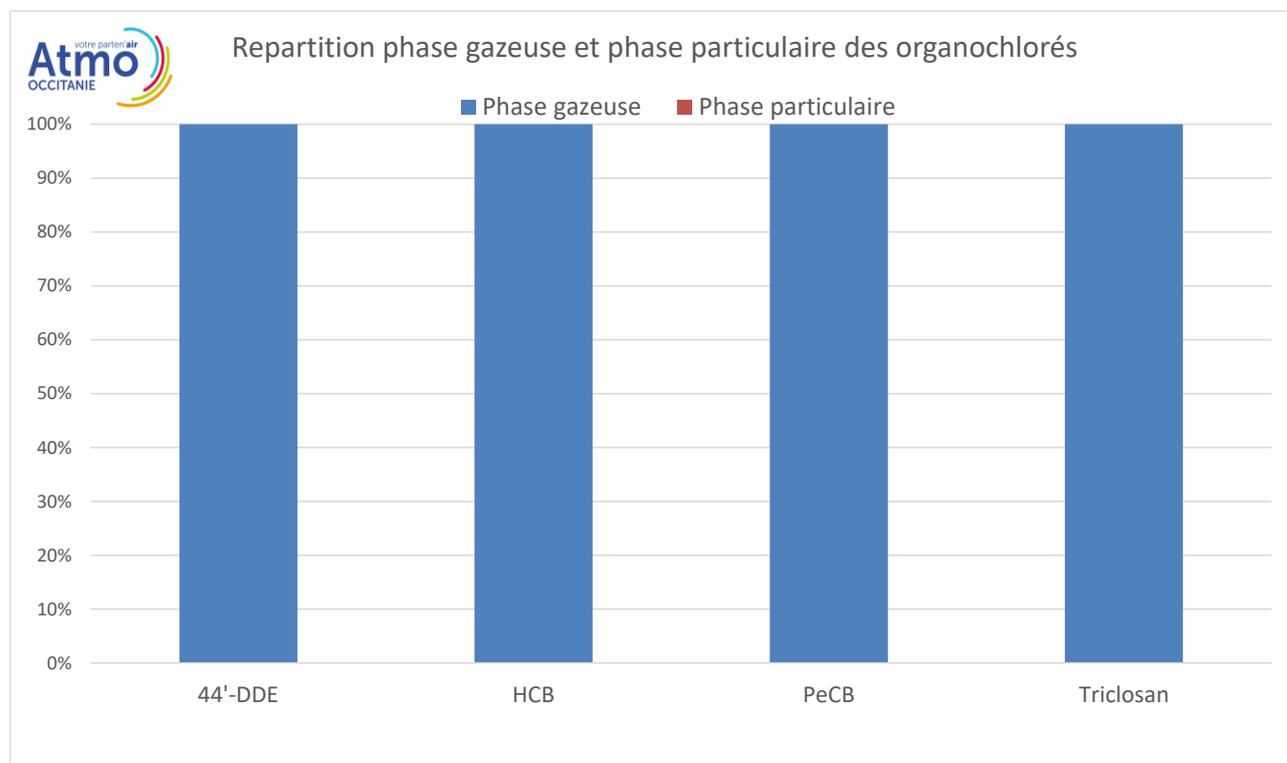
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- 3 sur 4 présents dans plus de 60% des échantillons parmi l'ensemble des sites.
- En termes de concentrations, on quantifie principalement le HCB.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations des organochlorés mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Toulouse de juin 2022 à janvier 2024.



Les organochlorés sont exclusivement retrouvés en phase gazeuse.

La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'année afin de finaliser l'interprétation des résultats

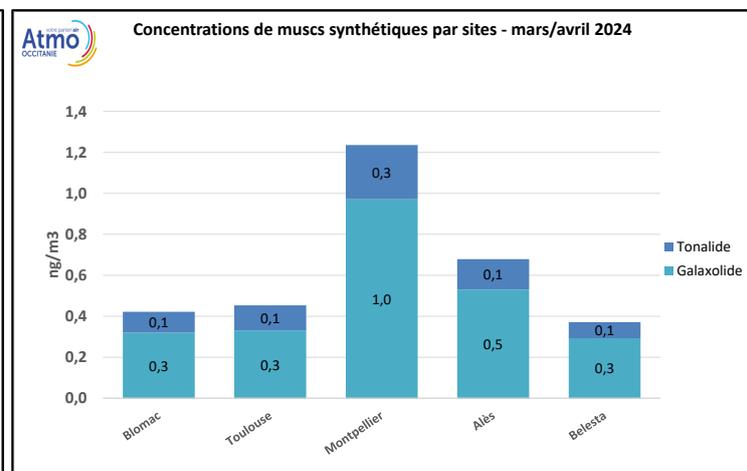
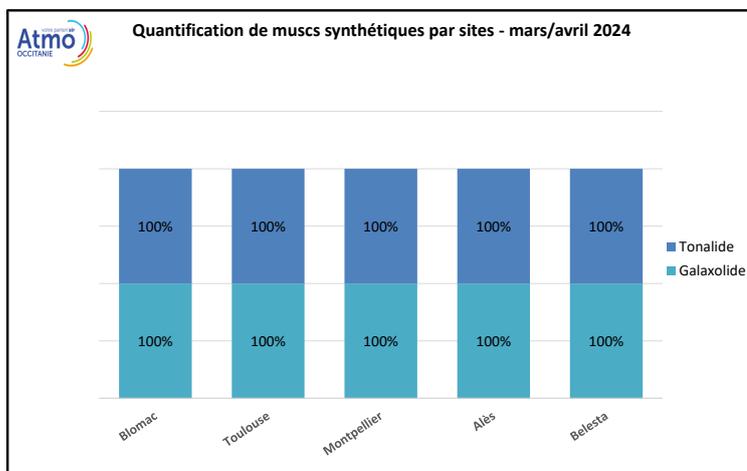
11.1.1 Les muscs synthétiques

Les muscs synthétiques sont une classe de composés semi-volatils principalement utilisés comme fragrances dans divers produits de consommations (savons, parfums, détergents, etc.)

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Les graphiques ci-dessous présentent par site de mesure :

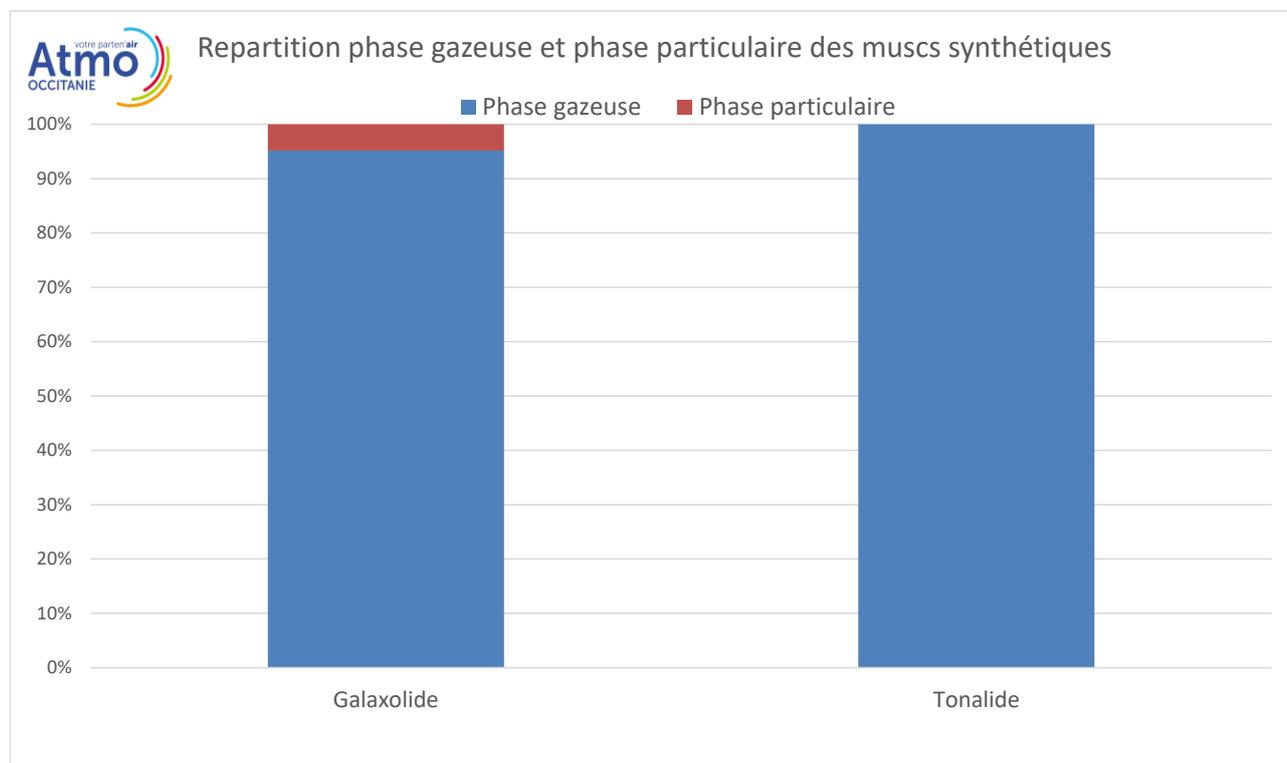
- Le taux de quantification des molécules PE ;
- La somme des concentrations des molécules PE sur la période de mesure.



- Les deux molécules sont quantifiées sur chaque échantillon sur tous les sites de mesure.
- En termes de concentrations, on quantifie principalement le Galaxolide et notamment sur Montpellier.

2. Répartition phase gazeuse et phase particulaire

Le graphique ci-dessous présente la répartition en pourcentage entre les concentrations des muscs mesurées en phase gazeuse et en phase particulaire sur Toulouse de juin 2022 à janvier 2024.



Les organochlorés sont quasi exclusivement retrouvés en phase gazeuse.

La répartition est globalement similaire sur les autres sites de mesures. Il est nécessaire d’attendre la fin de l’année afin de finaliser l’interprétation des résultats

12.1.1 Polybromodiphénylethers (PBDE)

Les PBDE sont considérés comme retardateurs de flamme bromés (RFB) et utilisés dans la mousse de polyuréthane, plastiques, rembourrage de meubles, tapis, textiles non destinés à l'habillement, isolants électriques, ordinateurs, téléphones et téléviseurs.

1. Taux de quantification et somme des concentrations des molécules PE par site

Seul le PBDE 47 a été quantifié sur 1 seul échantillon (sur Toulouse) avec 0,000953 ng/m³.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

En phase avec la dynamique nationale et régionale qui impliquent de nombreux acteurs du territoire, Atmo Occitanie réalise une campagne exploratoire d'évaluation **des perturbateurs endocriniens dans l'air ambiant entre 2024 et 2026**, en collaboration avec l'UMR Metis (Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydro systèmes et les sols). Au cours de cette campagne, près de 56 molécules potentiellement à caractère perturbateur endocrinien, dont des pesticides, des plastifiants, des conservateurs, ont été recherchées sur 5 sites de mesures situés dans des environnements divers.

Les premières mesurées mettent en évidence :

- entre 40 et 45 molécules sur chacun des sites de mesures,
- des concentrations relativement similaires entre chacun des sites (de 63 à 73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- une présence plus importante de phtalates et de HAP sur chacun des sites de mesures en termes de concentrations.

Il est nécessaire d'attendre la poursuite des résultats afin de finaliser les conclusions. Lorsque les données seront suffisantes sur l'année 2024, ce rapport sera enrichi d'une comparaison avec des concentrations observées sur d'autres environnements hors Occitanie ainsi qu'une étude de la variation saisonnière des différentes familles.

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Méthodologie de conditionnement, de prélèvement et d'analyse

ANNEXE 2 : Limite de quantification des molécules

ANNEXE 3 : Concentrations par famille et par échantillon

ANNEXE 1 : Méthodologie de conditionnement, de prélèvement et d'analyse

Le conditionnement des échantillons

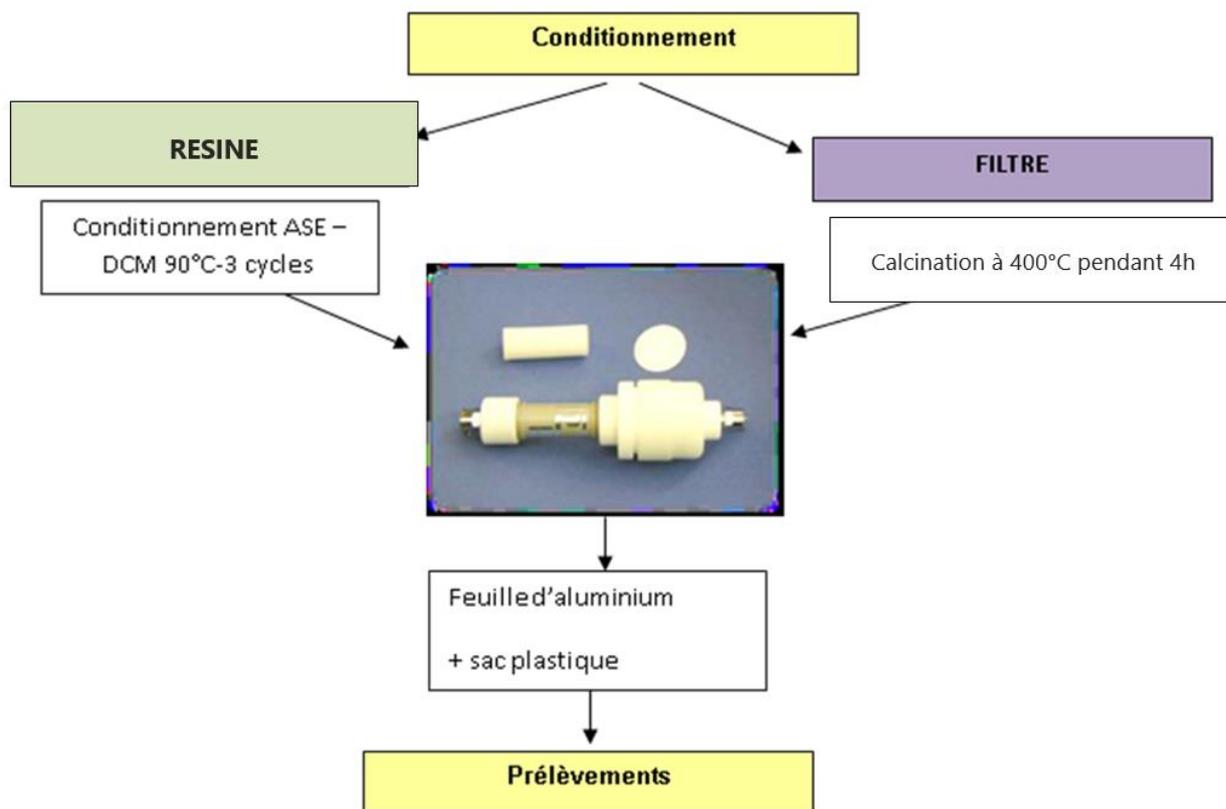


Schéma de la chaîne de préparation en amont du prélèvement

Les filtres quartz et la résine XAD-2 sont conditionnés selon 3 extractions (methanol, acetone et Hex/DCM 50/50) selon la méthode décrite dans Laborie¹⁰ et al, 2016 puis disposés dans les cartouches Teflon par le laboratoire.

Le laboratoire procède à l'assemblage des éléments des dispositifs de piégeage afin qu'ils soient immédiatement fonctionnels à leur réception par Atmo Occitanie. Chaque support de prélèvement est emballé individuellement dans du papier aluminium puis dans un sachet plastique. Le laboratoire indique la date de péremption des supports de prélèvement au moment de l'envoi.

Préalablement à l'envoi de ces dispositifs, la conformité des blancs de lot est communiquée et validée par le laboratoire avec les valeurs de blancs mesurées.

¹⁰ Laborie et al, 2016 : <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01211426>

Le dispositif de prélèvement

Le montage type se compose d'une cartouche monobloc en téflon, déjà utilisée sur les sites Phyto.

La partie supérieure renferme le filtre et le tube cylindrique de couleur grise, les micros -billes de résine.

Deux embouts attaches rapides et un filtre de protection 230 µm du débitmètre de la valise de régulation ont été rajoutés.



Dispositif de prélèvement

Préparation, installation et récupération

Les filtres utilisés sont préalablement « calcinés » et la résine XAD-2 est conditionnée par le laboratoire d'analyse.

Une maintenance est réalisée sur le matériel permettant l'échantillonnage :

- pompe : tous les 2 ans
- Le filtre de protection : nettoyage tous les 3 Mois
- La ligne : nettoyage tous les ans, la remplacer si nécessaire

Installation du dispositif

Le système de prélèvement est assemblé sur place lors de l'installation. Un test de fuite est effectué avant le démarrage de la campagne, puis le débit est relevé au niveau de la ligne de prélèvement. Le débit est pris en Standard par Litre minute (SL/min).

Récupération et traitement des échantillons

Une fois le prélèvement terminé, un test de fuite est à nouveau réalisé ainsi qu'un contrôle du débit. Tous les prélèvements seront conservés au froid dans une glacière durant le transport. Dès le retour des échantillons et avant envoi au laboratoire d'analyse, les cartouches sont placés au congélateur. La conservation au congélateur ne doit pas excéder un mois. Les échantillons sont ensuite envoyés au laboratoire d'analyse dans une caisse réfrigérée.

Description des méthodes d'analyse

Les résines et les filtres sont stockés à 4°C dès leur arrivée au laboratoire jusqu'à la réalisation de leurs extractions dans un délai d'une semaine puis leurs analyses

Extraction et préparation des échantillons

Les deux types de matrices (filtres et résines) sont extraits avec un appareil d'extraction automatique d'échantillon (ASE 350, Thermo, Dionex), qui permet la désorption des molécules recherchées avec un mélange de solvants Dichlorométhane/Méthanol (2/1 ; v/v) à température et pression élevées (100°C et 120 bars).

Blancs analytiques

Pour chaque série de huit échantillons, un échantillon « blanc » est réalisé en parallèle à partir de supports de prélèvement (filtre et résine) non utilisés. Si la contamination observée dans l'échantillon « blanc » est supérieure à un quart de la valeur dans l'échantillon, alors celle-ci est corrigée en soustrayant la valeur de l'échantillon « blanc ».

Limites de quantification

Les limites de quantification (LQ) des différents composés analysés sont présentées en Annexe.

La méthode d'analyse

2 types d'analyse en chromatographie sont ensuite réalisées par le laboratoire, en fonction de la substance à quantifier, la Chromatographie en phase Gazeuse (GC) ou la Chromatographie en phase Liquide (LC). La GC s'applique aux molécules volatiles et la phase mobile est un gaz inerte l'Hélium (He), tandis que la LC s'applique aux molécules hydrosolubles à haut poids moléculaire et la phase mobile est un liquide (eau/méthanol).

La chromatographie est une technique séparative de substances chimiques. Le mélange composé de plusieurs espèces chimiques est introduit dans le système de chromatographie, puis est entraîné par une phase mobile dans une colonne contenant une phase solide dite phase stationnaire. En fonction de leur affinité physique et

chimique avec cette phase stationnaire, les molécules se déplacent à une vitesse qui leur est propre et se séparent. Dans la plupart des cas, la chromatographie est couplée à un détecteur permettant d'identifier la substance détectée.

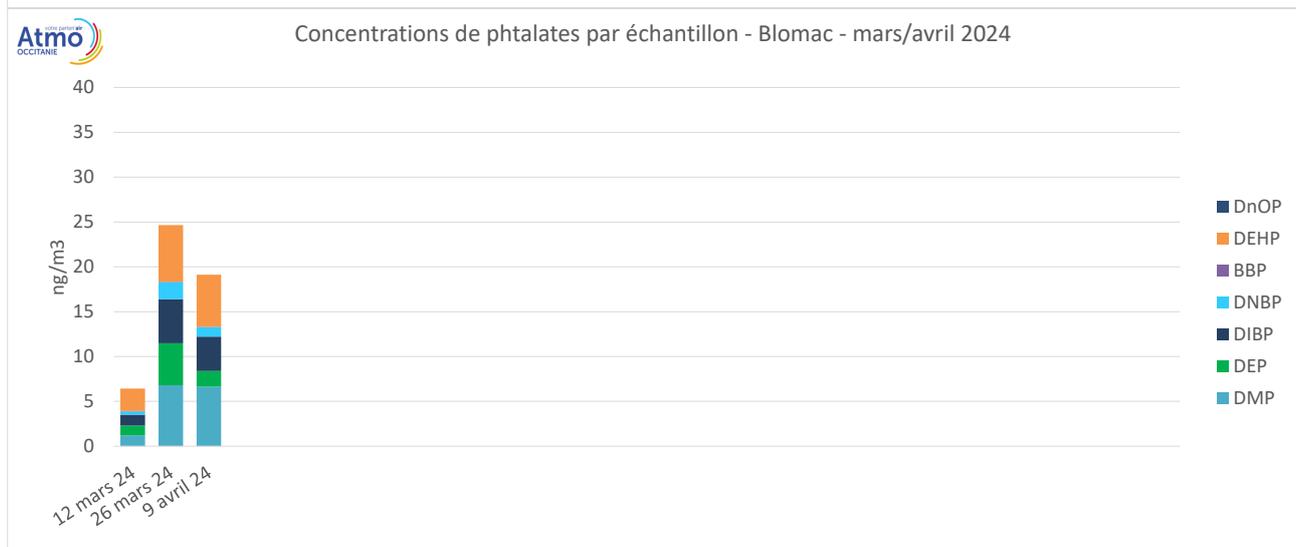
ANNEXE 2 : Limite de quantification des molécules

Valeurs LOQ air_atmoOcc		
Famille/composé	ng/m3	
	Phase gaz	Phase particulaire
Phtalates		
DMP	0,009	0,004
DEP	0,011	0,002
DIBP	0,014	0,015
DNBP	0,028	0,013
BBP	0,005	0,008
DEHP	0,005	0,004
DnOP	0,038	0,011
HAP (15)		
Acenaphtene	0,001	0,005
Acenaphtylene	0,002	0,002
Naphtalene	0,013	0,004
Anthracene	0,003	0,003
Fluorene	0,000	0,001
Phenanthrene	0,002	0,002
Fluoranthene	0,001	0,001
Pyrene	0,002	0,001
Benzo_a_anthracene	0,001	0,001
Chrysene	0,001	0,001
Benzo_a_pyrene	0,006	0,008
Benzo_b_fluoranthene	0,004	0,000
Benzo_k_fluoranthene	0,004	0,001
Benzo_g_h_i_ptylene	0,001	0,003
Dibenzo_a_h_anthracene	0,001	0,002
Indeno_1 2 3-cd_pyrene	0,002	0,004
Pyrethrinoides		
Cypermethrin	0,245	0,089
Deltamethrin	0,386	0,172
Organochlorés		
DEET	0,113	0,096
PeCB	0,001	0,003
HCB	0,001	0,002
Lindane	0,001	0,002
44'-DDE	0,001	0,001

PCB		
28	0,000	0,000
52	0,000	0,000
101	0,002	0,001
118	0,000	0,001
138	0,001	0,001
153	0,002	0,007
180	0,000	0,001
PBDE		
28	0,001	0,000
47	0,001	0,002
100	0,001	0,002
99	0,001	0,002
154	0,003	0,007
153	0,005	0,013
Parabènes (4)		
Methyl paraben	0,005	0,000
Ethyl paraben	0,005	0,000
Propyl paraben	0,005	0,000
Butyl paraben	0,005	0,000
Alkylphénols		
Octyl (OP)	0,005	0,001
Nonyl (4 NP)	0,005	0,007
MUSKS		
Galaxolide	0,005	0,010
Tonalide	0,005	0,010
Triclosan	0,005	0,010
Ethoxylates		
OP1EO	0,005	0,050
OP2EO	0,005	0,050
NP1EO	0,005	0,050
NP2EO	0,005	0,050

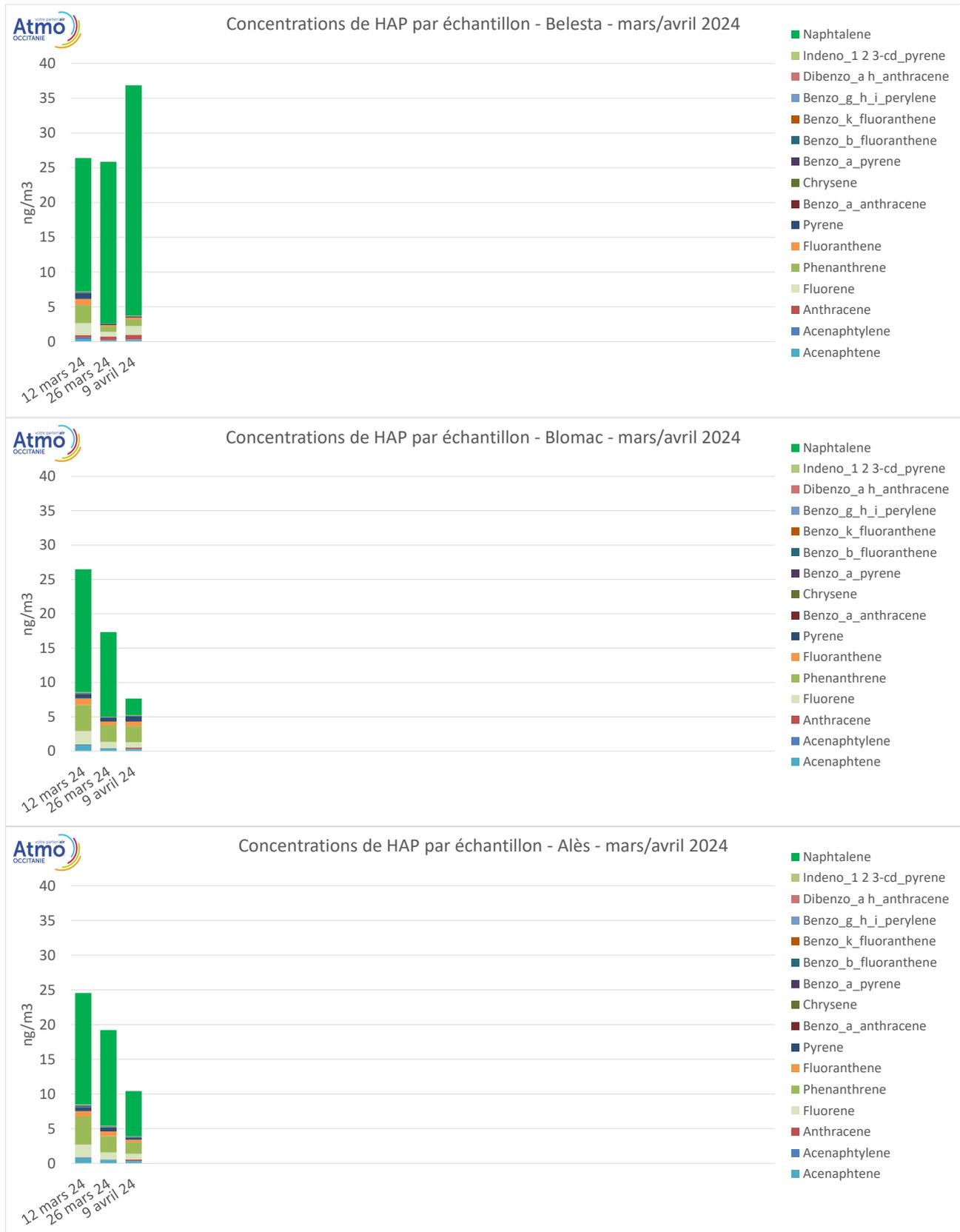
ANNEXE 3 : Concentrations par échantillons et par sites de mesure

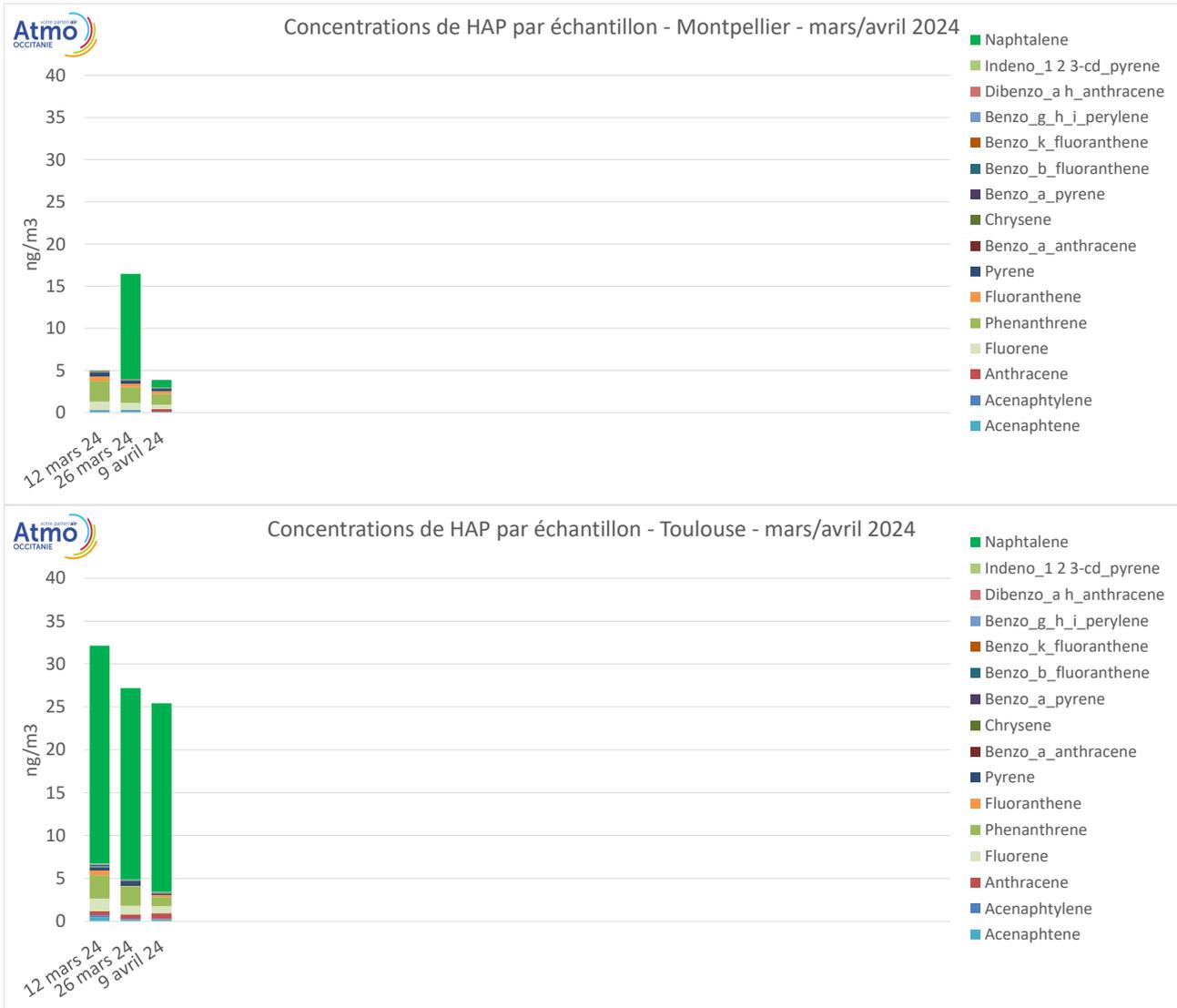
Les graphiques suivant présentent les concentrations par échantillons et par site de mesure des 7 molécules phtalates recherchées.



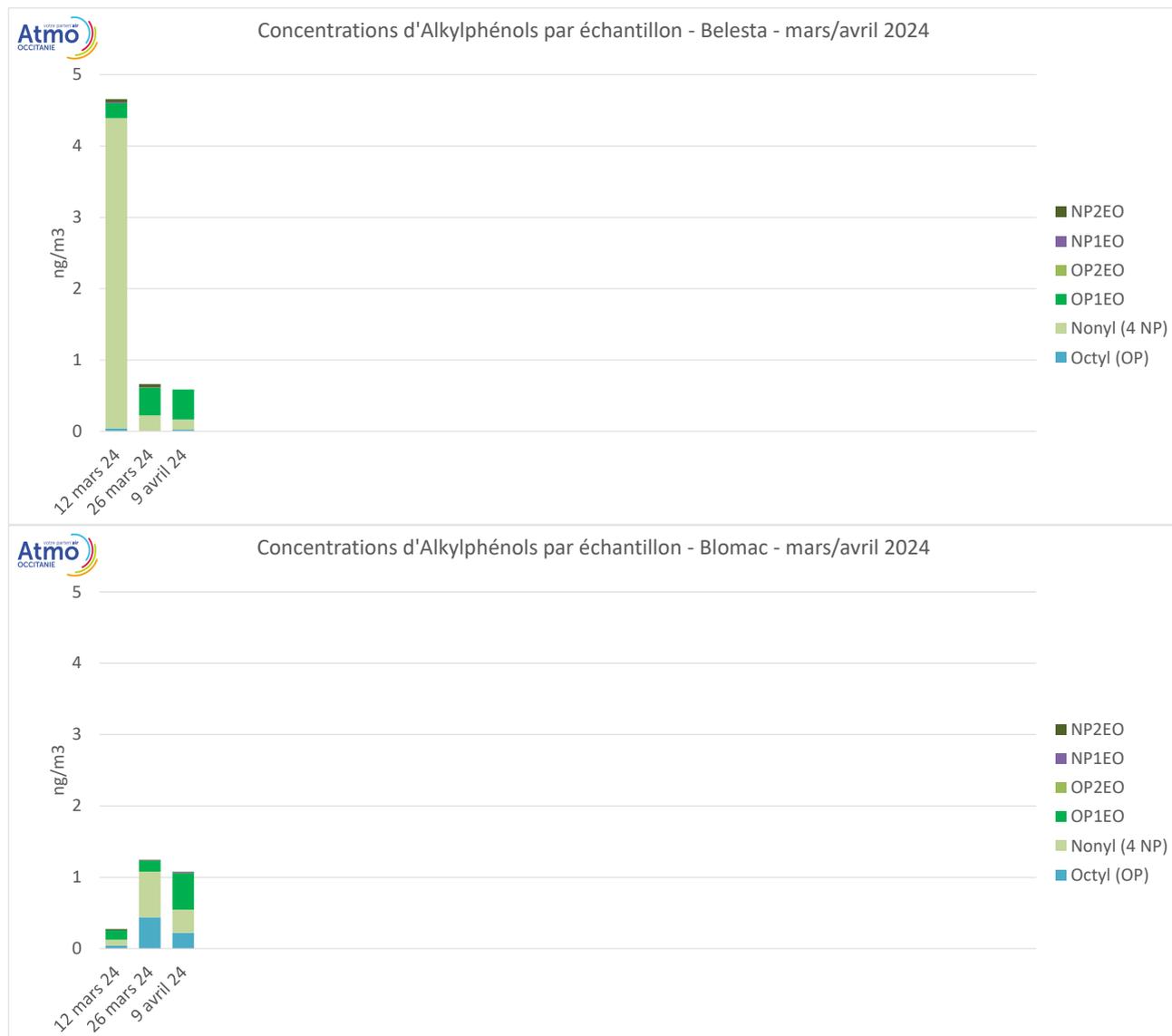


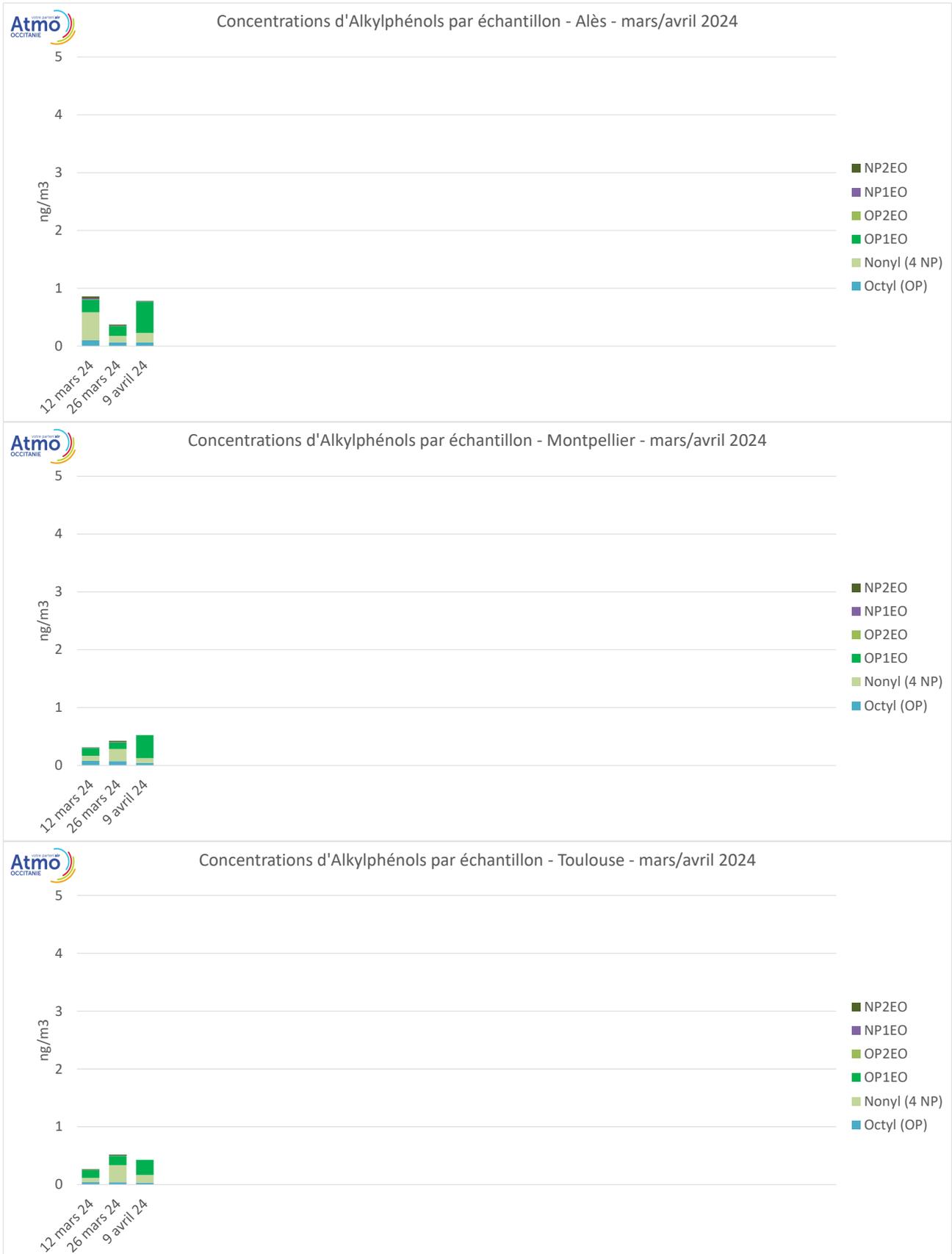
Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 16 molécules HAP recherchées.



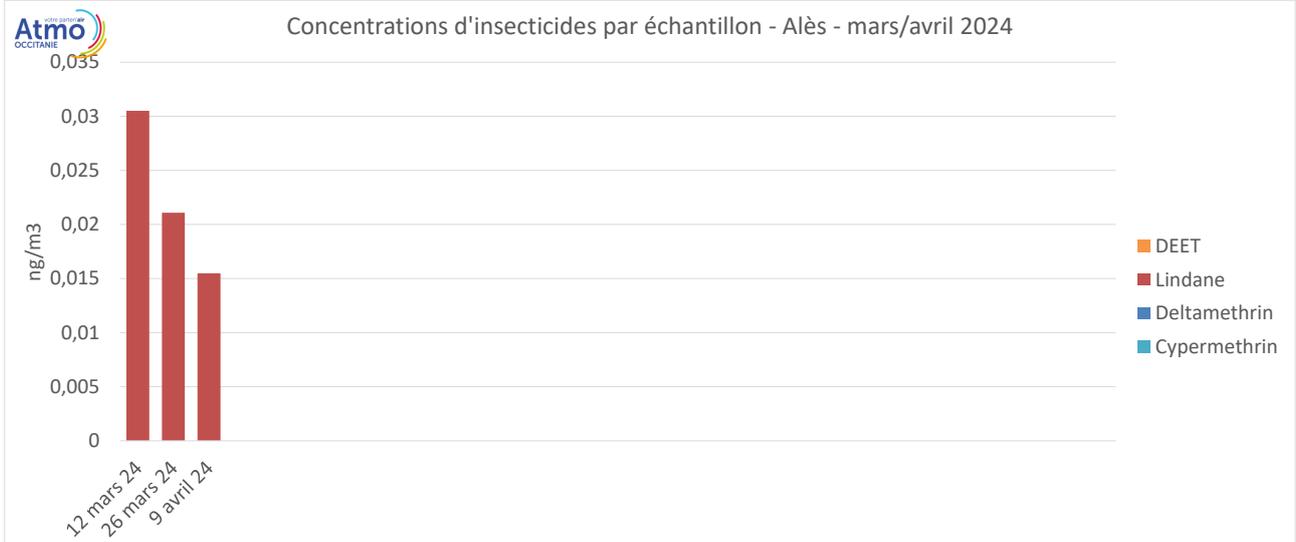
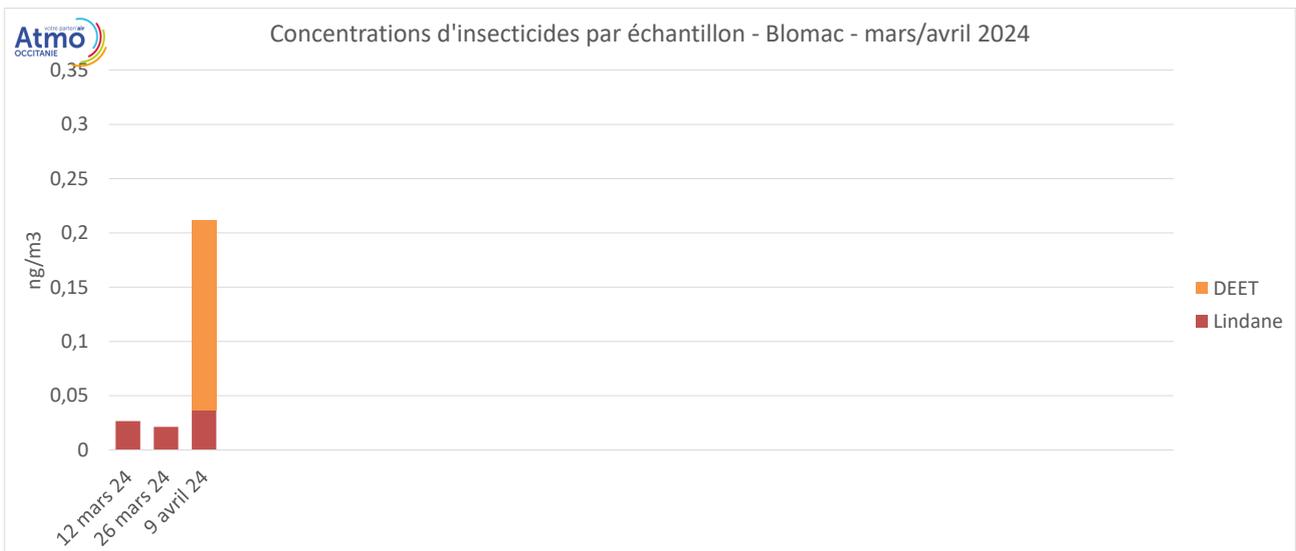
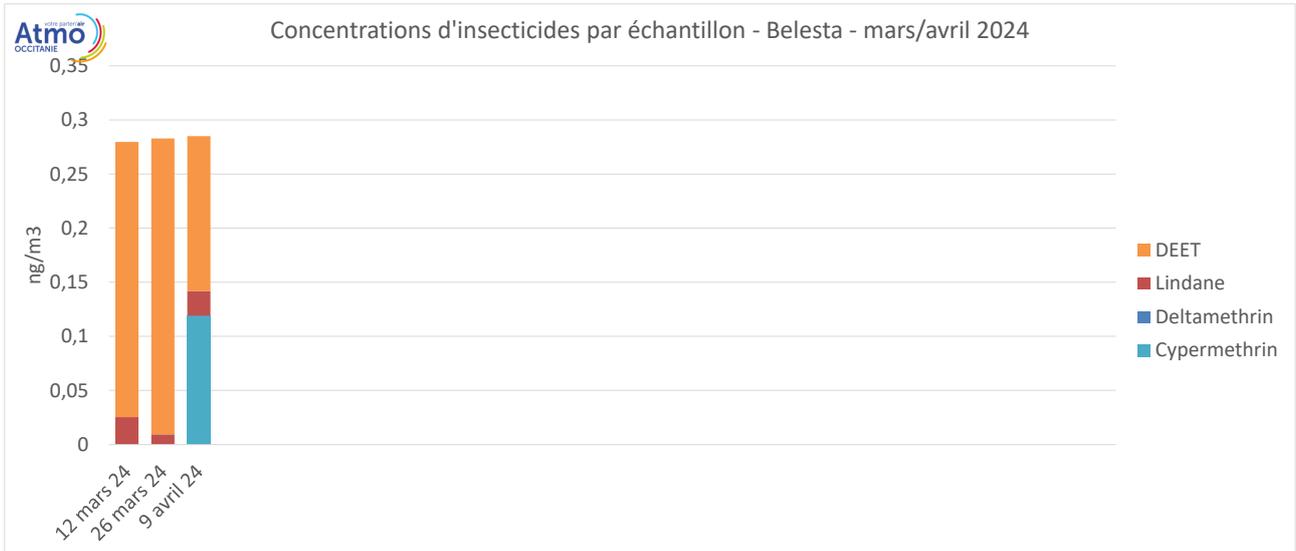


Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 6 molécules alkyphénols recherchées.



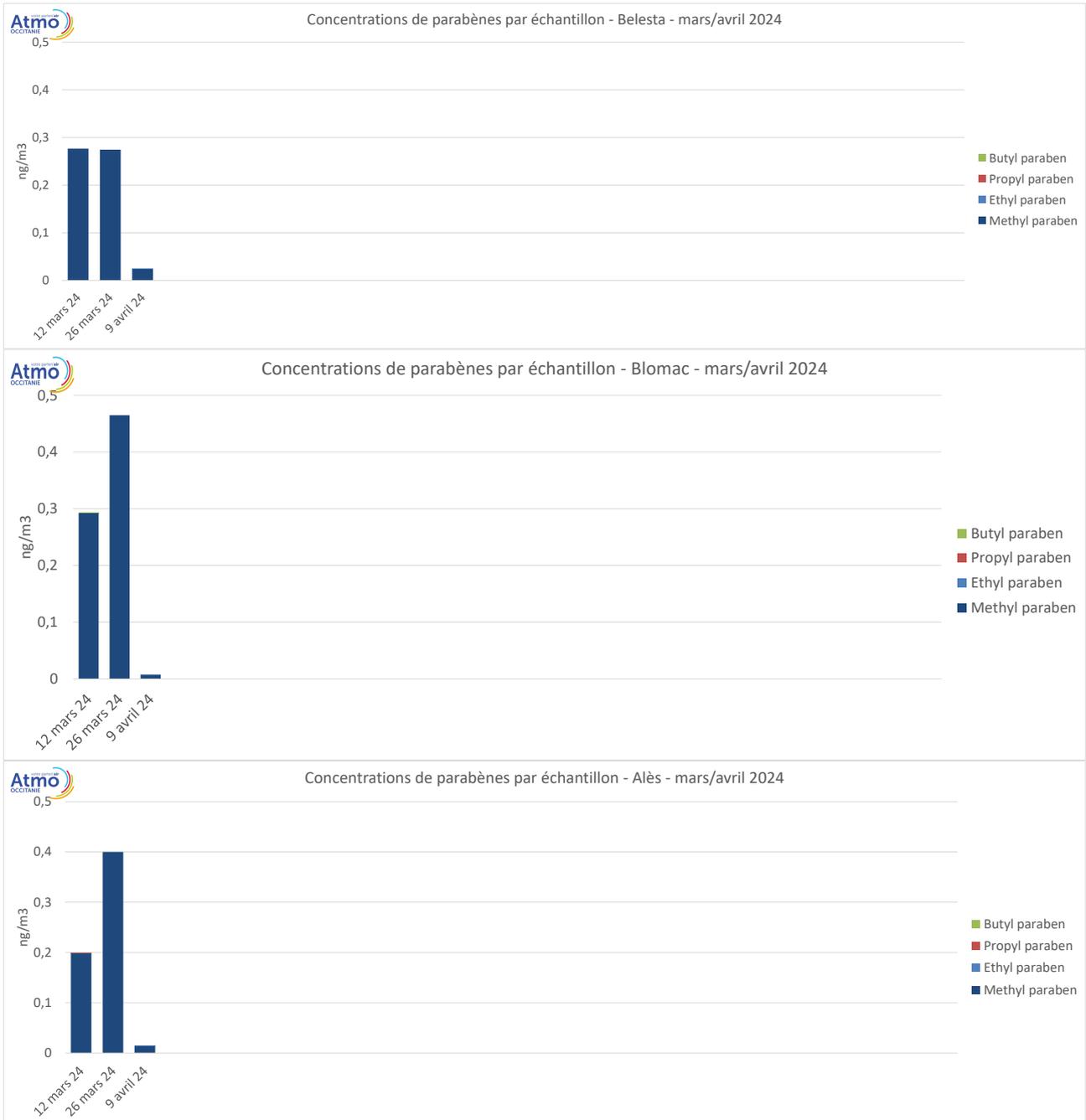


Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des molécules insecticides quantifiées.





Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 4 molécules parabènes recherchées.



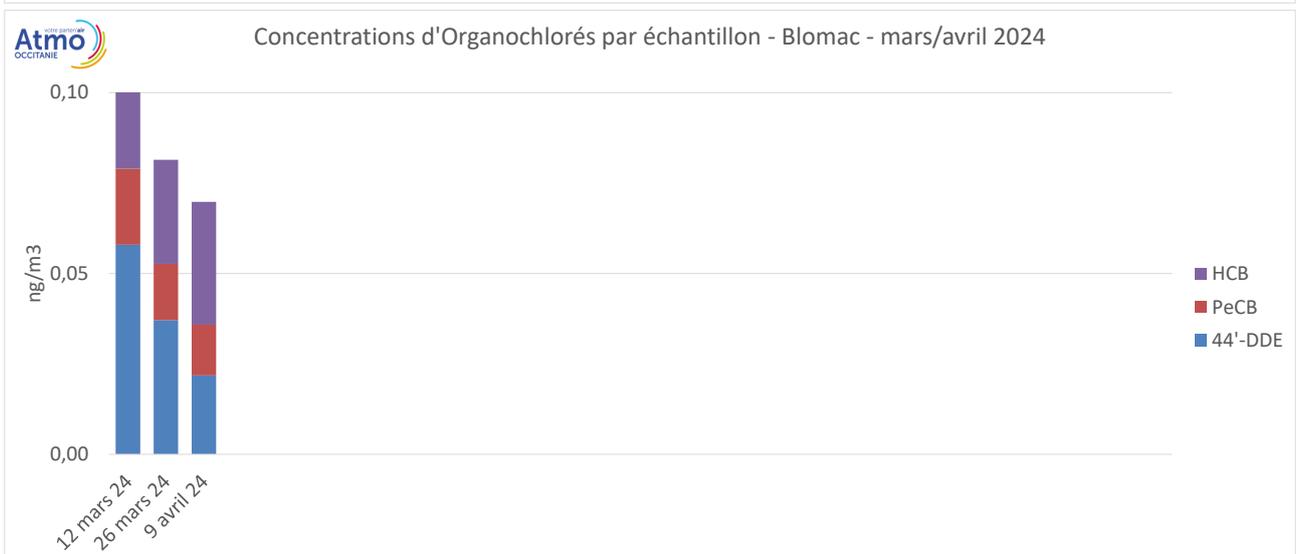


Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 7 PCB indicateurs.





Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 4 Organochlorés.

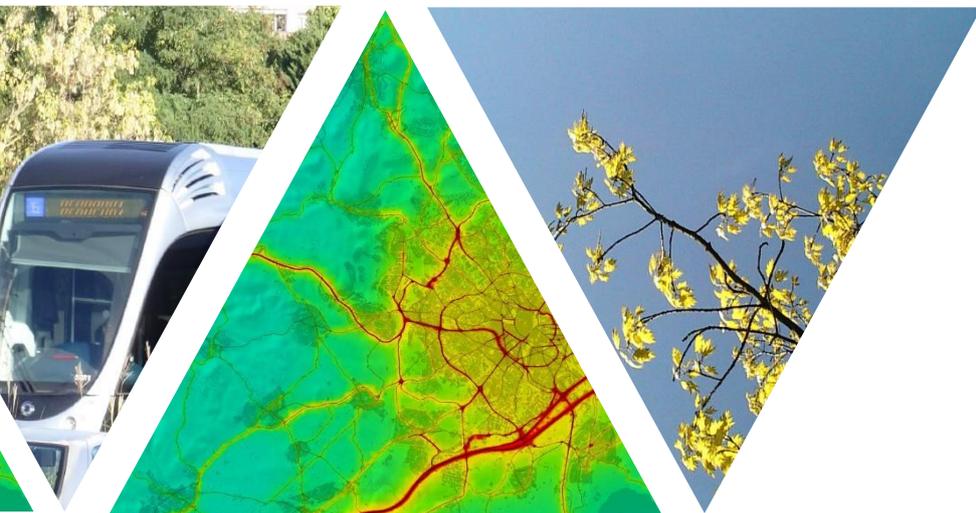




Les graphiques suivants présentent les concentrations par échantillons et par sites de mesure des 2 molécules recherchées.







L'information sur la qualité de l'air en Occitanie

www.atmo-occitanie.org



Agence de Montpellier
(Siège social)
10 rue Louis Lépine
Parc de la Méditerranée
34470 PEROLS

Agence de Toulouse
10bis chemin des Capelles
31300 TOULOUSE

Tel : 09.69.36.89.53
(Numéro CRISTAL – Appel non surtaxé)

Crédit photo : Atmo Occitanie