

NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Esters phtaliques dans l'environnement aquatique

Pierce, R. C.; Mathur, S. P.; Williams, D. T.; Boddington, M. J.

For the publisher's version, please access the DOI link below./ Pour consulter la version de l'éditeur, utilisez le lien DOI ci-dessous.

Publisher's version / Version de l'éditeur:

<https://doi.org/10.4224/40000423>

Publication ... du Secrétariat de l'environnement, 1981

NRC Publications Archive Record / Notice des Archives des publications du CNRC :

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=b7a7edfa-ea5e-4a75-a782-84884bed2ee1>

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=b7a7edfa-ea5e-4a75-a782-84884bed2ee1>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.

QD305
.A2
P577f
c. 2

ISSN 0316 - 0122



Conseil national
de recherches Canada

National Research
Council Canada

ESTERS PHTALIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

PAR

R.C. PIERCE, S.P. MATHUR, D.T. WILLIAMS ET M.J. BODDINGTON

CNRC N° 17584

COMITÉ ASSOCIÉ SUR
LES CRITÈRES SCIENTIFIQUES
CONCERNANT L'ÉTAT DE L'ENVIRONNEMENT

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA
COMITE ASSOCIE SUR LES CRITERES SCIENTIFIQUES
CONCERNANT L'ETAT DE L'ENVIRONNEMENT

ESTERS PHTALIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

R.C. Pierce, S.P. Mathur, D.T. Williams, M.J. Boddington

2825184

Publication CNRC N^o 17584
du
Secrétariat de l'environnement

Droits de la Couronne réservés
1981

Disponible, moyennant commandes prépayées, auprès de:

Publications, NRCC/CNRC
Ottawa, Canada K1A 0R6

Prix: \$3.00

Le Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement a été créé par le Conseil national de recherches du Canada en réponse à un mandat du gouvernement fédéral visant à élaborer des directives scientifiques pour définir la qualité de l'environnement. Ce Comité s'intéresse strictement aux critères scientifiques, les normes de pollution et les objectifs étant la responsabilité des autorités de réglementation et étant établis dans le but de lutter contre la pollution. Ces normes et objectifs sont d'abord basés sur des critères scientifiques, mais ils tiennent compte également de l'impact socio-économique optimal des mesures proposées ainsi que de l'état de la technologie existante.

Le programme du Comité associé comprend l'évaluation des données disponibles relatives à la probabilité des effets de produits de contamination sur les organismes récepteurs, ainsi que l'appréciation des principes fondamentaux et des connaissances scientifiques qui y sont apparentés. On s'intéresse surtout aux produits de contamination et aux organismes récepteurs (et leurs interactions) qui sont importants pour notre pays, car les évaluations faites dans d'autres pays ou dans d'autres régions ne s'avèrent pas toujours pertinentes pour le Canada.

Les membres du Comité associé, de ses Sous-comités et de ses Groupes d'experts siègent à titre volontaire et sont choisis suivant leur compétence individuelle et leur expérience applicable, tout en tenant compte de l'équilibre qu'il faut conserver entre tous les secteurs au Canada. La responsabilité de la qualité des documents d'étude appartient au Comité associé. Chaque rapport est soigneusement revu suivant une méthode comprenant des étapes multiples, méthode qui a été établie et qui est contrôlée par le Conseil national de recherches du Canada, afin de conserver l'objectivité dans la présentation de connaissances scientifiques, la publication et la diffusion d'un rapport n'étant effectuées qu'après révision complète.

Nous invitons les intéressés à émettre des commentaires sur les documents du Comité associé, commentaires qui seront ensuite soigneusement revus par les Groupes d'experts. On envisage la révision périodique de ces critères scientifiques au fur et à mesure des nouvelles connaissances.

GRUPE D'EXPERTS DES ESTERS PHTALIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

Dr. R.C. Pierce
Secrétariat de l'environnement
Conseil national de recherches du Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

Dr. S.P. Mathur
Institut de recherches chimiques et biologiques
Direction générale de la recherche
Agriculture Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0C5

Dr. D.T. Williams
Direction de l'hygiène du milieu
Santé et Bien-être Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0L2

Dr. M.J. Boddington
Secrétariat de l'environnement
Conseil national de recherches du Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

POINTS PRINCIPAUX ET RECOMMANDATIONS

1. L'importance des quantités d'esters phtaliques utilisés et déversés dans l'environnement aquatique a été évaluée. Selon les évaluations les plus récentes qui sont disponibles, la quantité totale au Canada d'esters phtaliques produits au pays et importés de l'étranger se chiffre à quelque 35.6×10^6 kg, sans compter les autres 11.4×10^6 kg importés sous forme de produits manufacturés (Leah 1977). En 1977, les quantités d'esters phtaliques produits au Canada étaient d'environ $22.7-27.2 \times 10^6$ kg (Leah 1979), et la production américaine au cours de la même année atteignait à peu près 0.5×10^9 kg (EPA 1978). Depuis 1945, la valeur cumulée de la quantité d'esters phtaliques produits au Etats-Unis jusqu'en 1972 inclusivement se chiffrait à quelque 5.7×10^9 (Peakall 1975). La quantité déversée dans l'environnement et provenant de la part fabriquée au Canada et des industries manufacturières en 1973 s'élevait, estime-t-on, à environ 0.7×10^6 kg (soit à peu près 2-4% des quantités produites au pays et provenant de l'étranger). Toujours pour la même année, 0.4×10^6 kg d'esters phtaliques ont été utilisés dans des procédés ne comportant pas de plastifiant, alors que 0.5×10^6 kg ont été perdus lors de l'utilisation du produit fini et 4.2×10^6 kg ont été jetés. Devant l'insuffisance de données appropriées sur l'identification des sources et sur l'évaluation des quantités rejetées dans l'environnement, il est recommandé que:

DES DONNEES SOIENT COMPILEES SUR L'IDENTIFICATION DES SOURCES PONCTUELLES D'ESTERS PHTALIQUES AINSI QUE SUR LES MODES D'UTILISATION ET D'ELIMINATION DE CES PRODUITS. IL Y AURAIT LIEU AUSSI DE METTRE EN OEUVRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE ET DE CONTROLE EN VUE DE DETERMINER LES QUANTITES D'ESTERS PHTALIQUES PROVENANT DE TOUTES LES SOURCES ET REJETEES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE AINSI QUE LES TAUX DE REJET.

Le phtalate de di(2-éthylhexyle), qui représentait environ 32% de toute la production américaine en 1977, est, semble-t-il, l'ester phtalique le plus fréquemment utilisé en Amérique du Nord (EPA 1978). De tous ces composés couramment employés au Canada, les suivants comptent pour quelque 80% du marché canadien: phtalate de di(2-éthylhexyle), phtalate de di(heptyl-*n*-nonylundécyle), phtalate de butyle et de benzyle et phtalate de di(*iso*-décyle) (Leah 1979). L'insuffisance des données sur les propriétés chimiques et physiques de composés bien précis n'a permis que d'évaluer grossièrement le taux auquel ces produits, considérés comme groupe, sont rejetés et se déplacent dans l'environnement. Une généralisa-

tion si approximative ne permet pas de tenir compte adéquatement des différences physicochimiques parfois radicales qui existent entre des constituants spécifiques d'un mélange d'esters phtaliques. C'est pourquoi il est recommandé:

DE PLACER UNE ATTENTION TOUTE PARTICULIERE SUR L'IDENTIFICATION ET LA DETERMINATION DES QUANTITES DEVERSEES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE DES ESTERS PHTALIQUES QUI SONT COURAMMENT UTILISES EN AMERIQUE DU NORD. DE PLUS, IL Y AURAIT LIEU DE FAIRE DES PREVISIONS SUR LES QUANTITES UTILISEES ET SUR LES QUANTITES REJETEES DE NOUVEAUX COMPOSES PRESENTANT UNE IMPORTANCE COMMERCIALE.

2. La plupart des études publiées qui portent sur la caractérisation et le dosage des esters phtaliques dans l'environnement n'ont pas tenu compte suffisamment des risques de contamination des échantillons. Ainsi, une bonne part des données sur les concentrations d'esters phtaliques dans différentes biotes sont douteuses. Le prélèvement, la concentration et l'épuration des échantillons environnementaux sont à l'origine des principaux problèmes que comporte l'analyse des esters phtaliques présents à l'état de traces. Par contre, la caractérisation de ces esters est relativement simple et ne pose aucun problème particulier. De plus, les méthodes analytiques utilisées ont fait l'objet d'une vérification uniquement dans le cas de quelques esters, plus particulièrement dans le cas des espèces di-*n*-butylique et di(2-éthylhexylique). Vu l'importance de déterminer la dynamique environnementale des esters phtaliques en conditions *in situ*, il est recommandé:

D'ELABORER ET DE VERIFIER PAR ETALONNAGE INTERLABORATOIRE DES MODES OPERATOIRES NORMALISES POUR LE PRELEVEMENT, LA CONCENTRATION, L'EPURATION ET L'ANALYSE D'ECHANTILLONS ENVIRONNEMENTAUX (air, eau, sédiments, biote) CONTENANT DES ESTERS PHTALIQUES SPECIFIQUES.

Seules quelques études faisant état de la toxicité des esters phtaliques pour les organismes aquatiques tiennent suffisamment compte des propriétés physicochimiques de ces composés dans une matrice aqueuse. Les méthodes analytiques données pour de telles études permettent uniquement de tirer quelques conclusions définitives concernant la concentration toxique des esters phtaliques utilisés. Il est donc recommandé:

DE PORTER UNE ATTENTION TOUTE PARTICULIERE AUX PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ESTERS PHTALIQUES EN SOLUTION, LORS DE L'ELABORATION D'ETUDES TOXICOLOGIQUES D'ESPECES AQUATIQUES, ET DE JOINDRE A CES DONNEES TOUS LES DETAILS ANALYTIQUES.

3. Très peu de données sont disponibles sur les cycles abiotiques et biotiques des esters phtaliques dans l'environnement aquatique. L'extrapolation des quelques données portant sur les propriétés physicochimiques révèle que ni la volatilisation à partir de l'interface air-eau ni l'hydrolyse chimique ne semblent constituer des mécanismes importants d'élimination, bien que tout semble indiquer que le partage entre les phases solides-eau suivi d'une sédimentation soit une voie importante d'élimination de ces produits. En 1973, on a éliminé $4,2 \times 10^6$ kg d'esters phtaliques par incinération à ciel ouvert, incinération en four et enfouissement dans des décharges contrôlées, mais il n'existe encore aucune donnée adéquate sur la thermostabilité de ces produits ou sur leurs caractéristiques de lessivage dans le sol. De même, on ne dispose d'aucune donnée sur la photostabilité des esters phtaliques. La dégradation métabolique et l'excrétion des esters phtaliques dans divers organismes biologiques présentent une certaine analogie, mais la vitesse de dégradation et l'importance des quantités dégradées ne sont pas très bien définies en ce qui concerne les espèces biologiques et les composés considérés. Il y a, dans une certaine mesure, bioaccumulation d'esters phtaliques en présence d'une exposition continue. Cependant, les quantités accumulées ne seront pas considérables, prévoit-on. Devant l'insuffisance manifeste des données ci-dessus, il est recommandé:

DE BIEN DEFINIR LES MECANISMES QUI INTERVIENNENT AU NIVEAU DE L'APPORT, DU TRANSPORT ET DE L'ELIMINATION D'ESTERS PHTALIQUES SPECIFIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE. IL Y AURAIT LIEU DE PORTER UNE ATTENTION TOUTE PARTICULIERE A L'EVALUATION DE L'IMPORTANCE RELATIVE DANS LE BILAN GLOBAL DES ESTERS PHTALIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE DE PROCEDES TELS QUE LE TRANSPORT ATMOSPHERIQUE ET LES RETOMBEES, LA VOLATILISATION, L'ADSORPTION, LA THERMOSTABILITE, LA PHOTOSTABILITE, LA BIOACCUMULATION ET LA BIODEGRADATION D'ESTERS PHTALIQUES SPECIFIQUES EN CONDITIONS VRAIMENT REPRESENTATIVES.

4. Il ne semble pas que les esters phtaliques provoquent une toxicité aiguë chez les organismes aquatiques étudiés jusqu'ici, mais il ne faudrait pas oublier que la plupart des études toxicologiques ont été effectuées avec un nombre limité de composés dans des conditions expérimentales qui étaient bien souvent mal définies. Plusieurs effets pré-létaux ont été signalés à des concentrations que l'on supposait comprises dans la plage des valeurs provoquant une létalité aiguë. Des effets sub-létaux ont été observés en présence de l'espèce di(2-éthylhexylique) en concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$;

cependant, seuls quelques détails expérimentaux étaient donnés, et les résultats de ces études n'ont pas été confirmés. En conséquence, il est recommandé:

QUE LES ETUDES TOXICOLOGIQUES DEJA EFFECTUEES SUR LES EFFETS SUB-
LETAUX DU PHTALATE DE DI(2-ETHYLHEXYLE) SOIENT ADEQUATEMENT COR-
ROBOREES ET QUE LEUR PORTEE SOIT ETENDUE DE FACON A INCLURE D'AUTRES
ESTERS PHTALIQUES.

TABLE DES MATIERES

| | <u>PAGE</u> |
|--|--|
| POINTS PRINCIPAUX ET RECOMMANDATIONS | 5 |
| LISTE DES TABLEAUX | 12 |
| LISTE DES FIGURES | 14 |
| 1.0 INTRODUCTION ET APERCU | 15 |
| 1.1 Aperçu | 16 |
| 1.1.1 Propriétés physicochimiques | 16 |
| 1.1.2 Méthodes de dosage | 17 |
| 1.1.3 Dynamique environnementale | 18 |
| 1.1.3.1 Sources | 18 |
| 1.1.3.2 Concentrations | 19 |
| 1.1.3.3 Biodégradation | 20 |
| | Mécanismes 20 |
| | Vitesses de biodégradation 20 |
| | Dégradation environnementale des esters phtaliques et des plastiques 21 |
| 1.1.3.4 Bioaccumulation et bioconcentration | 22 |
| 1.1.4 Effets | 23 |
| 1.1.4.1 Létalité | 23 |
| 1.1.4.2 Effets sublétaux | 25 |
| 2.0 PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES | 27 |
| 2.1 Nomenclature et définitions | 27 |
| 2.1.1 Préparation industrielle | 27 |
| 2.1.2 Théorie de la plastification | 27 |
| 2.2 Propriétés des esters phtaliques et des plastifiants phtaliques | 30 |
| 2.2.1 Volatilité | 30 |
| 2.2.2 Solubilité | 34 |
| 2.2.3 Hydrolyse chimique | 35 |
| 2.2.4 Photolyse | 37 |
| 2.2.5 Pyrolyse | 37 |
| 2.2.6 Migration vers des solides | 37 |
| 3.0 METHODES DE DOSAGE | 39 |
| 3.1 Echantillonnage | 39 |
| 3.2 Extraction et purification des échantillons | 40 |
| 3.2.1 Eau | 40 |

TABLE DES MATIERES (SUITE)

| | <u>PAGE</u> | |
|---------|---|----|
| 3.2.2 | Faune et flore | 41 |
| 3.2.3 | Sédiments | 42 |
| 3.3 | Dosage | 42 |
| 3.3.1 | Chromatographie en phase gazeuse | 43 |
| 3.3.2 | Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse | 43 |
| 3.3.3 | Chromatographie liquide à haute pression | 44 |
| 3.3.4 | Autres méthodes de dosage | 44 |
| 3.4 | Justesse et précision | 45 |
| 3.5 | Contamination des échantillons | 46 |
| 4.0 | DYNAMIQUE ENVIRONNEMENTALE | 47 |
| 4.1 | Sources | 47 |
| 4.1.1 | Production et traitement | 47 |
| 4.1.2 | Rejets environnementaux d'origine anthropique | 50 |
| 4.1.2.1 | Rejets lors de la synthèse et du traitement | 51 |
| 4.1.2.2 | Rejets lors de l'utilisation et de l'élimination | 51 |
| 4.1.3 | Autres sources | 53 |
| 4.2 | Concentrations | 56 |
| 4.2.1 | Air | 56 |
| 4.2.2 | Eau, sédiments, faune et flore | 57 |
| 4.3 | Biodégradation | 61 |
| 4.3.1 | Différents mécanismes de biodégradation des esters phtaliques | 61 |
| 4.3.2 | Vitesses de biodégradation | 66 |
| 4.3.3 | Facteurs influant sur la vitesse de biodégradation | 68 |
| 4.3.3.1 | Induction enzymatique | 68 |
| 4.3.3.2 | Longueur et configuration de la chaîne alkylée | 68 |
| 4.3.3.3 | Facteurs environnementaux | 69 |
| 4.3.4 | Biodégradation environnementale | 69 |
| 4.3.4.1 | Plastifiants <i>in situ</i> | 69 |
| 4.3.4.2 | Sol | 71 |
| 4.3.4.3 | Eau et sédiments | 71 |
| 4.3.4.4 | Systèmes d'élimination des déchets | 72 |
| 4.4 | Bioaccumulation et bioconcentration | 72 |
| 4.4.1 | Bioaccumulation | 73 |
| 4.4.2 | Bioconcentration | 80 |
| 5.0 | EFFETS | 83 |
| 5.1 | Létalité | 83 |
| 5.1.1 | Méthodes de mesure | 83 |
| 5.1.2 | Létalité aiguë | 83 |

TABLE DES MATIERES (SUITE)

| | <u>PAGE</u> |
|---|-------------|
| 5.1.3 Létalité chronique | 84 |
| 5.1.4 Effets prélétaux | 84 |
| 5.2 Effets sublétaux | 88 |
| ANNEXE I - Abréviations et noms de certains esters phtaliques | 90 |
| REFERENCES | 91 |
| REFERENCES SUPPLEMENTAIRES | 107 |

LISTE DES TABLEAUX

| <u>TABEAU</u> | | <u>PAGE</u> |
|---------------|--|-------------|
| 2-1 | Propriétés physicochimiques de certains esters phtaliques | 31 |
| 2-2 | Volatilité et extraction par un liquide des esters phtaliques contenus dans une résine à base de PVC | 32 |
| 2-3 | Perte massique d'une résine plastifiée à base de PVC par volatilisation des esters phtaliques ou par extraction par un liquide | 33 |
| 2-4 | Hydrolyse en milieu alcalin de certains esters phtaliques | 36 |
| 4-1 | Offre et demande en esters phtaliques au Canada en 1973 | 48 |
| 4-2 | Principales utilisations prévues des esters phtaliques identifiés dans des produits commerciaux au Canada | 49 |
| 4-3 | Rejet d'esters phtaliques lors de leur synthèse et de leur traitement en 1973 | 52 |
| 4-4 | Durée caractéristique entre la mise en circulation et la mise au rebut de divers plastiques | 54 |
| 4-5 | Teneur approximative en esters phtaliques des déchets solides ménagers, commerciaux et industriels d'origine non spécifique, par rapport à la population et aux bassins de drainage au Canada, en 1973 | 55 |
| 4-6 | Concentration de certains esters phtaliques dans de l'eau douce et de l'eau de mer | 58 |
| 4-7 | Concentration de certains esters phtaliques dans des sédiments d'eau douce et d'eau de mer | 60 |
| 4-8 | Concentration de certains esters phtaliques dans la flore et la faune d'eau douce et d'eau de mer | 62 |
| 4-9 | Produits de dégradation du DEHP après 24 heures chez le poisson entier au cours d'une exposition continue en conditions statiques | 67 |

LISTE DES TABLEAUX (SUITE)

| <u>TABEAU</u> | | <u>PAGE</u> |
|---------------|--|-------------|
| 4-10 | Concentration et pourcentage des résidus totaux de DEHP et de ses métabolites dans <i>Pimephales promelas</i> après 56 jours d'exposition et leur élimination ultérieure | 74 |
| 4-11 | Dégradation et élimination du DOP chez les mammifères, 24 heures après l'administration d'une dose unique par voie buccale | 78 |
| 4-12 | Concentration de DEHP et de ses métabolites dans de jeunes truites arc-en-ciel après 24 jours d'exposition à trois concentrations de DEHP dans l'eau | 79 |
| 5-1 | Létalité aiguë des esters phtaliques chez les poissons et les invertébrés | 85 |

LISTE DES FIGURES

| <u>FIGURE</u> | | <u>PAGE</u> |
|---------------|---|-------------|
| 2-1 | Structure et nomenclature des isomères phtaliques | 28 |
| 4-1 | Mécanismes cataboliques de la dégradation des esters phtaliques | 63 |
| 4-2a | Mécanismes d'oxydation biologique des alcools | 64 |
| 4-2b | Oxydations biologiques équivalentes des esters phtaliques | 64 |
| 4-3 | Vitesse d'élimination du DEHP de <i>Pimephales promelas</i> après 56 jours d'exposition à sept concentrations différentes de DEHP | 75 |
| 4-4 | Concentration finale dans l'organisme du DEHP, de ses métabolites et de tous les résidus après 56 jours d'exposition à sept concentrations différentes de DEHP dans l'eau | 76 |
| 5-1 | Létalité aiguë des esters phtaliques chez les poissons et les invertébrés | 86 |

Les esters phtaliques (esters de l'acide phtalique) sont constitués de deux fragments d'alcool liés à l'acide phtalique. Ces deux fragments ont habituellement la même structure pour un ester phtalique donné, mais il est possible de synthétiser des esters mixtes.

Dans la présente étude, le terme ester phtalique désigne un ester de l'acide ortho-phtalique. Cette étude présente également quelques données limitées sur les esters de l'acide méta-phtalique et para-phtalique (c.-à-d. les esters isophtaliques et téréphtaliques respectivement).

Les esters phtaliques confèrent de la souplesse aux résines, et sont ainsi largement employés comme plastifiants lors de la fabrication de différents plastiques, notamment le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Outre cette application, les esters phtaliques sont utilisés comme support lors de la préparation de pesticides; on les emploie dans la fabrication de cosmétiques, d'alcool à friction, de savons liquides, de détergents, d'encre pour décoration, de peintures-laques, de munitions, d'huiles industrielles et d'huiles lubrifiantes; on les utilise également comme agents de démoissage dans la fabrication du papier et du carton.

Il existe deux formes d'esters phtaliques dans l'environnement: les esters phtaliques tels quels et les esters phtaliques associés à la matrice d'une résine hôte susceptible de les libérer dans l'environnement par volatilisation ou extraction. En vue de déterminer correctement les effets de ces substances sur l'état de l'environnement, il y a lieu d'examiner les sources et la dynamique environnementale non seulement des molécules libres mais également des molécules présentes dans la résine hôte.

L'intérêt suscité par les effets biologiques possibles des esters phtaliques découle des observations sur leur toxicité et leur persistance dans l'environnement ainsi que des quantités fabriquées qui, prévoit-on, resteront relativement élevées. Les esters phtaliques sont considérés comme produits chimiques prioritaires par la Loi sur les contaminants de l'environnement (Canada Gazette 1979).

La présente étude essaie d'étudier ces différents effets dans la mesure où ils ont trait à l'environnement aquatique. Les propriétés physicochimiques des esters phtaliques sont examinées en vue d'évaluer le comportement de ces derniers dans l'environnement aquatique. De nombreuses recherches initiales n'ont pas été en mesure d'apprécier

complètement l'éventualité d'une contamination lors du prélèvement, de la purification et du dosage; c'est pourquoi l'on a inclus une section sur la méthodologie analytique. La présente étude fait état de la dynamique environnementale des esters phtaliques, y compris les sources, les concentrations, la biodégradation, la bioaccumulation et la bioconcentration. Les données limitées ayant trait aux effets létaux et sublétaux des esters phtaliques dans l'environnement aquatique ont fait l'objet d'une évaluation très détaillée.

1.1 APERCU

1.1.1 PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES (voir Section 2.0)

Les esters phtaliques peuvent pénétrer dans l'environnement aquatique soit directement sous forme de molécules libres, soit à partir d'un produit plastifié lors de son utilisation ou de son élimination. Dans ces deux cas, les propriétés physicochimiques des esters phtaliques jouent un rôle important.

Les esters phtaliques purs sont des liquides visqueux relativement incolores et inodores, présentant des points d'ébullition élevés et une faible volatilité. En général, la volatilité d'un ester diminue à mesure que s'allongent les chaînes latérales d'alcool et augmente selon le degré de ramification. L'incorporation d'un ester phtalique dans une matrice polymère est essentiellement un processus physique; c'est pourquoi la volatilité d'un ester demeure plus ou moins proportionnelle à sa tension de vapeur. La vitesse et la quantité d'émanations gazeuses d'esters phtaliques provenant de ces polymères sont, estime-t-on, faibles dans des conditions ambiantes. Cependant, la volatilité devrait s'accroître dans des conditions de température élevée susceptibles de se produire lors de la fabrication, du stockage, du traitement, de l'utilisation et de l'élimination.

Les esters phtaliques sont solubles à divers degrés dans de nombreux solvants organiques et huiles couramment employés, mais ils sont relativement peu solubles dans l'eau. A l'instar de la volatilité, le degré de solubilité dépend de la longueur des chaînes latérales et du degré de ramification; cependant, les données examinées n'ont pu jusqu'à présent indiquer de relation manifeste entre la solubilité et la configuration de la chaîne latérale. Les données sur la structure réelle des esters phtaliques dans l'environnement aquatiques sont limitées. Selon certains travaux, les particules en suspension dans l'eau peuvent facilement adsorber des esters phtaliques. Ceux-ci peuvent être également solubilisés par les acides fulviques présents dans le sol et dans l'eau. Certains estiment que ces acides pourraient en fait constituer une voie d'entrée et de répartition importante des esters phtaliques dans l'environnement aquatique.

Les esters phtaliques peuvent subir une hydrolyse graduelle pour donner d'abord un monoester puis l'acide dicarboxylique. La vitesse d'hydrolyse du monoester est, d'après des observations, sensiblement plus faible que celle du diester. Cependant, en raison des vitesses de réaction relativement faibles, l'hydrolyse chimique ne joue pas de rôle important, prévoit-on, dans la dégradation environnementale des esters phtaliques. L'hydrolyse de ces esters dans l'environnement serait donc un processus enzymatique.

La photostabilité des esters phtaliques dans des conditions environnementales n'a pas fait l'objet de recherches. Malheureusement, très peu d'études sur la thermostabilité de ces composés ont été entreprises, même si l'incinération en four et à ciel ouvert constituent deux des trois principales méthodes d'élimination des déchets de matières plastiques.

L'enfouissement dans des décharges contrôlées constitue la troisième méthode d'élimination des plastiques. On ne dispose que de très peu de données permettant de quantifier correctement les esters phtaliques libérés dans des décharges contrôlées, même s'il a été établi que les pertes par migration de ces composés contenus dans des plastiques augmentaient avec la teneur en ester phtalique du polymère. Il y a lieu de vérifier expérimentalement et de bien contrôler l'hypothèse d'une migration d'esters phtaliques dans l'environnement aquatique par les matières humiques lors du lessivage de plastiques enfouis dans des décharges.

1.1.2 METHODES DE DOSAGE (voir Section 3.0)

On a publié de nombreuses études sur le prélèvement, l'extraction, la purification et le dosage des esters phtaliques dans des échantillons d'eau et de sédiments ainsi que dans la faune et la flore. Cependant, beaucoup de ces études n'examinent pas de façon appropriée l'éventualité d'une contamination au cours d'une ou de toutes les étapes ci-dessus; c'est pourquoi il y a lieu de mettre en doute de nombreux résultats quantitatifs portant sur les esters phtaliques.

Les principales difficultés rencontrées lors du dosage par différentes méthodes des esters phtaliques présents à l'état de trace dans des échantillons aquatiques sont survenues aux étapes de la concentration et de la purification. L'omniprésence des esters phtaliques dans l'air ambiant des laboratoires empêche l'élimination complète de traces de ces produits dans les solvants, les réactifs et les adsorbants utilisés lors du dosage. Les solvants et les adsorbants purifiés peuvent également subir une nouvelle contamination en cours d'utilisation. Il

y a donc lieu de choisir une méthode de dosage utilisant le moins grand nombre d'étapes ainsi qu'une quantité minimale de solvants, de produits chimiques et d'adsorbants. La plupart des procédés de purification n'ont été reconnus que pour le phtalate de di-*n*-butyle (D*n*BP) et pour le phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP); par conséquent, il y a lieu de les réévaluer avant de les appliquer à d'autres esters phtaliques.

La caractérisation des esters phtaliques est relativement directe, la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse est la méthode de dosage la plus fiable. On peut procéder également par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme ou encore par capture d'électrons, mais il y a lieu de vérifier les temps de rétention des esters phtaliques sur au moins deux colonnes différentes et d'en obtenir la confirmation par ionisation de flamme et par capture d'électrons. La chromatographie gaz-liquide à haute efficacité avec détection par luminescence UV a également été utilisée, mais il a été difficile de confirmer les résultats par spectrométrie de masse. Cependant, la chromatographie gaz-liquide à haute efficacité avec détection par spectrométrie de masse devrait permettre d'améliorer la sensibilité et la plage d'application de cette méthode d'analyse.

1.1.3 DYNAMIQUE ENVIRONNEMENTALE

1.1.3.1 Sources (voir Section 4.1)

Les esters phtaliques sont libérés dans l'environnement principalement: (1) lors de la fabrication et du traitement d'esters et de certaines résines; (2) lors de l'utilisation et de l'élimination d'esters et de résines; et (3) par des sources peut-être peu importantes comme la biosynthèse.

Au Canada, en 1973, la production totale d'esters phtaliques d'origine canadienne et étrangère s'est chiffrée à environ 35.6×10^6 kg. En outre, environ 5×10^6 kg d'esters phtaliques ont été importés sous forme de composés, de feuille et de pellicule vinyliques et 6.4×10^6 kg ont été importés dans d'autres matières vinyliques. En 1977, la production d'esters phtaliques au Canada se chiffrait à environ 22.7-27.2 $\times 10^6$ kg.

Les quelques données portant sur les quantités et les taux de rejet d'esters phtaliques dans l'environnement lors de leur production ou de leur traitement sont basées sur des évaluations fournies par l'industrie. En 1973, le rejet d'esters phtaliques dans l'environnement

lors de leur synthèse et de leur traitement s'est chiffré à $0.7-1.6 \times 10^6$ kg environ. Ces estimations n'ont fait l'objet d'aucun contrôle permettant d'établir si elles étaient valables.

On ne dispose d'aucune donnée quantitative sur le rejet d'esters phtaliques dans l'environnement à l'échelle du consommateur (c.-à-d. lors de leur utilisation et de leur élimination) même si l'on a effectué quelques estimations brutes. En 1973, 35.1×10^6 kg d'esters phtaliques fabriqués au Canada ou importés étaient utilisés comme plastifiants. Le Canada importe également environ 11.4×10^6 kg d'esters phtaliques dans des produits manufacturés, portant ainsi la quantité totale d'esters phtaliques utilisés comme plastifiants à environ 46.5×10^6 kg. Ces chiffres supposent que tous les produits plastifiés manufacturés au Canada ou importés en 1973 ont été vendus cette même année, même si les ventes se sont vraisemblablement prolongées en 1973-1974. Si l'on suppose un taux de disparition d'environ 1%, alors environ 0.46×10^6 kg d'esters pourraient être rejetés dans l'environnement lors de leur utilisation. Une grande partie de ces pertes pourrait se produire par volatilisation et extraction. L'usage d'un produit manufacturé n'entraîne pas nécessairement la perte totale des esters phtaliques qu'il contient au cours de l'année de sa fabrication; cette perte peut s'effectuer sur plusieurs années.

La période écoulée entre la fabrication et l'élimination d'un produit plastifié varie de moins d'un an pour les matériaux d'emballage à plus de 25 ans pour certains matériaux de construction. Même si l'on ne dispose d'aucune donnée quantitative sur la libération d'esters phtaliques contenus dans des produits enfouis dans une décharge contrôlée ou incinérés en four ou à ciel ouvert, on a effectué quelques estimations brutes de la teneur en plastifiants: environ 4.2 millions de kg d'esters phtaliques ont été éliminés sous forme de plastifiants en 1973. Même si les estimations peuvent porter sur une année en particulier, les plastiques échantillonnés dans une décharge n'ont pas nécessairement été manufacturés au cours de la même année.

En 1973, environ 1% (0.32×10^6 kg) des esters phtaliques synthétisés ou importés ont été utilisés directement dans des produits non plastifiés. Une telle application entraîne, prévoit-on, un risque accru de rejet dans l'environnement.

1.1.3.2 Concentrations (voir Section 4.2)

Même si les estimations des caractérisations et des dosages d'esters phtaliques dans des échantillons d'air, d'eau, de sédiments, de faune et de flore sont du $\mu\text{g/L}$ au mg/L , on ignore encore si les composés

identifiés reflètent les activités anthropiques ou s'ils sont le résultat de la contamination des échantillons. Par conséquent, on ignore l'importance de telles concentrations dans des échantillons environnementaux. On ne dispose que de relativement peu de données quant à la caractérisation et au dosage des esters phtaliques dans l'environnement aquatique au Canada. Aucun programme de contrôle n'a encore été mis sur pied au Canada pour recueillir des données sur les concentrations de fond ou les concentrations anormalement élevées. Sans de telles données, il est impossible d'évaluer correctement les tendances antérieures (si elles existent) reflétées par les concentrations d'esters phtaliques dans l'environnement aquatique. En outre, des travaux portant sur les concentrations d'esters phtaliques dans l'environnement aquatique ont mis essentiellement l'accent sur le DnBP et DEHP. On ne dispose que de très peu de données sur les autres esters phtaliques couramment utilisés au Canada.

1.1.3.3 Biodégradation (voir Section 4.3)

Mécanismes

Le catabolisme et l'excrétion des esters phtaliques présentent, semble-t-il, des caractéristiques générales analogues chez une grande variété de systèmes biologiques. On a identifié quatre mécanismes réactionnels fondamentaux: (1) hydrolyse de l'ester; (2) rupture du noyau benzénique; (3) oxydation de l'alcool libéré; et (4) oxydation de la chaîne latérale alcoyle liée à l'ester phtalique.

On a constaté que le catabolisme complet des esters phtaliques, y compris la rupture du noyau benzénique, se produisait seulement chez quelques champignons et bactéries. Chez la plupart des vertébrés supérieurs le catabolisme s'arrête après l'hydrolyse initiale du diester et l'excretion se fait par conjugaison des glucuronates. Il peut se produire une deuxième hydrolyse pour donner de l'acide phtalique également susceptible d'être conjugué. Certains alcools libérés par hydrolyse du diester ou du monoester peuvent, en fait, s'avérer toxiques et les organismes capables d'hydrolyser le diester ou le monoester sont parfois incapables de métaboliser l'alcool ou l'acide résultant.

Vitesses de biodégradation

La vitesse de biodégradation d'un ester phtalique est, semble-t-il, relativement rapide chez tous les systèmes biologiques étudiés jusqu'à présent. Chez le poisson, la période peut être aussi courte que 1.5 h, ce qui donne une clearance de 99% en 24 h.

L'induction enzymatique joue un rôle prépondérant dans la biodégradation des esters phtaliques chez les bactéries, mais on n'a pas montré que ce mécanisme intervenait chez les vertébrés. Même si certaines souches de bactéries présentent une activité estérasique constitutive et peuvent dégrader directement les esters phtaliques, d'autres espèces nécessitent une phase de latence au cours de laquelle se produit l'induction d'enzymes particulières. En outre, tous les esters phtaliques n'induisent pas les mêmes enzymes dans une souche donnée d'organismes. On n'a pas encore montré clairement quelle est la vitesse d'induction ou le temps nécessaire pour obtenir une induction maximale. La vitesse de biodégradation dépend toutefois de l'état enzymatique des cultures examinées. Les écosystèmes renfermant des organismes nécessaires ayant été récemment en contact avec des esters phtaliques dégradent ces composés plus vite, prévoit-on, que si les esters avaient été introduits pour la première fois.

On ne peut encore se prononcer définitivement quant aux effets de la longueur et de la configuration de la chaîne latérale alcoyle sur la vitesse de biodégradation des esters phtaliques, mais la dégradation des chaînes latérales courtes et partiellement oxydées est généralement beaucoup plus facile que celle des longues chaînes latérales ramifiées.

Des facteurs environnementaux tels que la température, le pH et la quantité d'éléments nutritifs agissent vraisemblablement sur la vitesse de biodégradation. Dans le cas des microbes, la vitesse de biodégradation diminue à de faibles températures et dans des conditions anaérobies. De tels facteurs n'ont pas été étudiés dans le cas des invertébrés ou des poissons.

Dégradation environnementale des esters phtaliques et des plastiques

On a étudié le pouvoir de dégradation d'esters phtaliques chez plus de 100 bactéries et champignons différents isolés de matières plastiques exposées dans l'environnement. Même si les bactéries et tous les champignons croissant sur des plastiques ne dégradent pas tous des esters phtaliques, on a constaté que certains pouvaient réaliser un catabolisme partiel ou complet.

Certains constituants des plastiques, tels que les plastifiants secondaires, sont souvent plus sensibles à une action microbienne que les esters phtaliques. La dégradation microbienne des plastiques, lorsqu'elle se produit, est beaucoup plus étroitement associée à des constituants autres que les esters phtaliques.

La biodégradation des esters phtaliques dans le sol, l'environnement aquatique, les sédiments et les systèmes d'élimination des déchets a fait l'objet de recherches limitées. On a établi que ces milieux peuvent renfermer des organismes capables d'utiliser les esters phtaliques ou peuvent au moins contenir des enzymes hydrolytiques ou des organismes synthétisant de telles enzymes. Il existe souvent une phase de latence nécessaire à l'induction enzymatique et à la prolifération d'organismes capables d'utiliser les produits d'hydrolyse des esters phtaliques. Là encore, la longueur et le degré de ramification de la chaîne latérale ont un effet sur la vitesse de biodégradation des esters phtaliques.

1.1.3.4 Bioaccumulation et bioconcentration (voir Section 4.4)

On dispose de peu de données sur la bioconcentration des esters phtaliques dans l'environnement aquatique car seuls quelques organismes aquatiques ont été étudiés à cet égard. Selon les observations, une exposition continue entraîne une bioconcentration de ces produits dans les organismes étudiés. Parmi les esters phtaliques identifiés au Canada, seule la bioaccumulation du DEHP dans l'écosystème aquatique a fait l'objet d'études.

La pharmacocinétique des esters phtaliques dans les poissons peut être représentée par un modèle à deux compartiments. Comme nous l'avons déjà mentionné, la plupart des esters phtaliques absorbés sont rapidement catabolisés et excrétés du compartiment rapide. Toutefois, une faible fraction de ces substances persiste dans le compartiment lent où la dégradation métabolique et l'élimination ne procèdent pas aussi rapidement. Il y a donc risque d'accumulation en conditions d'exposition continue.

Chez la tête-de-boule (*Pimephales promelas*) exposée de façon chronique à des concentrations de DEHP comprises entre 1.9 et 62 µg/L, la concentration d'équilibre dans tout l'organisme était atteinte après 56 jours. A l'équilibre, une part importante des substances était constituée de DEHP non modifié. La concentration d'équilibre était fonction de la concentration de l'ester dans l'eau, et ce jusqu'à une concentration d'environ 5 µg/L; à des concentrations plus élevées dans l'eau, et sûrement à des concentrations supérieures à 10 µg/L, la concentration d'équilibre dans l'organisme était indépendante de la concentration du DEHP dans l'eau. A des concentrations dans l'eau inférieures à 5 µg/L, la concentration d'équilibre dans l'organisme était proportionnelle à la concentration dans l'eau, mais quelque 500 fois supérieure à cette dernière.

L'élimination du DEHP après l'exposition était linéaire par rapport à la concentration réelle dans l'organisme. Le taux quotidien d'élimination correspondait à environ 5% de la concentration dans l'organisme. Ainsi, la période (demi-vie) biologique était d'environ 12 jours. Les métabolites comme le phtalate de mono(2-éthylhexyle) (MEHP) étaient éliminés beaucoup plus rapidement que l'ester dont ils provenaient, la période du MEHP étant d'environ 5.7 jours. On a constaté que la dégradation et la clearance du DEHP et de ses métabolites étaient relativement rapides chez les poissons et chez les mammifères.

Actuellement, il n'y a pas suffisamment d'études détaillées sur l'efficacité d'absorption et sur la vitesse de dégradation dans le compartiment rapide pour déduire facilement quel est le taux d'accumulation des esters phtaliques au cours de la période qui précède l'établissement d'un équilibre.

Des études effectuées avec des invertébrés tendent à indiquer que l'accumulation est plus rapide chez ceux-ci que chez les poissons pendant une exposition de courte durée; ainsi, on peut supposer que la vitesse de dégradation chez les invertébrés est très faible sinon nulle. Chez tous les invertébrés étudiés, il semble que les quantités accumulées atteignent l'équilibre après seulement quelques jours. Toutefois, aucune analyse tissulaire distincte n'a été effectuée; il n'est donc pas évident si cette accumulation traduit réellement une absorption au niveau tissulaire ou plutôt une absorption au niveau de l'exosquelette.

Les faibles quantités de DEHP et peut-être d'autres esters phtaliques dégradés par les invertébrés font que ceux-ci pourraient éventuellement constituer pour d'autres organismes une nourriture pouvant s'avérer riche en esters phtaliques. On a montré que les esters phtaliques remontaient la chaîne trophique et se retrouvaient à l'état initial chez le poisson. Cependant, on ne prévoit pas de bioaccumulation importante dans la chaîne trophique car la biodégradation des esters phtaliques est, semble-t-il, plus importante chez le poisson que chez les invertébrés. Dans des conditions d'expositions continues, des facteurs respiratoires et alimentaires peuvent agir sur l'accumulation de ces substances.

1.1.4 EFFETS

1.1.4.1 Létalité (voir Section 5.1)

L'étude des effets biologiques des esters phtaliques dans les systèmes aquatiques connaît certaines difficultés, notamment en raison de l'hydrosolubilité initiale ou continue de ces composés. Les préci-

sions méthodologiques mentionnées dans les études effectuées à ce sujet permettent de tirer bien peu de conclusions définitives quant aux concentrations réelles des esters utilisés.

Même si l'on a étudié le caractère léthal de six esters phtaliques, des recherches détaillées pour la plupart des organismes n'ont porté que sur le DnBP. Les concentrations létales (CL50) pour tous les organismes aquatiques étudiés étaient comprises entre 1 et 10 mg/L. Le seul seuil léthal qu'il y a lieu de souligner a été observé à une concentration de DnBP de 0.5 mg/L pour la truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*). Les données sur la létalité du phtalate de diméthyle (DMP), du phtalate de diéthyle (DEP) et du phtalate di-*n*-propyle (DnPP) sont, semble-t-il, généralement comprises dans la même plage de concentration que celles du DnBP. En revanche, les valeurs correspondant aux concentrations létales (CL50) du DEHP sont au moins un ordre de grandeur plus élevées que celles pour la DnBP. Les données obtenues pour le phtalate de di-*n*-octyle (DnOP) laissent supposer que ce dernier est même moins toxique que le DEHP.

Vu le nombre limité de travaux portant sur la mortalité des organismes aquatiques exposés de façon chronique aux esters phtaliques, il est difficile d'en tirer des conclusions. Les données obtenues pour le DnBP indiquent qu'il n'existe aucune concentration seuil.

Selon certains rapports, les esters phtaliques peuvent exercer plusieurs effets dans une plage de concentrations considérées parfois comme très létales. Il ne s'agit peut-être pas d'effets vraiment sublétaux, mais probablement de manifestations de toxicité précédant la mort. C'est pourquoi on a observé des effets tels que arrêt respiratoire, troubles de la fonction reproductrice, faible taux de survie des jeunes, troubles de croissance et diminution du rythme cardiaque, considérés habituellement comme des effets sublétaux, au cours d'expériences utilisant des concentrations très létales.

Même si l'on en ignore les mécanismes, on a constaté que le DnOP, le DEHP et le phtalate de di-*iso*-butyle (DiBP) provoquaient l'arrêt respiratoire des organismes dans un sol non préalablement incubé avec des esters phtaliques. Cependant, on n'a observé aucun arrêt respiratoire dans un sol préalablement incubé même à des concentrations d'esters très élevées. Aucune variation du nombre d'espèces de microorganismes ainsi que d'autres caractéristiques (par ex. la respiration) n'a été observée après l'introduction de DEHP, d'acide phtalique, ou de 2-éthylhexanol dans un hydrosol étudié en conditions d'écoulement intermittent.

L'incubation de larves d'*Artemia salina* pendant plus de 24 heures avec du DEP et du DnBP a provoqué une diminution de leur nombre de 20 et de 40% respectivement. On n'a constaté aucune diminution avec le DMP. La dose était suffisante (tant en concentration qu'en durée d'incubation) pour entraîner un taux de mortalité important chez les larves à éclosion précoce. Selon les rapports, les esters phtaliques absorbés par voie alimentaire influent sur le taux de survie de jeunes dards-perches (*Brachydanio rerio*). Cependant, on n'a pas déterminé clairement si la diminution de ce taux était due à l'absorption de DEHP dans le régime alimentaire des parents ou des jeunes poissons. En outre, la variation au niveau de la ponte et du nombre d'oeufs par ponte se situait peut-être dans la plage prévue pour cette espèce et la relation avec la concentration de DEHP était peut-être purement fortuite.

Les seules études portant sur les effets des esters phtaliques sur la croissance ont été effectuées avec certains micro-organismes. Les concentrations provoquant une inhibition de la croissance sont élevées et se trouvent à l'intérieur de la plage des concentrations létales. On a constaté que plusieurs esters phtaliques diminuaient le rythme cardiaque chez le cyprin doré (*Carassius auratus*). On a noté une diminution d'environ 60% pour 12 mg/L de DnBP et de 200 mg/L de phtalate de benzyle et de butyle (BBP) respectivement. Cette diminution était de 33% pour 200 mg/L de DEHP.

1.1.4.2 Effets sublétaux (voir Section 5.2)

On ne dispose que de très peu de données sur les effets sublétaux des esters phtaliques chez les organismes aquatiques. On a observé une diminution de la capacité de reproduction chez la daphnie (*Daphnia magna*). Des concentrations de 3, 10 et 30 mg/L de phtalate de di(2-éthylhexyle) provoquaient une diminution de la ponte de 60, 70 et 80% respectivement pendant une période de trois semaines.

La croissance de jeunes truites arc-en-ciel, d'ombles de fontaine adultes (*Salvelinus fontinalis*) et de jeunes têtes-de-boule n'a pas été modifiée de façon importante lorsque les poissons étaient exposés à de faibles concentrations de DEHP; cependant, on a observé une modification de la teneur en collagène vertébral des os et de la teneur en hydroxyproline du collagène.

On a constaté une modification de la biosynthèse des hormones stéroïdes chez la morue de l'Atlantique mâle (*Gadus morrhua*) à des concentrations de DEHP aussi faibles que 1 µg/g de tissu.

Les présents critères relatifs aux effets sublétaux des esters phtaliques sur les organismes aquatiques ne peuvent constituer une base scientifique suffisante permettant d'élaborer des objectifs sur la qualité des eaux destinés à protéger la faune et la flore aquatique.

2.0

PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES

2.1 NOMENCLATURE ET DEFINITIONS

Les trois isomères, soit les acides 1,2-, 1,3- et 1,4-benzène-dicarboxyliques (acide *ortho*-, *méta*-, *para*-phtalique), donnent des diesters avec différents alcools linéaires, ramifiés, cycliques et aromatiques, mais aux fins de la présente étude le terme ester phtalique désignera seulement les esters de l'isomère 1,2- (acide *o*-phtalique). Les isomères 1,3- et 1,4- seront désignés par le nom ester isophtalique et ester téréphtalique, respectivement (Fig. 2-1). Se reporter à l'Annexe I pour la liste des abréviations des différents composés.

2.1.1 PREPARATION INDUSTRIELLE

Les esters phtaliques sont préparés industriellement à partir de l'anhydride phtalique qui est obtenu par oxydation du naphthalène ou du *o*-xylène en présence de pentoxyde de vanadium (Graham 1973). L'estérification de l'anhydride phtalique et de l'alcool approprié est réalisée en présence de catalyseurs comme l'acide sulfurique ou l'acide *p*-toluène-sulfonique ou, en l'absence d'un catalyseur, à des températures élevées.

2.1.2 THEORIE DE LA PLASTIFICATION

Même si les esters phtaliques sont largement utilisés dans les préparations insectifuges, les cosmétiques, l'alcool à friction, les savons liquides, les détergents, les encres décoratives, les peintures-laque, les munitions, les huiles industrielles et les lubrifiants, les anti-moussants lors de la fabrication du papier et du carton, et comme support dans les formulations de pesticides, leur application de loin la plus importante réside dans la plastification de différents polymères, notamment le poly(chlorure de vinyle) (PVC).

Pour mieux connaître les processus mis en jeu lors de la libération dans l'environnement des esters phtaliques utilisés comme plastifiants, il y a lieu de comprendre les processus intervenant dans la préparation des plastiques. Selon la définition, un plastifiant est une substance incorporée dans un plastique en vue d'accroître sa maniabilité, sa souplesse ou sa dilatibilité (Darby et Sears 1969). Il n'existe aucune théorie expliquant complètement la plastification, même si certaines étapes sont actuellement assez bien comprises (Penn 1971). Les chaînes moléculaires d'une résine non plastifiée telle que le PVC sont maintenues

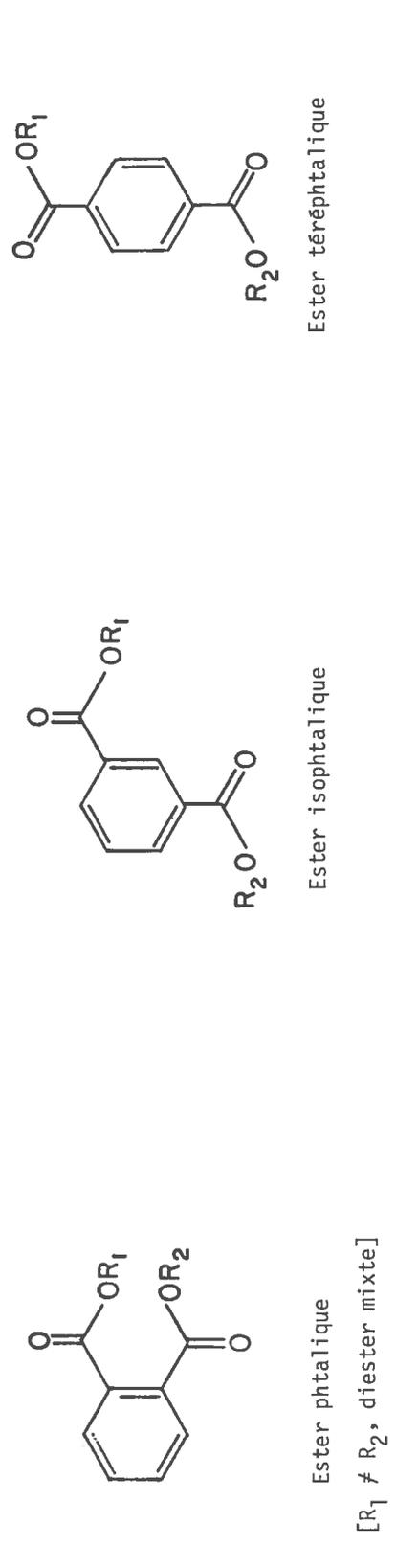
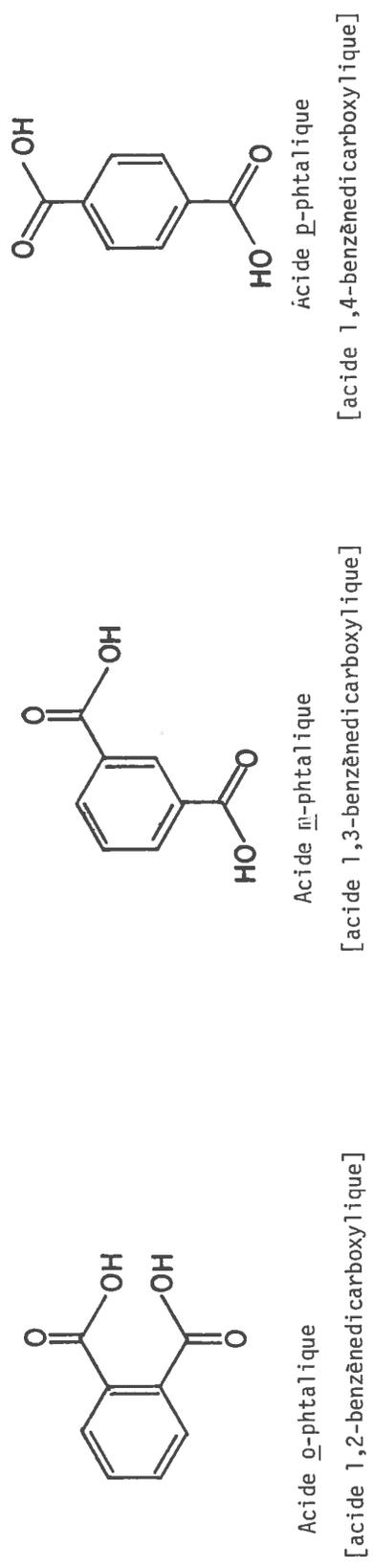


Fig. 2-1. Structure et nomenclature des isomères phtaliques.

entre elles par des forces d'attraction inhérentes à la structure chimique et à la morphologie de la résine. Lorsque des molécules du plastifiant sont interposées entre ces chaînes moléculaires, les forces d'attraction sont alors réduites et les chaînes moléculaires peuvent glisser plus facilement les unes sur les autres.

La plastification peut être soit externe, soit interne. Dans le premier cas, le plastifiant est lié au polymère par des forces physiques plutôt que par des forces chimiques. Les esters phtaliques sont utilisés essentiellement comme plastifiants externes. Il y a plastification interne lorsqu'une réaction chimique entre un copolymère plastifiant et des sites réactifs sur la résine hôte se traduit par une liaison chimique. Des plastifiants tant primaires que secondaires peuvent être utilisés pour fabriquer des polymères. Les plastifiants secondaires sont habituellement moins coûteux et peuvent remplacer en partie des plastifiants primaires sans diminuer les caractéristiques prévues du polymère.

La mise en oeuvre de certains polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène est réalisable sans l'incorporation de plastifiant, mais d'autres polymères tels que le nitrate cellulosique, le butyrate acétyl-cellulosique et le PVC nécessitent bien souvent l'utilisation d'un plastifiant (Leah 1977). Des études portant sur la modification des propriétés du PVC par l'addition de plastifiants ont été très fréquemment effectuées pour vérifier les caractéristiques théoriques de la plastification, en partie parce que les PVC acceptent pratiquement tous les plastifiants appropriés (Darby et Sears 1969; Penn 1971). Le poly(chlorure de vinyle) est le seul composé auquel l'addition de grandes quantités de plastifiants se traduit par une modification progressive de ses propriétés physiques (passage d'un solide rigide à un liquide visqueux). Dans le cas des PVC, les plastifiants sont généralement des esters di- et tricarboxyliques aliphatiques et aromatiques ou encore des phosphates organiques. Les plastifiants secondaires sont des hydrocarbures alkylaromatiques de poids moléculaire élevé et des hydrocarbures chlorés aromatiques et aliphatiques. La teneur en plastifiants du PVC peut varier de zéro dans les plastiques rigides à plus de 100 parties de plastifiant par 100 parties de résine (100 phr).

Outre la résine, le(s) plastifiant(s) et les stabilisants sont les deux constituants les plus importants des plastiques. Des stabilisants tels que les sels de plomb, de calcium, de cadmium, de baryum, d'étain et de zinc, les savons, les complexes et plusieurs autres composés organiques, additionnés au PVC diminuent le processus de dégradation par la chaleur ou le cisaillement mécanique lors de la mise en oeuvre, et protègent le produit élaboré contre la dégradation thermique et microbienne, la photodégradation ou l'oxydation chimique lors de l'utilisation. On ajoute souvent d'autres substances aussi, tels que colorants, charges, gonflants, agents antistatiques, agents bactériostatiques, agents odorants et désodorisants.

L'addition des substances mentionnées ci-dessus augmente la durée en cours d'utilisation et facilite la mise en oeuvre de la résine plastifiée; cependant, ces substances influent également sur le degré et la vitesse de libération des esters phtaliques et sur leur dégradation ultime dans l'environnement.

2.2 PROPRIETES DES ESTERS PHTALIQUES ET DES PLASTIFIANTS PHTALIQUES

L'application finale prévue d'une résine plastifiée ne peut être réalisée que si le(s) plastifiant(s) et la résine hôte ont un degré élevé de compatibilité - la compatibilité étant définie comme la capacité de deux substances ou plus à se mélanger pour former une composition homogène présentant des propriétés utiles (Darby et Sears 1969). Pour être compatible avec des polymères, les esters phtaliques doivent être peu volatils et peu extractibles dans l'eau et les solvants organiques et ne doivent pas avoir tendance à migrer vers d'autres solides.

2.2.1 VOLATILITE

Les esters phtaliques sont des liquides relativement incolores, inodores et visqueux, présentant un point d'ébullition élevé et une faible volatilité (Tableau 2-1). La volatilité diminue au fur et à mesure que la chaîne d'alcool est plus longue (Darby et Sears 1969; Penn 1971; Graham 1975). Parmi les esters phtaliques présentant des chaînes latérales isomères, la volatilité diminue avec le degré de ramification de la fraction alcool (Darby et Sears 1969; Graham 1975). Par exemple, le phtalate de di-*iso*-octyle (*Di*OP) est plus volatil que le phtalate de di-*n*-octyle (*Dn*OP) même si ces deux composés sont des esters d'alcools à huit carbones.

Lorsqu'un ester phtalique est utilisé comme plastifiant externe, sa volatilité est à peu près proportionnelle à sa tension de vapeur. Cependant, d'autres facteurs influent également sur cette propriété. La volatilité d'un ester phtalique incorporé à un polymère est habituellement exprimée en termes du pourcentage de perte massique d'un échantillon à une température spécifique (ASTM 1967). En général, la volatilité décroît à mesure que s'accroît la longueur de la chaîne latérale (Tableaux 2-2 et 2-3).

La volatilité des esters phtaliques à chaînes latérales isomères (incorporés à un polymère) s'accroît avec le degré de ramification de la chaîne latérale (Wolkober 1972; Graham 1975). Par exemple, le phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP) incorporé à du PVC en feuille présente une volatilité deux fois plus élevée que celle du *Dn*OP.

Tableau 2-1. Propriétés physicochimiques de certains esters phtaliques.^a

| Composé | Poids moléculaire | Configuration de la chaîne latérale | Densité (à 25°C) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) (à 760 mm Hg) | Tension de vapeur (mm de Hg) | Spéctre d'absorption | | Hydro-solubilité (g/100 g à 20°C) | Solubilité dans un solvant | Log P _{o/w} (estimation) |
|---|-------------------|--|------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| | | | | | | | λ_{max} MeOH (nm) | Log ϵ | | | |
| A. COURTE CHAÎNE | | | | | | | | | | | |
| Phtalate de diméthyle (DMP) | 194.2 | -CH ₃ -CH ₃ | 1.188-1.192 | 0.0 (gèle) | 147 (10 mm) 282 | 1.1 x 10 ⁻³ | 225 274 | 3.92 3.10 | 0.5 | Insoluble dans les huiles de pétrole; soluble dans tous les autres solvants et huiles organiques courants | 1.5 |
| Phtalate de diéthyle (DEP) | 222.3 | -CH ₂ CH ₃ -CH ₂ CH ₃ | 1.115-1.119 | -40.5 | 158 (10 mm) 296 | 4.0 x 10 ⁻⁴ | 225 274 | 3.92 3.10 | 0.1 | Soluble dans tous les solvants et huiles organiques courants | 1.8 |
| Phtalate de di-n-butyle (D-n-BP) | 278.4 | -(CH ₂) ₃ CH ₃ -(CH ₂) ₃ CH ₃ | 1.044-1.048 | -35 | 192 (10 mm) 340 | 1.4 x 10 ⁻⁵ | 225 274 | 3.90 3.09 | 0.45(25°C) | Soluble dans tous les solvants et huiles organiques courants | 2.2 |
| Phtalate de di-iso-butyle (D-i-BP) | 278.4 | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 1.040(20/4) | -50 | 327 | - | - | - | 0.01 | - | - |
| B. LONGUE CHAÎNE | | | | | | | | | | | |
| Phtalate de n-butyle et de benzyle (nBBP) | 298.4 | -(CH ₂) ₃ CH ₃ -CH ₂ (C ₆ H ₅) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phtalate de dicyclohexyle (DCHP) | 330.4 | -C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₁₁ | 1.29 | 63.0 | 231 (10 mm) | 4.5 x 10 ⁻⁷ | 225 274 | 3.97 3.26 | <0.01(25°C) | Soluble dans l'acétone, le n-butanol, le tétrachlorure de carbone, la cyclohexanone, l'acétate d'éthyle, l'éther éthylique, le toluène | 3-4 |
| Phtalate de n-butyle et de n-octyle (nBOBP) | 334.5 | -(CH ₂) ₃ CH ₃ -(CH ₂) ₇ CH ₃ | 1.001 | -50 | 340 (740 mm) 340 | - | - | - | - | - | - |
| Phtalate de n-butyle et de n-décyle (nBDP) | 362.6 | -(CH ₂) ₃ CH ₃ -(CH ₂) ₉ CH ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phtalate de di-n-octyle (D-n-OP) | 390.6 | -(CH ₂) ₇ CH ₃ -(CH ₂) ₇ CH ₃ | 0.978 (20/4) | -25 | 220 | < 0.2 (150°C) | - | - | - | - | 3-4 |
| Phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP) | 390.6 | -CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃ -CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃ | 0.960-0.985 | -50 | 236 (10 mm) 367 (5 mm) | 1.6 x 10 ⁻⁷ | - | - | <0.005(25°C) | Miscible dans la plupart des solvants | 3-4 |
| Phtalate de di-iso-octyle (D-i-OP) | 390.6 | -(CH ₂) ₄ CH(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₅ CH(CH ₃) ₂ | 0.981 (20/4) | -4 | 239 (5 mm) | 1.0 (200°C) | - | - | - | - | 3-4 |
| Phtalate de n-octyle et de n-décyle (nODBP) | 418.7 | -(CH ₂) ₇ CH ₃ -(CH ₂) ₉ CH ₃ | 0.970 | -28 | 250 (5 mm) | - | - | - | - | - | 3-4 |
| Phtalate de di-iso-décyle (D-i-DP) | 446.7 | -(CH ₂) ₇ CH(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₇ CH(CH ₃) ₂ | 0.963-0.969 | -48 | 256 (10 mm) | 3.5 x 10 ⁻⁹ | - | - | <0.005(25°C) | Solubilité limitée dans la glycérine, des glycols et certaines amines. Soluble dans la plupart des autres liquides organiques | 3-4 |
| Phtalate de di-tridécyle (D-TDP) | 530.9 | -(CH ₂) ₁₁ CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ CH ₃ | 1.054 | -37 | 235 (3.5 mm) | - | - | - | - | - | 3-4 |

^a Données compilées d'après Darby et Sears 1969; Penn 1971; Fishbein et Albro 1972; Grasselli 1973; Graham 1975; Patterson et coll. 1976; Clement 1977; Tomita et coll. 1977b; Monsanto 1978; Quakenbos 1953.

^b Logarithme de coefficient de partage (octanol/eau).

Tableau 2-2. Volatilité et extraction par un liquide des esters phtaliques contenus dans une résine à base de PVC^a (tiré de Darby et Sears 1969).

| Composé | Volatilité ^b (%) | Extraction à l'eau ^c (%) | Extraction au kérosène ^d (%) |
|---|--------------------------------|---|---|
| Phtalate de di- <i>n</i> -butyle | 44.0 | 0.25 | 8.3 |
| Phtalate de di-amyle | 27.1 | 0.17 | 7.3 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -hexyle | 14.8 | 0.01 | 6.9 |
| Phtalate de <i>n</i> -butyle et de <i>n</i> -octyle | 9.5 | 0.04 | 27 |
| Phtalate de <i>n</i> -butyle et de <i>iso</i> -décyle | 11.5 | 0.08 | 45 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -octyle | 2.2 | 0.01 | 51.5 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -octyle | 4.3 | 0.03 | 28 |
| Phtalate de di(2-éthylhexyle) | 4.5 | 0.01 | 44.3 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -nonyle | 5.0 | 0.04 | 73.7 |
| Phtalate de <i>n</i> -octyle et de <i>n</i> -décyle | 3.5 | 0.03 | 75.7 |
| Phtalate de <i>iso</i> -octyle et de <i>iso</i> -décyle | 3.5 | 0.03 | 63 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -décyle | 1.8 | 0.02 | 74 |
| Phtalate de di-tridécyle | 0.8 | 0.07 | 88 |

^a Teneur en ester phtalique de la feuille de PVC (40 mil) = 67 phr.

^b 24 heures à 87°C sur charbon activé.

^c 24 heures à 50°C.

^d 24 heures à 23°C.

Tableau 2-3. Perte massique d'une résine plastifiée à base de PVC par volatilisation des esters phtaliques ou par extraction par un liquide (Penn 1971).

| Composé | Concentration du plastifiant (phr) | Volatilité ^a (%) | Masse perdue (%) par extraction ^b | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|---|
| | | | Eau distillée ^c | Solution de savon à 1% ^c | Solution de détergent à 1% ^c | Huile minérale ^c | iso-Octane ^d | Di-iso-butylène ^d | iso-Octane + toluène ^d (70:30) |
| Phtalate de di- <i>n</i> -butyle | 54 | 7.20 | 0.50 | 1.00 | 0.90 | 1.05 | 1.85 | 2.10 | 14.5 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -butyle | 62.5 | 9.30 | 0.50 | 1.30 | 1.80 | 1.50 | 3.50 | 6.30 | 14.0 |
| Phtalate de di(2-éthylhexyle) | 62.8 | 0.35 | 0.10 | 0.30 | 0.55 | 1.50 | 20.3 | 23.0 | 16.3 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -octyle | 64 | 0.40 | 0.05 | 0.40 | 0.50 | 1.30 | 20.2 | 23.4 | 16.4 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -nonyle | 69.5 | 0.35 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 1.90 | 28.9 | 29.2 | 21.0 |
| Phtalate de di- <i>iso</i> -décyle | 66.5 | 0.30 | 0.15 | 0.15 | 0.40 | 7.05 | 28.5 | 29.3 | 20.8 |
| Phtalate de di-tridécyle | 74.5 | 0.30 | 0.20 | 0.05 | 0.60 | 20.0 | 33.0 | 33.8 | 32.6 |

^a Echantillons de 7 x 5 x 0.01 cm dans une étuve à circulation d'air, à 85°C.

^b Echantillons de 7 x 5 x 0.01 cm. Sans agitation ni addition de solvant.

^c 240 heures à 23°C.

^d 24 heures à 23°C.

Mashkova et coll. (1969) ont étudié les pertes par volatilisation pour le phtalate de di-*n*-heptyle (D_nHP), l'isophtalate de di-*n*-heptyle (D_nHiP) et le téréphtalate de di-*n*-heptyle (D_nHtP); ils ont constaté que le D_nHP était moins volatil que le D_nHiP. Le D_nHtP était le plus volatil.

Selon les estimations, le taux et l'importance des pertes par volatilisation des esters phtaliques ajoutés à des polymères sont relativement faibles (Quakenbos 1953; Graham 1975). Cependant, les échantillons de vapeur et de particules recueillies à l'intérieur d'automobiles (Mieure et Dietrich 1973) et à l'intérieur ou à proximité d'usines de fabrication de matières plastiques (Mieure et Dietrich 1973; Milkov et coll. 1973) ont révélé des concentrations élevées d'esters phtaliques. Dans certaines conditions particulières, on ne peut ignorer que les esters phtaliques se volatilisent dans l'environnement lors de la synthèse, de l'entreposage, du traitement, de l'utilisation et de l'élimination.

2.2.2 SOLUBILITE

Les esters phtaliques sont solubles dans de nombreux solvants organiques courants, mais sont relativement peu solubles dans l'eau (Tableaux 2-1, 2-2 et 2-3). La solubilité dépend de la longueur et la configuration de la chaîne latérale.

On a constaté que des suspensions d'adsorbants tels que le Kaolin, le palygorskite, l'halloysite et la silice adsorbaient facilement le phtalate de di-*n*-nonyle (D_nNP) additionné à des solutions de toluène (Ezdaikov et coll. 1968). L'ester phtalique forme alors une mono-couche sur l'adsorbant.

Des composés organiques insolubles dans l'eau peuvent être "dissous" en milieu aqueux par incorporation dans des micelles colloïdales hydrophiles ou par adsorption sur celles-ci. McBain et Hoffman (1949) ont démontré que le phtalate de diméthyle (DMP) solubilisé était fixé aux groupements polaires externes de diverses molécules colloïdales. On a montré que les acides fulviques formaient des complexes hydrosolubles stables avec des composés hydrophobes tels que des phtalates de dialkyle (Ogner et Schnitzer 1970; Matsuda et Schnitzer 1971). Toutefois, les acides fulviques ne possèdent pas la même capacité de complexation des esters phtaliques. Par exemple, les acides fulviques complexent approximativement quatre fois plus DEHP que de phtalate de di-*n*-butyle (D_nBP) (Matsuda et Schnitzer 1971). La complexation dépend, semble-t-il, du pH. Cette complexation était d'environ 25% inférieure à pH 7 qu'à pH 2.45. On n'a pas pu montrer qu'il y avait réaction chimique entre l'acide fulvique et les esters phtaliques et, selon les indications, ces derniers étaient adsorbés à la surface de la molécule d'acide fulvique.

Les acides fulviques rendent compte de 25 à 75% de la matière organique des sols ainsi que d'une partie importante de la matière organique des eaux naturelles (Ogner et Schnitzer 1971); il a résulté donc une modification du transport des esters phtaliques vers ou dans l'environnement aquatique.

Boehm et Quinn (1973) ont montré que, contrairement aux matières humiques du sol et de l'eau douce, les matières organiques de l'eau de mer n'ont aucun effet sur la solubilité du D₂BP.

2.2.3 HYDROLYSE CHIMIQUE

Il a été démontré que de simples esters peuvent être hydrolysés en acide carboxylique et en l'alcool correspondants en présence de quantités catalytiques d'un acide ou d'une base (Hendrickson et coll. 1970). L'hydrolyse d'un ester en présence d'un acide est habituellement réversible et les constantes d'équilibre sont voisines de l'unité dans le cas de réactions relativement simples. Cependant, l'hydrolyse en milieu alcalin est habituellement irréversible et suit une cinétique du second ordre; la vitesse de réaction dépend de facteurs stériques et de résonance.

L'hydrolyse des diesters des acides benzènedicarboxyliques procède généralement en deux étapes, donnant d'abord le monoester puis l'acide carboxylique ou l'anion carboxylate. Rao et Venkatasubramanian (1971) ont montré que l'hydrolyse du monoester était relativement plus lente que celle du diester (Tableau 2-4). Ils ont également montré que les effets stériques dus à la configuration de la chaîne latérale influent sur la vitesse d'hydrolyse. Par exemple, la vitesse de l'hydrolyse alcaline du DCHP est d'environ un ordre de grandeur inférieur à celle du DEP.

Les esters téréphtaliques sont plus facilement hydrolysés que les esters isophtaliques qui eux-mêmes sont plus sujets à l'hydrolyse que les esters phtaliques (Klopman et Calderazzo 1967; Rao et Venkatasubramanian 1971). On a constaté que la vitesse de réaction de l'hydrolyse hétérogène (c.-à-d. en phase binaire eau:toluène) des esters phtaliques était nettement inférieure à la vitesse de l'hydrolyse homogène (Tomita et coll. 1977). La vitesse de l'hydrolyse hétérogène est, semble-t-il, liée à la vitesse de diffusion de l'ester phtalique d'une phase à l'autre. Aucune donnée n'a été signalée sur l'hydrolyse des esters phtaliques en phase binaire solide:liquide (c.-à-d. adsorption de l'ester sur un solide).

Tableau 2-4. Hydrolyse en milieu alcalin de certains esters phtaliques.

| Composé | Conditions expérimentales | | | | Constante de vitesse | Référence |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------|--|--|--------------------------------|
| | Solvant | Température (°C) | [NaOH] M | | | |
| 1. Phtalate de diméthyle | solution aqueuse d'acétone à 56% | 25 | 0.025 | $1.26 \times 10^{-2} \text{ (M}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)}$ | $1.26 \times 10^{-2} \text{ (M}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)}$ | Klopman et Calderazzo 1967 |
| Isophtalate de diméthyle | " | " | 0.0025 | " | " | " |
| Téréphtalate de diméthyle | " | " | 0.0025 | " | " | " |
| 2. Phtalate de diéthyle | DMSO 60% | 35 | non donné | $k_1 \text{ (1.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)}$ | $k_2 \text{ (1.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)}$ | Rao et Venkatasubramanian 1971 |
| Isophtalate de diéthyle | " | " | " | 6.62×10^{-2} | 6.64×10^{-3} | " |
| Téréphtalate de diéthyle | " | " | " | 7.45×10^{-1} | 4.21×10^{-2} | " |
| | | | | 1.25 | 6.51×10^{-2} | " |
| 3. Phtalate de diéthyle | DMSO 80% | 40 | non donné | 4.28×10^{-1} | 5.0×10^{-2} | " |
| Phtalate de dicyclohexyle | " | " | " | 4.22×10^{-2} | 5.15×10^{-3} | " |
| 4. Phtalate de diméthyle | Mélange binaire eau-toluène | 25 | 0.186 | $1.77 \times 10^{-6} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ | | Tomita et coll. 1977a |
| Isophtalate de diméthyle | " | " | " | 8.5×10^{-7} | " | " |
| Téréphtalate de diméthyle | " | " | " | 9.9×10^{-7} | " | " |
| Phtalate de diéthyle | " | " | " | 1.2×10^{-7} | " | " |
| Phtalate de di- <i>n</i> -butyle | " | " | " | $< 3.0 \times 10^{-8}$ | " | " |

En raison de sa vitesse de réaction relativement faible, l'hydrolyse chimique ne joue pas, prévoit-on, un rôle important dans la dégradation des esters phtaliques dans l'environnement aquatique. Cependant, l'hydrolyse enzymatique contribue grandement à la dégradation de ces composés (voir Section 4.3).

2.2.4 PHOTOLYSE

On ne dispose actuellement d'aucune donnée sur la photolyse des esters phtaliques. Ceux-ci présentent un spectre d'absorption semblable à celui de l'acide phtalique. Les maxima d'absorption se situent à environ 225 et 274 nm et le log des coefficients d'extinction (ξ) à environ 3.9 et 3.2 respectivement. Les spectres d'absorption et la valeur de log ξ sont légèrement décalés selon la longueur et la configuration de la chaîne latérale.

2.2.5 PYROLYSE

Il a été démontré que les esters d'alkyles primaires et secondaires des acides carboxyliques peuvent subir une pyrolyse à des températures élevées pour donner les alcènes et les acides carboxyliques correspondants (Hendrickson et coll. 1970). Toutefois, on ne dispose que de peu de données sur la stabilité thermique des esters phtaliques. Paciorek et coll. (1974) ont constaté que les esters phtaliques étaient volatilisés mais non dégradés au cours de la décomposition thermique à 400°C en milieu oxydant de PVC plastifié.

La stabilité des esters phtaliques durant l'incinération à ciel ouvert et l'incinération en four de plastiques de rebut revêt une importance particulière si l'on considère le bilan global des esters phtaliques dans l'environnement. Selon Peakall (1975), l'incinération à faible température (en four ou dans des décharges) détruit environ 66% des esters phtaliques. Cependant, Thomas (1973) a décelé des quantités importantes d'esters phtaliques dans des échantillons atmosphériques prélevés à proximité d'incinérateurs municipaux à Hamilton (Ontario) (voir Section 4.3.1).

2.2.6 MIGRATION VERS DES SOLIDES

Si un polymère renfermant des plastifiants à base d'esters phtaliques se trouve en contact avec une poudre sèche, telle que sol ou silice, le plastifiant peut migrer du polymère vers le solide. Parmi les facteurs influant sur la migration on compte: l'affinité du milieu vis-à-vis de l'ester phtalique, la résistance de la matrice polymère,

la taille de la molécule et la viscosité du plastifiant (Graham 1975). La tendance des plastiques à perdre les esters phtaliques qu'ils renferment au cours de la migration s'accroît avec leur teneur en ester phtalique. On ne l'a pas démontré expérimentalement, mais la matière humique et d'autres composés vecteurs de matières hydrophobes peuvent constituer pour les articles plastifiés enfouis un mode de transport des esters phtaliques vers le sol et finalement vers l'environnement aquatique (DeCoste 1968; Ogner et Schnitzer 1970).

3.0

METHODES DE DOSAGE

Bon nombre des méthodes analytiques antérieures ne tenaient pas toujours compte de l'omniprésence des esters phtaliques dans la plupart des instruments utilisés pour le prélèvement et le dosage. Par conséquent, de nombreux échantillons étaient contaminés lors du prélèvement, du transport ou du dosage; ainsi, on notait des concentrations d'esters phtaliques supérieures aux concentrations réelles dans l'échantillon initial. Il y a donc lieu de réexaminer soigneusement les rapports faisant état de la présence de traces d'esters phtaliques avant d'accepter les données.

3.1 ECHANTILLONNAGE

Il y a lieu de prélever et de traiter tous les échantillons recueillis en vue d'y doser les esters phtaliques suivant des méthodes d'échantillonnage normalisées reconnues (Wilson 1974; Garrison 1977; ASTM 1978). Il faut prélever et placer un échantillon représentatif dans un contenant fait d'un matériau n'absorbant pas et ne dégageant pas d'esters phtaliques et utiliser une technique de conservation appropriée permettant d'assurer l'intégrité de l'échantillon entre le prélèvement et le dosage.

A l'exception de quelques cas isolés (Giam 1976; Sheldon et Hites 1978), il n'existe pratiquement aucun rapport faisant état du prélèvement et du traitement des échantillons. De nombreux exemples témoignent d'une contamination des échantillons par des esters phtaliques dans diverses matrices (Fishbein et Albro 1972; Hartung 1974) et c'est pourquoi l'absence de données dans de nombreux rapports remet en question l'intégrité des échantillons. L'absence marquée d'échantillons témoins exempts d'esters phtaliques, dont le transport et le traitement sont effectués en même temps que les échantillons réels ne permet pas de contrôler la contamination. Les esters phtaliques peuvent facilement contaminer la verrerie par simple application des doigts (Singmaster et Crosby 1977); de plus, les personnes chargées de l'échantillonnage possèdent une expérience et une formation très variables; il s'agit donc là d'une lacune fondamentale. Dans les études qui font état d'un nombre important de résultats négatifs, on peut considérer les échantillons négatifs comme des échantillons témoins, mais ce n'est pas le cas des études où les résultats indiquent la présence de un ou de plusieurs esters phtaliques. En raison de l'omniprésence des esters phtaliques dans presque tout le matériel courant de laboratoire, le choix du contenant approprié est quelque peu limité. Giam et coll. (1975) et Giam (1976) ont utilisé des récipients en verre Mason préalablement nettoyés

et munis d'un couvercle garni d'une feuille d'aluminium propre, pour prélever et stocker les échantillons d'eau, de sédiments, de faune et de flore. Des poissons entiers ont été enveloppés dans du papier aluminium et stockés à 0°C ou moins. La peau ou les coquilles des échantillons de faune et de flore ont été enlevées dans la mesure du possible et jetées avant le dosage.

Les essais visant à diminuer les limites de détection demandent nécessairement des échantillons aqueux plus importants qu'il n'est pas facile de transporter au laboratoire; c'est pourquoi on a dû procéder à la concentration sur place des matières organiques à l'état de trace. La concentration des esters phtaliques contenus dans des échantillons d'eau a été étudiée à l'intérieur d'un groupe plus important de composés organiques en utilisant comme adsorbants des résines macroréticulaires XAD (Junk et coll. 1974; Shinohara et coll. 1977; Tateda et Fritz 1978; Thruston 1978; Van Rossum et Webb 1978) et du carbone (Buelow et coll. 1973; Dunlap et coll. 1976). Des études visant précisément les esters phtaliques ont été effectuées avec une résine XAD (Giam 1976) et du polyuréthane expansé (Gough et Gesser 1975; Carmignani et Bennett 1976). De telles techniques de concentration sur place peuvent simplifier le dosage des esters phtaliques si l'on peut prélever assez d'eau pour obtenir des concentrations d'esters phtaliques bien supérieures aux concentrations de fond.

3.2 EXTRACTION ET PURIFICATION DES ECHANTILLONS

3.2.1 EAU

Un certain nombre de chercheurs ont isolé des esters phtaliques dans des échantillons d'eau par extraction à l'éther de pétrole (Giam 1976), à l'hexane (Corcoran 1973; Weisenberg et coll. 1975; Mori 1976), à l'éther éthylique (Morita et coll. 1974) ou dans d'autres solvants non mentionnés (Webster et Nickless 1976; Kataeva 1977). Mori (1976) a dosé l'extrait à l'hexane directement par chromatographie liquide à haute efficacité (CLHP). Après concentration de l'extrait mais sans autre purification, Kataeva (1977), Morita et coll. (1974) et Weisenberg et coll. (1975) ont effectué des dosages directs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par ionisation de flamme (CG-DIF). Morita et coll. (1974) ont signalé quelques perturbations dans le chromatogramme CG, mais l'étude du spectre de masse des pics leur a permis d'affirmer que la quantité d'esters phtaliques dosée par CG-DIF était exacte à 5-10%. Cependant, Giam (1976) a démontré à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (CE) que la perturbation due aux PCB disparaissait après purification de l'extrait avant le dosage. Pour ce faire, Mayer et coll. (1972) et Mestres et Chevallier

(1977) ont utilisé une colonne de Florisil activé. Giam (1976) a éprouvé quelques difficultés à reproduire des diagrammes d'élution avec le Florisil activé et a préféré utiliser du Florisil inactivé avec 3% d'eau. Webster et Nickless (1976) ont procédé par chromatographie sur colonne d'alumine désactivée suivie au besoin d'une purification sur colonne de Florisil ou par chromatographie sur couche mince (CCM) pour une purification supplémentaire. Ils ont également souligné la difficulté à retenir tous les esters phtaliques en une seule fraction d'éluant sur des colonnes d'alumine ou de Florisil, en raison de la vaste plage de polarités.

De nombreux chercheurs ont étudié l'utilisation de résines macroréticulaires XAD pour l'ensemble de l'extraction, de la concentration et de la purification. Les résines ont été éluées avec de l'éther diméthylque (Junk et coll. 1974; Shinohara et coll. 1977), de l'acétone (Tateda et Fritz 1978), de l'acétone puis du chloroforme (Thruston 1978) et de l'acétonitrile (Giam 1976). L'éluat était généralement concentré jusqu'à un petit volume, puis dosé directement par CG-DIF. Thruston (1978) a purifié ensuite l'éluat par CLHP avant le dosage par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM). Après addition d'eau à l'éluat d'acétonitrile, Giam (1976) a effectué un partage des esters phtaliques dans un mélange chlorure de méthylène-éther de pétrole avant le dosage par CG-CE. Bloom (1972) et Takeshita et Yoshida (1977) ont purifié les échantillons par CCM. Mieure et coll. (1976) ont procédé par dialyse sur membrane et Deinzer et coll. (1975) ont utilisé une osmose inverse suivie d'une élution sur résine XAD pour concentrer et purifier les échantillons.

3.2.2 FAUNE ET FLORE

Avant de doser des échantillons de faune et de flore, il y a lieu d'établir si les esters phtaliques doivent être dosés dans des échantillons entiers ou si ceux qui sont adsorbés à la surface externe de l'échantillon doivent être éliminés en lavant ce dernier ou en éliminant la couche extérieure. Une telle décision dépend essentiellement de la façon dont les données analytiques seront utilisées.

Des échantillons de faune et de flore ont été homogénéisés en présence de solvants tels que hexane (Williams 1973), éther éthylique-hexane (Ueta et coll. 1976), acétonitrile (Giam 1976; Giam et coll. 1975, 1978) ou chloroforme (Pfuderer et coll. 1975). D'autres chercheurs ont mélangé des échantillons avec du sulfate de sodium anhydre avant l'extraction à l'hexane (Zitko 1973; Belisle et coll. 1975; Takeshita et coll. 1977), à l'éther éthylique-hexane (Kaiser 1977) ou à l'acétone-acide phosphorique 1% (Mayer et coll. 1972; Stalling et coll. 1973).

Avec ces deux méthodes d'extraction, les principales difficultés de purification consistent à séparer les esters phtaliques des lipides extraits en même temps. Cette séparation a été effectuée par chromatographie sur colonne garnie de Florisil (Mayer et coll. 1972), de Florisil désactivé avec 3% d'eau (Giam et coll. 1975), d'acide silicique (Williams 1973; Pfuderer et coll. 1975), d'alumine (Zitko 1973; Kaiser 1977) et par perméation sur gel (Stalling et coll. 1973; Baker 1978). Avant séparation chromatographique sur colonne, l'extrait a été soumis à un partage par solvant (Giam et coll. 1975; Giam 1976) ou un partage par solvant et réaction avec l'acide chloroperbenzoïque (Williams 1973). Zitko (1973) a recommandé d'effectuer un partage par solvant avec un mélange d'hexane-diméthylformamide après la chromatographie sur colonne en vue d'éliminer tous les lipides qui auraient été élués avec les esters phtaliques. Giam et coll. (1975) ont préféré minimiser les difficultés en limitant la quantité de lipides lors de la purification. Selon Zitko (1973) et Giam et coll. (1975), il y a lieu de faire très attention lors du dosage des extraits à teneur élevée en lipides afin de s'assurer que la séquence d'éluution des esters phtaliques n'a pas été modifiée en présence des lipides.

3.2.3 SEDIMENTS

L'extraction et la purification des échantillons de sédiments sont essentiellement les mêmes que pour les échantillons de faune et de flore. Giam (1976) a extrait l'échantillon à l'acétonitrile et, après l'addition d'eau, a effectué d'abord le partage des esters phtaliques dans un mélange chlorure de méthylène-éther de pétrole puis la purification sur colonne de Florisil. Mayer et coll. (1972) ont mélangé l'échantillon avec du sulfate de sodium anhydre, l'ont élué avec de l'acétone renfermant 1% d'acide phosphorique puis l'ont purifié sur colonne de Florisil. Webster et Nickless (1976) ont extrait les sédiments au solvant, ont purifié l'extrait sur colonne d'alumine puis ont effectué un fractionnement sur colonne de Florisil ou par chromatographie en couche mince sur gel de silice. Après lyophilisation de l'échantillon, Schwartz et coll. (1979) ont extrait le résidu dans un Soxhlet avec un mélange hexane-acétone-méthanol, puis ont concentré et dosé l'extrait soit directement soit après fractionnement sur colonne de Florisil.

3.3 DOSAGE

Une étude générale complète des méthodes de dosage des esters phtaliques a été préparée par Fishbein et Albro (1972), Hugos (1972), Zitko (1973) et Sherma (1975).

3.3.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse constitue l'une des méthodes les plus courantes de dosage des esters phtaliques, notamment si ces derniers sont présents à l'état de traces dans l'environnement. La CG est relativement directe et utilise une grande diversité de colonnes et essentiellement des phases liquides non polaires. Le choix de détecteurs se répartit, semble-t-il, presque également entre le détecteur par capture d'électrons et le détecteur à ionisation de flamme.

Williams (1973), Zitko (1973), Morita et coll. (1974), Shinohara et coll. (1977) et Van Rossum et Webb (1978) ont dosé le DnBP et le DEHP par chromatographie avec détecteur IF. Mayer et coll. (1972), Giam et coll. (1975) et Giam (1976) ont préféré la détection par capture d'électrons même si cela nécessitait une purification plus poussée de l'échantillon. Kaiser (1977) a utilisé des détecteurs IF et CE simultanément avec un partage 1:1 pour doser ces deux esters phtaliques. Bloom (1972) a fait état de la séparation de quelque vingt esters phtaliques sur colonne contenant 1% de QF1 avec détection IF. D'autres chercheurs ont procédé par capture d'électrons. Mestres et Chevallier (1977) ont dosé le DMP, le phtalate de diallyle (DAP), le phtalate de di-*n*-propyle (DnPP), le phtalate de di-*iso*-butyle (DiBP), le DnBP, le phtalate de diamyle (DAMP), le phtalate de butyle et de benzyle (BBP), le DnOP, le DEHP, le phtalate de dicyclohexyle (DCHP) et le phtalate de benzyle et de décyle (BDP). Webster et Nickless (1976) ont fait état de la séparation par CG du DnBP, du DiBP, du DCHP, du DnNP, du DEHP et du phtalate de *n*-butyle et de *n*-décyle (nBnDP), et Singmaster et Crosby (1976) ont étudié la séparation par CG du DnBP, du DEHP, du BBP et du phtalate de benzyle et glycolate de butyle.

3.3.2 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMETRIE DE MASSE

La caractérisation ou la confirmation du DnBP et du DEHP par CG-SM a fait l'objet de nombreuses études (Williams 1973; Morita et coll. 1974; Pfuderer et coll. 1975). D'autres esters phtaliques ont été moins fréquemment étudiés. Shinohara et coll. (1977) ont fait état d'une CG-SM à contrôle ionique sélectif pour le phtalate de diéthyle (DEP), le phtalate de di-*iso*-propyle (DiPP), le DAP, le DiBP, le DBP et le DMP. Outre le dosage de ces six esters, Mestres et coll. (1977) ont étudié l'analyse des phtalates suivants: BBP, DnOP, DEHP, phtalate de dibenzyle (DBP), DCHP et phtalate de di-*n*-décyle (DnDP). L'étude générale des spectres de masse par impact électronique (IE-SM) des esters phtaliques a été effectuée par McLafferty et Gohlke (1959), Hites (1973), Safe et Hutzinger (1973). Le pic de l'ion moléculaire obtenu par IE-MS est très faible pour les esters phtaliques; le pic de base est à un rapport m/e de 149 à l'exception des phtalates méthyliques pour lesquels il se situe à 163. Les autres ions principaux sont (M-R+2H)⁺ et R⁺ ou (R-H)⁺ (Stalling et coll. 1973).

Selon Tou (1970), la SM par ionisation de champ donne des ions moléculaires bien distincts. Gallegos (1976) a étudié la SM par transition métastable des esters phtaliques mais aucune technique n'a encore été utilisée pour le dosage courant de traces d'esters phtaliques dans les échantillons environnementaux.

3.3.3 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PRESSION

On a très peu utilisé la CLHP pour doser les esters phtaliques. Fishbein et Albro (1972) ont brièvement fait état de leurs premiers travaux. Mori (1976) a décrit le dosage par CLHP en phase normale et en phase inversée des phtalates suivants: DMP, D_n BP, phtalate de di- n -hexyle (D_n HP), DEHP, phtalate de di- n -décyle (D_n DP) et phtalate de di-lauryle. L'extrait à l'hexane d'un échantillon aqueux a été dosé directement par CLHP à l'aide d'un détecteur UV à 224 nm dont la limite de détection avait été évaluée à 1-2 μ g/L. Otsuki (1977) a procédé à une extraction sur colonne CLHP puis à une élution des esters phtaliques. La limite de détection par détecteur UV à 254 nm a été estimée à 0.1 μ g pour les phtalates suivants: D_n BP, D_n PP, le D_n HP, DEHP et D_n NP. Thruston (1978) a dosé un extrait d'échantillon sur résine XAD par CLHP mais n'a signalé aucune limite de détection. Schwartz et coll. (1979) ont dosé directement par CLHP un échantillon de sédiments fluviatiles extrait par solvant, sans purification supplémentaire, à l'aide d'un détecteur UV à 233 nm. Amundson (1978), Gross et Strauss (1977), Hellman (1978) et Ishii et coll. (1978) ont fait état de méthodes de CLHP applicables à des échantillons environnementaux.

3.3.4 AUTRES METHODES DE DOSAGE

Fishbein et Albro (1972) et Hugos (1972) ont étudié de façon approfondie d'autres méthodes de dosage des esters phtaliques (spectrométrie infrarouge, résonance magnétique nucléaire, CCM), mais la plupart de ces méthodes ne s'appliquent guère au dosage de traces dans des échantillons environnementaux. Bloom (1972) a obtenu des données complètes en dosant vingt-huit esters phtaliques par CCM sur gel de silice. Takeshita et Yoshida (1977) ont fait état de la CCM en phase inverse de dix-huit esters phtaliques. Les deux rapports recommandent d'effectuer une purification par CCM avant d'effectuer le dosage par CG.

On peut caractériser les divers esters et déterminer leur quantité totale par hydrolyse jusqu'à l'acide phtalique. Zitko (1973) a traité des esters phtaliques avec de l'acide sulfurique concentré et a mesuré la fluorescence de l'anhydride phtalique ainsi formé. Giam et coll. (1976) ont hydrolysé les esters en présence d'une base puis ont

fair réagir l'acide phtalique avec de la 2-chloroéthylamine pour obtenir le N-(2-chloroéthyle) phtalimide. Takeshita et coll. (1977) ont hydrolysé l'extrait de l'échantillon avec une base puis ont purifié l'acide phtalique par chromatographie sur colonne de gel de silice avant formation de l'ester trifluoréthylique.

Ishikawa et coll. (1977) ont fait état d'une méthode pour le dosage de D_nBP et du DEHP en transformant ces composés en leur dérivé 3- et 4-nitro.

3.4 JUSTESSE ET PRECISION

Très peu d'études ont donné des détails sur la justesse et la précision des méthodes analytiques utilisées. L'utilisation de résines macroréticulaires XAD pour doser les esters phtaliques dans l'eau a donné, semble-t-il, une justesse et une précision satisfaisantes. Shinohara et coll. (1977) ont obtenu pour une concentration de 10 µg/L de DEP, de DiPP, de DAP, de D_nBP, de DBP et de DMP un taux de récupération allant de 89 à 100%, avec un écart-type de 5% et un taux de récupération allant de 84 à 95%, avec un écart-type de 10% pour une concentration de 20 mg/L. Junk et coll. (1974) ont fait état d'un taux de récupération de 88% avec un écart-type de 6% pour le DMP, le DEP, le D_nBP et le DEHP à des concentrations allant de 10 à 100 µg/L. Tateda et Fritz (1978) ont obtenu un taux de récupération de 95% et Giam (1976) un taux de 100% pour le D_nBP et le DEP à une concentration se situant dans la gamme inférieure des µg/L. Cependant, Van Rossum et Webb (1978) ont fait état d'un bon taux de récupération (>90%) pour le DMP et pour le D_nBP; ils ont signalé un faible taux (≤26%) pour le DEHP.

Dans le cas de polyuréthanes expansés, Carmignani et Bennett (1976) ont obtenu un taux de récupération de 97% pour le DEHP à une concentration de l'ordre du mg/L. Cependant, Gough et Gesser (1975), bien qu'ayant constaté un taux de récupération de 100% pour le D_nBP, ont montré que d'autres esters phtaliques présentaient des taux variant de 0% pour le DEHP à 99% pour le DiBP.

Dans le cas d'une simple extraction par solvant d'un échantillon aqueux, suivi d'un dosage direct par CG-DIF, Morita et coll. (1974) ont fait état d'un taux de récupération de 97±10% pour le D_nBP et le DEHP à une concentration de 10 µg/L. Dans le cas d'échantillons de faune et de flore ou d'échantillons aqueux nécessitant une purification sur colonne de Florisil ou d'alumine, le taux de récupération diminuait à chaque étape de purification supplémentaire. Pour le D_nBP, le taux de récupération variait de 60-70% (Williams 1973; Ueta et coll. 1976) à 90% (Mayer et coll. 1972); pour le DEHP ce taux variait de 50%

(Mayer et coll. 1972) à 70% (Williams 1973) et de 70 à 100% (Giam et coll. 1975). Pour ce qui est des méthodes visant à doser la concentration totale d'esters phtaliques, Giam et coll. (1976) ont fait état d'un taux de récupération de 90% et Takeshita et coll. (1977) ont obtenu un taux de 70-100%.

3.5 CONTAMINATION DES ECHANTILLONS

L'omniprésence des esters phtaliques est bien reconnue (Mathur 1974a; Hartung 1974, 1976) et la plupart des chercheurs prennent maintenant de très grandes précautions pour éviter toute contamination de leurs échantillons par ces esters. Cependant, malgré toutes ces précautions, on trouve des traces d'esters phtaliques dans des blancs. Williams (1973) a fait état de concentrations dans des blancs égales à 10 ng/g pour le DnBP et de 15 ng/g pour le DEHP lors du dosage d'échantillons de poisson dont la masse variait de 100 à 200 g. Dans le cas d'échantillons de faune et de flore de 30 à 100 g, Giam et coll. (1975) n'ont pu diminuer les concentrations de fond à moins de 25 ng de DnBP et de 50 ng de DEHP. Pour des échantillons de sédiments de 50 g, Webster et Nickless (1976) disposaient de blancs préparés contenant de 20 à 87 ng de DEHP, de BBP, de DCHP, de DnBP, de DiBP et de DnNP.

La contamination par les esters phtaliques provient, selon les études, des solvants, des produits chimiques, du matériel, et de la verrerie et de l'atmosphère du laboratoire (Roll et coll. 1974; Giam et coll. 1975; Dudman et Whittle 1976; Singmaster et Crosby 1976; Webster et Nickless 1976; Fredericksen et Nilsen 1977; Poole et Wibberley 1977; Denney et coll. 1978). A moins de données à l'effet du contraire, il y a lieu de supposer que la contamination des esters phtaliques est très étendue et qu'il faut effectuer des purifications en conséquence. Actuellement la plupart du personnel de laboratoire utilise couramment des solvants et de l'eau redistillés et concentre des fractions pour s'assurer de l'absence de contamination. Les réactifs, la verrerie et le matériel sont nettoyés avec un solvant ou chauffés dans un four à moufles. Cependant, vu que la plupart des laboratoires ne fonctionnent pas dans des conditions rigoureuses "d'air purifié", il est difficile de diminuer l'importance de cette source de contamination par les esters phtaliques. Giam et coll. (1975) ont fait état d'une concentration de DEHP atteignant 35 ng/m³ dans l'air d'un laboratoire, et Roll et coll. (1974), Giam et coll. (1975) et Anderson et Lam (1979) ont souligné que le matériel en verre peut en quelques heures adsorber des concentrations décelables d'esters phtaliques. Anderson et Lam (1979) et Singmaster et Crosby (1976) ont montré que des solvants pouvaient facilement absorber des esters phtaliques contenus dans l'atmosphère du laboratoire, lors de distillations, d'extractions et de séparations chromatographiques. Selon Anderson et Lam (1979), l'utilisation d'un évaporateur tournant augmente la contamination par les esters phtaliques.

4.0

DYNAMIQUE ENVIRONNEMENTALE

4.1 SOURCES

4.1.1 PRODUCTION ET TRAITEMENT

En 1973, la quantité totale d'esters phtaliques disponible au Canada se chiffrait approximativement à 35.6×10^6 kg (Tableau 4-1) (Leah 1977), dont 27.9×10^6 kg étaient synthétisés au Canada et 7.7×10^6 kg étaient importés. En outre, on a importé cette année-là 18.1×10^6 kg de téréphtalates. On a également importé environ 5×10^6 kg d'esters phtaliques avec des composés, des pellicules et des feuilles de vinyle ainsi que 6.4×10^6 kg contenus dans des articles en vinyle. Au Canada, la production d'esters phtaliques se chiffrait environ à $22.7-27.2 \times 10^6$ kg en 1977 (Leah 1979).

Au Canada, 98.4% de la demande totale, soit 35.0×10^6 kg, était utilisé comme plastifiants pour différents produits. Plus de 60% de la demande en esters phtaliques utilisés comme plastifiants était destinée aux plastisols ainsi qu'aux pellicules et aux feuilles extrudées. Moins de 1% de la demande totale était utilisée à des fins autres que les plastifiants: préparations insectifuges, agents anti-moussage utilisés lors de la fabrication du papier et du carton, cosmétiques, parfums, munitions, peintures-laque, encres décoratives, huiles industrielles et lubrifiantes et support pour pesticides. Ces différentes utilisations, bien que ne représentant qu'une petite fraction de la demande totale, contribuent plus facilement aux rejets d'esters phtaliques dans l'environnement aquatique, car les phtalates ne sont pas incorporés dans la matrice d'une structure polymère tel que le PVC.

Les principales utilisations prévues des esters phtaliques dans différents secteurs commerciaux au Canada sont présentés au Tableau 4-2. Le phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP), souvent appelé simplement phtalate de dioctyle (DOP), est le plastifiant phtalique le plus largement utilisé. Parmi la douzaine d'esters phtaliques couramment utilisés, le DEHP, le phtalate de di-heptyle et de n-nonylundécyle, le BBP et le DiBP représentent approximativement 80% de tous les phtalates vendus sur le marché canadien (Leah 1979).

Les préparations commerciales de mélanges d'esters phtaliques mentionnés au Tableau 4-2 ne sont peut-être pas des substances pures, comme leur nom le laisse supposer. Elles peuvent être plutôt des mélanges de qualité technique résultant de l'estérification non contrôlée de deux alcools différents et de l'anhydride phtalique. La composition

Tableau 4-1. Offre et demande en esters phtaliques au Canada en 1973 (Leah 1977).

| | Ester phtalique (10 ⁶ kg) | % du total |
|--|---|------------|
| A. Offre | | |
| Production canadienne | 27.9 | 78.3 |
| Importations | 7.7 | 21.7 |
| Total | 35.6 | 100.0 |
| B. Demande | | |
| (i) Plastifiants destinés aux: | | |
| Plastisols | 11.1 | 31.2 |
| Pellicules et feuilles extrudées | 10.9 | 30.6 |
| Revêtements de sol | 5.8 | 16.3 |
| Isolation des fils et des câbles électriques | 4.7 | 13.2 |
| Autres objets en vinyle réalisés par extrusion et moulage | 2.0 | 5.6 |
| Adhésifs | 0.2 | 0.6 |
| Revêtements de pellicules cellulosiques | 0.2 | 0.6 |
| (ii) Autres applications (utilisation à des fins autres que des plastifiants) | 0.3 | 0.8 |
| (iii) Exportations | 0.2 | 0.6 |
| Total | 35.6 | 99.5 |

Tableau 4-2. Principales utilisations prévues des esters phtaliques identifiés dans des produits commerciaux au Canada (tiré de Leah 1979).

| Composés | Utilisations |
|--|--|
| 1 Phtalate de di(2-éthylehexyle) [Phtalate de dioctyle] | pellicule, fils et câbles électriques, adhésifs |
| 2 Phtalate de di- <i>iso</i> -décyle | fils et câbles électriques, garniture en vinyle des automobiles |
| 3 Phtalate de dibutyle | adhésifs, plastisols |
| 4 Phtalate de dicyclohexyle | mastic d'étanchéité appliqué à chaud, pour la cellulose |
| 5 Phtalate de diéthyle | adhésifs, acétate cellulosique et autres PVC |
| 6 Phtalate de diundécyle | fils et câbles électriques |
| 7 Phtalate de butyle et de benzyle | revêtements et carreaux vinyliques pour sols, chaussures et imperméables |
| 8 Phtalate de diheptyle et de <i>n</i> -nonylundécyle | plastique pour la carrosserie des automobiles, revêtements de piscines et de bassins industriels |
| 9 Phtalate de butyle et d'octyle | PVC |
| 10 Phtalate de diméthyle et de cyclohexyle | adhésifs sensibles à la pression |
| 11 Phtalate de di- <i>iso</i> -octyle | plastisols |
| 12 Phtalate de diméthyle | plastiques d'usage courant, insectifuges |
| 13 Phtalate de ditridécyle | PVC |

de ces mélanges de qualité technique varie selon la stoechiométrie de l'estérification. En outre, on dispose d'aucune donnée sur la formulation des préparations commerciales d'esters phtaliques. Selon toute évidence, les formulations renferment non seulement le diester désiré mais également le monoester, de l'acide phtalique, de l'anhydride phtalique et de l'alcool.

4.1.2 REJETS ENVIRONNEMENTAUX D'ORIGINE ANTHROPIQUE

En général, on peut classer en deux grandes catégories les rejets d'esters phtaliques dans l'environnement qui sont d'origine anthropique (Leah 1977):

1. Rejets lors de la synthèse et du traitement (perte lors de la synthèse d'esters phtaliques, de l'addition de plastifiants et de résines à base de PVC, lors de la transformation de PVC souple en produits finis et lors de la fabrication d'autres substances telles que les adhésifs, les plastisols, les peintures-laque nitrocellulosique, etc.);
2. Rejets lors de leur utilisation et de leur élimination (perte d'esters phtaliques au cours de l'utilisation des produits qui en contiennent et de l'élimination de tels produits par incinération et enfouissement dans une décharge).

Lors de la synthèse et du traitement, de grandes quantités d'esters phtaliques sont manipulées par quelques personnes seulement dans une zone géographiquement restreinte. Par contre, l'utilisation du produit fini se fait à grande échelle; au niveau du consommateur beaucoup utilisent continuellement de grandes quantités dans une très grande région.

Les quelques données dont on dispose sur les quantités et le taux de rejet d'esters phtaliques lors de la synthèse et de la production d'articles proviennent d'estimations industrielles. Ni contrôle ni surveillance n'ont été mis en oeuvre pour établir la valeur de ces estimations. On ne dispose d'aucune donnée quantitative sur le rejet d'esters phtaliques à l'échelle du consommateur, c'est-à-dire lors de leur utilisation et de leur élimination. On a tenté de faire certaines estimations brutes, mais aucune base de données satisfaisante ne permet le calcul du bilan de masse pour de tels composés dans l'environnement aquatique.

4.1.2.1 Rejets lors de la synthèse et du traitement

Selon les estimations, $0.7-1.6 \times 10^6$ kg d'esters phtaliques au total ont été rejetés en 1973 dans l'environnement lors de leur synthèse et de leur traitement (Tableau 4-3). Ainsi, il y a perte d'environ 2-4.5% de tous les esters phtaliques disponibles au Canada au cours de ces deux étapes. Les pertes lors de la préparation de plastisols ($0.6-1.1 \times 10^6$ kg) représentent à elles seules 75% des pertes totales d'esters phtaliques. Les rejets provenant de la synthèse et du traitement de tous les esters phtaliques sont limités au Canada aux deux bassins hydrographiques, soit celui du sud de l'Ontario et celui du St-Laurent moyen.

4.1.2.2 Rejets lors de l'utilisation et de l'élimination

On ne dispose d'aucune donnée quantitative sur les rejets d'esters phtaliques dans l'environnement au niveau du consommateur; cependant, les valeurs approximatives concernant l'offre et la demande en esters phtaliques, ainsi que les estimations du taux de rejet lors de l'utilisation de produits finis et de l'élimination de ces derniers permettent d'effectuer quelques approximations brutes.

En général, il peut y avoir rejet d'esters phtaliques dans l'environnement par volatilisation ou par extraction du phtalate lors de l'utilisation finale d'un produit plastifié. Selon Peakall (1975), les articles se trouvant en contact direct avec des liquides (par ex. revêtements intérieurs de piscines, tuyaux de jardinage, instruments médicaux) peuvent perdre environ 1% des esters phtaliques qu'ils contiennent, tandis que les articles se trouvant en contact direct avec l'air (par ex. revêtements de sol, garnitures de portes ou fenêtres, meubles, pièces d'automobiles en plastique, revêtements muraux, feuilles d'emballage pour vêtements ou aliments) peuvent subir une perte d'environ 0.1%. Peakall fixe arbitrairement à 0.01% les pertes dans le cas des articles présentant une surface de contact moindre (par ex. fils et câbles électriques, certains articles ménagers).

En 1973, 98.4% (35.1×10^6 kg) des esters phtaliques synthétisés et importés au Canada ont été utilisés comme plastifiants. Environ 11.4×10^6 kg des esters phtaliques contenus dans des produits manufacturés ont également été importés (voir Section 4.1.1), ce qui amène la quantité totale d'esters phtaliques vendus sur le marché sous forme de produits plastifiés à environ 46.4×10^6 kg en 1973. Ces estimations supposent que tous les produits fabriqués ou importés en 1973 ont été vendus cette même année. Les ventes se sont vraisemblablement étendues sur la période 1973-1974.

Tableau 4-3. Rejets d'esters phtaliques lors de leur synthèse et de leur traitement en 1973 (d'après Leah 1977).

| Opération | Quantité d'ester phtalique (10 ³ kg) |
|---|---|
| A. Synthèse d'esters phtaliques | 28 - 84 |
| B. Synthèse et traitement des PVC | |
| Plastisols | 578 - 1145 |
| Revêtements de sol | 59 - 295 |
| Feuilles et pellicules (calandrées et extrudées) | 11 - 33 |
| Préparation de composés | 19 |
| Extrusion de fils et de câbles électriques | 5 - 9 |
| Extrusion et moulage d'autres composés vinyliques | 2 |
| C. Autres | |
| Formulation d'adhésifs | 5 |
| Revêtement de pellicules cellulosiques | 3 |
| Divers | 3 |
| Total | 713 - 1598 |

Si l'on fait comme Peakall (1975), c.-à-d. si l'on suppose qu'il y a rejet d'environ 1% au cours de l'utilisation de produits finis, alors environ 4.6×10^5 kg d'esters phtaliques seraient libérés dans l'environnement. Il y a lieu de souligner que le rejet d'esters phtaliques dans l'environnement par utilisation de produits manufacturés au cours d'une année particulière n'est peut-être pas totalement produit durant la même année. Il est vraisemblable que le rejet d'environ 4.6×10^5 kg d'esters phtaliques lors de leur utilisation finale soit survenu non seulement en 1973 mais au cours des années suivantes.

Le Tableau 4-4 indique la durée caractéristique entre la mise en circulation de différents plastiques et leur mise au rebut. Selon le produit, les périodes écoulées varient d'un peu moins d'un an jusqu'à 25 ans. Leah (1977) a estimé la teneur en esters phtaliques d'un produit mis au rebut en combinant les données relatives aux quantités de déchets par habitant au Canada avec les données démographiques (Tableau 4-5). En 1973, environ 12.06 millions de tonnes détritiques ont été jetées au Canada. Cette quantité inclut les déchets ménagers, commerciaux et industriels de nature non spécifique. Parmi tous les produits mis au rebut, environ 3.5% étaient des matières plastique dont moins de 5% étaient constituées de composés de PVC. La production urbaine de déchets correspond approximativement à 1.4 kg/habitant/jour, tandis que la production rurale est d'environ 1 kg/habitant/jour. Si l'on suppose que les déchets présentent une teneur en plastifiants de 40% et qu'il y a perte d'environ 1% au cours de l'utilisation, la teneur en ester phtalique des produits mis au rebut au Canada se chiffrait approximativement à 4.2×10^6 kg en 1973. Environ 50% de ces matières sont rejetées dans les bassins hydrographiques du sud de l'Ontario et du St-Laurent moyen. Même si l'on peut mesurer la quantité de matières enfouies dans une décharge au cours d'une année particulière, cette quantité ne correspond pas nécessairement à celle mise sur le marché (c.-à-d. achetée par les consommateurs durant la même année).

En résumé, les articles mis au rebut en 1973 contenaient environ 4.2×10^6 kg d'esters phtaliques, tandis qu'environ 0.52×10^6 kg d'esters phtaliques ont été rejetés dans l'environnement au cours de l'utilisation de produits manufacturés, même si ce rejet s'est produit sur un certain nombre d'années.

4.1.3 AUTRES SOURCES

On a étudié la présence d'esters phtaliques dans diverses matières (laine, pétrole, charbon, différents sols et organismes biologiques) réparties sur une vaste région géographique (Mathur 1974a; Peakall 1975). Cependant, un bon nombre des résultats signalés ne tiennent pas suffisamment compte de l'éventualité d'une contamination

Tableau 4-4. Durée caractéristique entre la mise en circulation et la mise au rebut de divers plastiques (tiré de Milgrom 1973).

| Matière plastique | Durée estimée (années) |
|---|---------------------------|
| Conditionnement et emballage | <1 |
| Articles de nouveauté | <1 |
| Pellicule photographique | <1 |
| Articles jetables (ustensiles et articles médicaux) | <1 |
| Tôle de construction | 2 |
| Chaussures | 2 |
| Vêtements | 4 |
| Articles ménagers | 5 |
| Jouets | 5 |
| Bijoux | 5 |
| Articles de sport | 7 |
| Pièces d'automobiles | 10 |
| Disques | 10 |
| Valises | 10 |
| Appareils électriques | 10 |
| Meubles | 10 |
| Appareils photographiques | 10 |
| Fils et câbles électriques | 15 |
| Appareils de bureau | 15 |
| Matériel électrique divers | 15 |
| Articles de quincaillerie | 15 |
| Instruments | 15 |
| Bandes magnétiques | 15 |
| Articles pour construction | 25 |

Tableau 4-5. Teneur approximative en esters phtaliques des déchets solides ménagers, commerciaux et industriels d'origine non spécifique, par rapport à la population et aux bassins de drainage au Canada, en 1973 (Leah 1977).

| Bassin de drainage | Population en 1971 (x 10 ³) | Teneur en esters phtaliques (10 ³ kg) |
|-------------------------|---|--|
| Sud de l'Ontario | 5774 | 1179 |
| St-Laurent moyen | 4800 | 975 |
| Fraser | 1395 | 279 |
| Littoral des Maritimes | 1346 | 244 |
| Outaouais | 1250 | 244 |
| Rouge-Assiniboine | 1282 | 244 |
| Sud de la Saskatchewan | 948 | 183 |
| Grands Lacs (d'amont) | 946 | 178 |
| Nord de la Saskatchewan | 837 | 163 |
| Terre-Neuve | 522 | 97 |
| Littoral du Pacifique | 507 | 97 |
| Littoral du Québec | 513 | 97 |
| Saint Jean - St-Croix | 369 | 66 |
| Nelson | 219 | 36 |
| Peace-Athabasca | 209 | 36 |
| Columbia | 135 | 25 |
| Nord de l'Ontario | 144 | 25 |
| Okanagan-Skagit | 101 | 20 |
| Nord du Québec | 83 | 15 |
| Winnipeg | 87 | 15 |
| Churchill | 59 | 10 |
| Mackenzie | 31 | 6 |
| Yukon | 17 | 3 |
| Littoral de l'Arctique | 11 | 2 |
| Milk | 15 | 2 |
| Keewatin | 4 | 1 |
| TOTAL | 21,604 | 4242 |

avant ou au cours de l'échantillonnage, de la purification et du dosage (voir Section 3.5). L'hypothèse que certains esters phtaliques contenus dans des échantillons biologiques et géochimiques soient d'origine biosynthétique ne peut être négligée. Cependant, en raison des problèmes de contamination, aucune des données actuelles ne permet d'estimer la contribution des sources naturelles au bilan total des esters phtaliques.

Selon certains, la récente formation biosynthétique d'esters phtaliques peut être établie en déterminant le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans des composés isolés. Les esters phtaliques industriels proviennent de produits organiques fossiles contenus dans du pétrole brut, ils devraient donc contenir relativement moins de ^{14}C (Mathur 1974a).

4.2 CONCENTRATIONS

On a décelé des esters phtaliques dans l'air, l'eau, les sédiments et la faune et la flore. Cependant, il n'y a aucun consensus sur l'importance des concentrations dont fait mention la littérature. On ignore encore si les esters phtaliques qui ont été décelés sont d'origine anthropique ou naturelle ou s'ils proviennent d'une contamination lors de l'échantillonnage, de la purification et du dosage (voir Section 3.5).

On ne dispose que de relativement peu de données eu égard à la caractérisation et du dosage des esters phtaliques dans l'environnement aquatique au Canada. Aucun programme de surveillance ou de contrôle n'a été mis sur pied pour recueillir des données sur les concentrations naturelles ou anormales. Les concentrations d'esters phtaliques signalées dans la présente étude ont été obtenues à partir de quelques rares données applicables à de nombreux biomes.

4.2.1 AIR

Thomas (1973) a décelé des concentrations de 700 ng/m^3 de $D_n\text{BP}$ et de 300 ng/m^3 de DEHP dans des échantillons d'air prélevés à proximité d'un incinérateur municipal à Hamilton (Ontario). Aucun ester phtalique n'était associé aux particules prélevés, mais on en a décelé certains dans la phase gazeuse. Bove et coll. (1978) ont fait état de moyennes annuelles de $4-6 \text{ ng/m}^3$ de $D_n\text{BP}$ et de $10-17 \text{ ng/m}^3$ de DEHP dans des échantillons de particules en suspension prélevés à la ville de New-York. La présence de quantités relativement importantes de DEHP et de quantités moindres de $D_n\text{BP}$ dans plusieurs échantillons prélevés au niveau de la cheminée d'un incinérateur municipal a permis de supposer que les

esters phtaliques ne sont pas dégradés au cours de l'incinération. En général, les mesures effectuées sur des échantillons d'air dans des régions non urbaines et non industrialisées révèlent des concentrations plus faibles. Par exemple, on a enregistré une concentration moyenne de 0.4 ng/m^3 de DEHP dans l'atmosphère du Golfe du Mexique (Giam et coll. 1978). L'éventualité d'un transport longue distance des esters phtaliques ne peut être négligée, car Lunde et coll. (1977) ont trouvé des traces de D_nBP et de D_nOP dans des échantillons de précipitations prélevés en Norvège. Le bilan de masse calculé par Giam et coll. (1977) pour le Golfe du Mexique indique qu'au moins 70% du DEHP mesuré est imputable aux retombées atmosphériques.

Le transport et les retombées atmosphériques d'esters phtaliques dans des cours d'eau ou sur terre n'ont pas été suffisamment étudiés.

4.2.2 EAU, SEDIMENTS, FAUNE ET FLORE

En général, les concentrations d'esters phtaliques dans les eaux de surface sont relativement faibles, en partie à cause de la dégradation physicochimique et biologique (Tableau 4-6). Les concentrations caractéristiques sont dans la portion inférieure de la plage des $\mu\text{g/L}$ ou plus faibles que le minimum de cette plage. Schackelford et Keith (1976) ont étudié les rapports portant sur la fréquence des composés organiques dans l'eau; ils ont constaté que parmi les 1259 composés organiques décelés dans l'environnement aquatique, il y avait 17 esters phtaliques différents. Parmi les six plus courants classés par ordre de fréquence croissante on compte: DEP > DOP > DBP > DEHP > BBP > D_nBP. Des esters phtaliques ont été décelés dans les effluents d'usines de nylon, d'usines de produits chimiques, d'usines de textiles, d'usines de pâte à papier et de raffineries de pétrole, ainsi que dans les lessivats de décharges contrôlées. On en a également décelés dans des eaux de rivière, des eaux brutes, des eaux de puits, des eaux souterraines, des eaux de lacs et de l'eau de boisson. Des eaux souterraines sous-jacentes à une décharge contrôlée renfermaient du phtalate de diéthyle, du D_iBP, du phtalate de butyle et de butylglycolyle, du DEHP et du D_nOP (Jorque 1973).

La plupart des sédiments examinés renfermaient plus d'esters phtaliques que les échantillons d'eau (Tableau 4-7). Les concentrations variaient de moins de $1 \mu\text{g/L}$ jusqu'aux valeurs inférieures de la plage des mg/L . Vu leur relative insolubilité dans l'eau, les esters phtaliques peuvent être adsorbés sur des particules et finalement être déposés dans des sédiments. Schwartz et coll. (1979) ont étudié la granulométrie des particules adsorbant les esters phtaliques et ont constaté que dans la plupart des cas ces particules avaient un diamètre $<16 \mu\text{m}$.

Tableau 4-6. Concentration de certains esters phtaliques dans l'eau douce et de l'eau de mer.

| Composé | Concentration (µg/L) | Point d'échantillonnage | Références |
|-----------|-------------------------|--|----------------------|
| DEHP | 300 | Baie Black, Lac Supérieur (Ontario) | Mayer et coll. 1972 |
| DnBP | 0.04 | Baie Hammond, Lac Huron (Michigan) | " " |
| DEHP | 5 | Lac Huron (Michigan) | " " |
| DEHP | 4.9 | Rivière Missouri (McBain) Missouri | " " |
| DnBP | 0.09 | " " | " " |
| Phtalate | 0.88- 1.9 | Rivière Charles, Boston (Mass.) | Hites 1973 |
| DEHP | 0.5 - 4.4 | Rivière Tama, Tokyo (Japon) | Morita et coll. 1974 |
| DnBP | 0.4 - 5.6 | " " | " " |
| Phtalates | 2 - 50 | Lac Ontario (toute la largeur) | Strachan 1976 |
| " | 7 - 6 | Lac Erié (toute la largeur) | " " |
| " | 8 - 3 | Lac Huron (toute la largeur) | " " |
| " | <0.1 | Lac Supérieur (toute la largeur) | " " |
| BBP | 2 - 4 | Lac Michigan (2 des 13 points d'échantillonnage) | Ewing et coll. 1977 |
| DBP | 1 - 14 | Lac Michigan (3 des 13 points d'échantillonnage) | " " |
| DEHP | 1 - 137 | Lac Michigan (10 des 13 points d'échantillonnage) | " " |

Tableau 4-6. (suite).

| Composé | Concentration (µg/L) | Point d'échantillonnage | Références |
|---------------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|
| DOP | 15 - 55 | Effluent d'un moulin de pâte et papier | Brownlee et Strachan 1977 |
| DOP | 0.1 - 2 | Baie Nipigon, Lac Supérieur (Ontario) | " " |
| DEHP | 0.07 | Delta du Mississippi | Giam et coll. 1977 |
| DnBP | 0.10 | " " | " " |
| DEHP | 0.13 | Côte du golfe (golfe du Mexique) | " " |
| DnBP | 0.07 | " " " | " " |
| DEHP | 0.08 | Au large du golfe (golfe du Mexique) | " " |
| DnBP | 0.09 | " " " | " " |
| DBP | 1 | Rivière St-Claire | Michigan Dept. Natural Resources 1978 |
| DEHP | 1.6 - 4.6 | " " | " " |
| DOP | 3 - 5 (hiver) | Rivière Delaware, Philadelphie (Penn.) | Sheldon et Hites 1978 |
| DOP | 0.06- 2 (été) | " " " | " " |
| BBP | 0.4 - 1 (hiver) | " " " | " " |
| BBP | 0.3 - 0.3 (été) | " " " | " " |
| Téréphtalate de diméthyle | 0.06 (hiver) | " " " | " " |
| Téréphtalate de diméthyle | ND (été) | " " " | " " |
| DEHP | 0.5 - 4 | Eaux de surface, Pays-Bas | Schwartz et coll. 1979 |
| DBP | 0 - 1.5 | " " " | " " |

Tableau 4-7. Concentration de certains esters phtaliques dans des sédiments d'eau douce et d'eau de mer.

| Composé | Concentration (µg/kg) | Point d'échantillonnage | Références |
|-----------|--------------------------|---|--|
| DEHP | 200 | Baie Black, Lac Supérieur (Ontario) | Mayer et coll. 1972 |
| DnBP | 100 | " " | " " |
| DEHP | 0 -1.5 | Lac Supérieur (28 points d'échantillonnage) | Kinhead et Chatterjee 1974 |
| DEHP | 3.8-5.3 | Lac St-Claire | Michigan Dept. Natural Resources 1974 |
| Phtalates | 48 -11,400 | Rivière Mersey et estuaire Mersey (Angleterre) | Webster et Nickless 1976 |
| DOP | 0.7 | Baie Nipigon, Lac Supérieur (Ontario) | Brownlee et Strachan 1977 |
| DBP | 3 -6 | Lac Erié, Rivière Detroit | Michigan Dept. Natural Resources 1978 |
| DEHP | 1 -5 | " " | " " |
| DEHP | 69 | Delta du Mississippi | Giam et coll. 1977 |
| DnBP | 13 | " " | " " |
| DEHP | 6.6 | Côte du golfe (golfe du Mexique) | " " |
| DnBP | 7.6 | " " " " | " " |
| DEHP | 2.0 | Au large du golfe (golfe du Mexique) | " " |
| DnBP | 3.4 | " " " | " " |
| DEHP | 7000 -71,000 | Rhin, Pays-Bas | Schwartz et coll. 1979 |
| DEHP | 3000 -36,000 | Ijssel, Pays-Bas | " " |
| DEHP | 1000 -17,000 | Meuse, Pays-Bas | " " |
| DnBP | ND-16,000 | Rhin, Pays-Bas | " " |
| DnBP | ND- 8000 | Ijssel, Pays-Bas | " " |
| DnBP | ND- 2000 | Meuse, Pays-Bas | " " |

Comme on l'a mentionné précédemment (voir Section 2.2.2), les eaux renfermant des concentrations relativement élevées de composés solubles du type fulvique et humique peuvent renfermer également des concentrations élevées d'esters phtaliques.

On a décelé des résidus d'esters phtaliques de concentrations se situant dans la plage inférieure des mg/kg dans différents échantillons de faune et de flore aquatiques (Tableau 4-8). La plupart des études ont été effectuées sur des organismes entiers. Cependant, Zitko (1972, 1973) a trouvé des concentrations relativement élevées d'esters phtaliques dans les lipides d'échantillons de faune et de flore. Giam et coll. (1978b) ont constaté que les concentrations de DEHP dans le foie étaient inférieures aux concentrations dans les muscles chez certains poissons marins. Au cours d'une étude de comparaison, Giam et coll. (1978a) ont observé dans des échantillons de faune et de flore marines prélevés dans le Golfe du Mexique, des concentrations de DEHP relativement faibles par rapport aux concentrations de DDT ou des PCB. Les concentrations tissulaires moyennes étaient de 5 µg/kg de DEHP, par rapport à 10 µg/kg de DDT et à 26 µg/kg des PCB. Mayer et coll. (1972) ont fait état de résultats semblables pour des échantillons de faune et de flore prélevés en Amérique du Nord.

On ne dispose actuellement d'aucune donnée sur la teneur en esters phtaliques des végétaux aquatiques.

En résumé, il existe jusqu'à présent très peu de données sur les concentrations naturelles ou sur les concentrations de fond des esters phtaliques contenus dans des échantillons biologiques ou géochimiques représentatifs. En l'absence de telles données, on ne peut pas déterminer les tendances, si elles existent, des concentrations d'esters phtaliques. En outre, les études limitées effectuées sur les concentrations dans l'environnement aquatique n'ont mis l'accent que sur quelques esters phtaliques couramment utilisés au Canada.

4.3 BIODEGRADATION

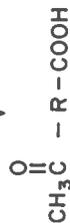
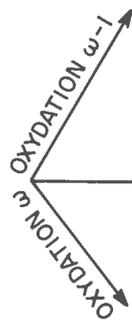
4.3.1 DIFFERENTS MECANISMES DE BIODEGRADATION DES ESTERS PHTALIQUES

Certains aspects du catabolisme et de l'excrétion des esters phtaliques sont fondamentalement les mêmes pour tous les groupes déjà étudiés (champignons, bactéries, poissons et mammifères). Pour simplifier on peut diviser la biodégradation en quatre parties: hydrolyse de l'ester (Fig. 4-1), rupture du noyau benzénique (Fig. 4-1), oxydation de l'alcool libéré (Fig. 4-2a) et oxydation de la chaîne latérale alkylée de l'ester (Figé 4-2b).

Tableau 4-8. Concentration de certains esters phtaliques dans la flore et la faune d'eau douce et d'eau de mer.

| Composé | Concentration (µg/kg) | Espèce | Point d'échantillonnage | Références |
|-----------|-----------------------------|--|---|---------------------|
| Phtalates | 13% de la teneur en lipides | Méduse d'eau profonde | Atlantique nord | Morris 1970 |
| OEHP | 3200 | Barbue de rivière | Mississippi et Arkansas | Mayer et coll. 1972 |
| OEHP | 400 | Barbue de rivière | Fairport National Fish Hatchery (Iowa) | " " |
| DnBP | 200 | Barbue de rivière | " " | " " |
| OEHP | 200 | Naiades | " " | " " |
| OnBP | 200 | Naiades | " " | " " |
| OEHP | 300 | Têtards | " " | " " |
| OnBP | 500 | Têtards | " " | " " |
| DEHP | 800 | Ooré | Baie Black, Lac Supérieur (Ontario) | " " |
| DnBP | 11,000-19,000 (lipide) | Vitellus d'oeufs de goeland argenté et de cormoran à aigrettes | - | Zitko 1972 |
| OEHP | 13,000-16000 (lipide) | Jeune saumon atlantique élevé en alevinier | - | " " |
| OEHP | 11,000 (lipide) | Graisse du jeune phoque commun | - | " " |
| OEHP | 8,000- 9,000 (lipide) | Poissons trouvés sur le marché | - | " " |
| DnBP | 5,000- 8,000 (lipide) | " " | - | " " |
| OEHP | 0-160 | Poisson vendu sur le marché au Canada | - | Williams 1973 |
| OnBP | 0- 78 | " " | - | " " |
| DEHP | 4.5 | Faune et flore marines (poisson essentiellement) | Golfe du Mexique | Giam et coll. 1977 |
| DnBP | <0.1 | " " | " " | " " |
| Phtalate | 10-1000 | Lotte | Détroits de Mackinac et de Goderich (Ontario) | Glass et coll. 1977 |

4-2(a)



AUTRES
HYDROXYLATIONS

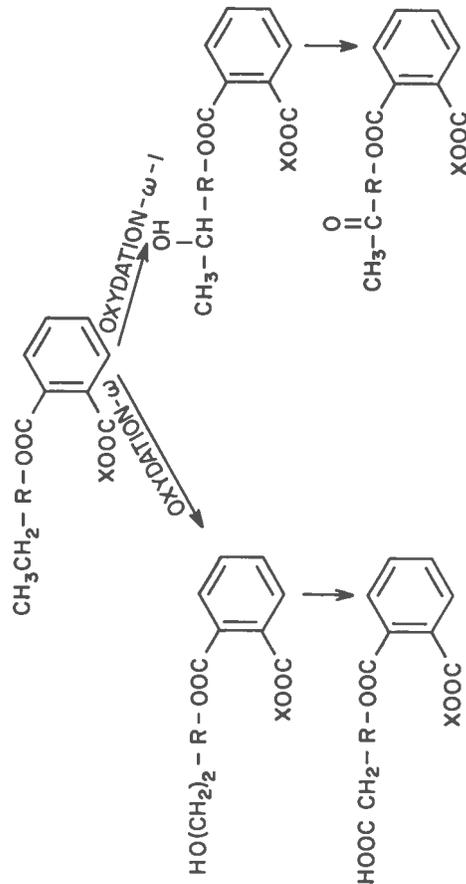
OXYDATION
DÉCARBOXYLATION

CÉTONES

4-2(b)

MAMMIFÈRES
CHAMPIGNON
POISSON (?)

(PENICILLIUM LILAGINUM)



X = H
ou -R-CH₂CH₃
ou GA

Fig. 4-2. (a) Mécanismes d'oxydation biologique des alcools.
(b) Oxydations biologiques équivalentes des esters phthaliques (voir texte pour références).

Un grand nombre de bactéries et de champignons croissant sur des plastiques ne catabolisent pas les esters phtaliques (Stahl et Pessen 1953; Berk et coll. 1957; Hazeu 1967; Hitz et Zinkarnagel 1967; Booth et Robb 1968; Klausmeier 1972); cependant, on a montré qu'un petit nombre de ces organismes à partir d'échantillons de sol ou d'eau dégradent partiellement ou complètement des esters phtaliques. Pour tous ces organismes, la première étape est l'hydrolyse du diester en mono-ester. Chez le poisson, la plus grande partie du mono-ester est détournée par conjugaison avec l'acide glucuronique. Le mono-ester conjugué est alors excrété (Melancon et Lech 1976). Chez les mammifères, les principaux métabolites excrétés le sont sous forme de produits d'oxydation du mono-ester (voir ci-dessous). Chez tous les organismes, y compris le poisson, il peut se produire une deuxième hydrolyse au cours de laquelle le mono-ester est transformé en acide phtalique. Tant chez les mammifères que chez le poisson, il s'agit d'un mécanisme secondaire représentant seulement 3% de l'apport (Melancon et Lech 1976; Daniel 1979). Chez le poisson, l'acide phtalique peut être également conjugué à l'acide glucuronique (Melancon et Lech 1976).

Seuls quelques champignons et bactéries catabolisent, semble-t-il, l'acide phtalique provenant de la dégradation du diester et un nombre moindre encore utilise les acides isophtaliques et téréphtaliques (Englehardt et coll. 1976). Le catabolisme s'effectue principalement par la transformation du 4,5-dihydro-4,5-dihydroxyphtalate en acide 3,4-dihydroxybenzoïque (Ribbons et Evans 1960; Keyser et coll. 1976). Harada et Koiwa (1977) ont récemment supposé qu'il existait un autre mécanisme chez *Corynebacterium*, soit la transformation de l'acide 3-hydroxyphtalique en acide 3,4-dihydroxybenzoïque. C'est à l'étape de la formation d'acide 3,4-dihydroxybenzoïque que s'ouvre le noyau benzénique, soit en position 3,4 comme pour le *Pseudomonas* fluorescent (Keyser et coll. 1976), *Pseudomonas* sp. (gram neg.), *Arthrobacter* sp. et *Nocardia* sp. (gram pos.) (Englehardt et coll. 1976), soit en position 4,5 chez le *Pseudomonas* non fluorescent et chez des micrococci (Keyser et coll. 1976). L'ouverture en position 3,4- et 4,5- donne respectivement du pyruvate et du succinate et du dioxyde de carbone.

Certains des alcools libérés lors de l'hydrolyse du diester peuvent être toxiques et les organismes qui hydrolysent le diester peuvent s'avérer incapables de les détecter ou de les cataboliser. Ainsi, la bactérie *Serratia marcescens* et le champignon *Fusarium* sp. peuvent utiliser certains alcools mais non le 2-éthylhexanol qui est biostatique (Klausmeier et Jones 1960; Mathur et Rouatt 1975). Ceci laisse supposer que le DEHP peut également inhiber la croissance de certains organismes capables d'hydrolyser le DEHP pour donner le 2-éthylhexanol. Le schéma général de l'oxydation de l'alcool (Fig. 4-2a) présente une série d'oxydations, dont les mieux connues sont les oxydations ω et $\omega-1$ qui donnent

un acide dicarboxylique et un acide céto-carboxylique, respectivement (Albro 1975). Il peut se produire ensuite une série d'hydroxylations donnant finalement des cétones.

On a démontré que chez les mammifères (Daniel 1979) et chez le champignon *Penicillium lilacinum* (Englehardt et coll. 1977) le mono-ester subissait des oxydations ω et $\omega-1$ semblables (Fig. 4-2b) pour donner une série de produits d'excrétion. Chez *P. lilacinum*, le diester peut également subir de telles oxydations (Englehardt et coll. 1977). La présence d'une série de métabolites polaires non identifiés du diester, du mono-ester et du mono-ester conjugué chez le poisson (Melancon et Lech 1976) laisse supposer que la chaîne latérale alkylée de l'ester peut également subir des oxydations semblables sans dé-estérification.

4.3.2 VITESSES DE BIODEGRADATION

La vitesse de dégradation dans tous les systèmes étudiés jusqu'à présent est, semble-t-il, très rapide. La bactérie *Pseudomonas acidovorans* a dégradé le DEHP d'une solution de culture de 0.3% en 52 heures et le DEHP d'une solution de 0.5% en 72 heures (Kurane et coll. 1977a, b).

Chez le poisson, deux études d'absorption de 24 h (Stalling et coll. 1973; Melancon et Lech 1976) portant sur le DEHP ont montré (Tableau 4-9) qu'au cours des 24 premières heures d'une exposition continue en conditions statiques, plus de 85% du DEHP avait été dégradé en fractions intermédiaires. Les différences entre les fractions de DEHP et des produits de dégradation (Tableau 4-9) dépendent vraisemblablement des méthodes analytiques et ne sont pas dues à des différences d'espèces ou de concentration d'esters phtaliques. Melancon et Lech (1976) ont effectué une étude sur une truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*) de 72 g dans 3.5 litres d'eau. A un rythme respiratoire normal de 1 mL/mn/g^{0.8} (Boddington et coll. 1979), la truite utilise toute l'eau 12.3 fois en 24 heures. Vers la fin de l'essai, la concentration de DEHP dans l'eau serait minimale, de sorte que la proportion des différents produits de dégradation ne serait plus modifiée par l'absorption ultérieure de DEHP. Stalling et coll. (1973) n'ont utilisé que 6 barbus de rivière (*Ictalurus punctatus*) d'une masse de 1 g dans 4 litres d'eau, de façon à ce que toute l'eau soit utilisée seulement deux fois. Dans de telles conditions, la concentration de DEHP aurait été bien supérieure à celle des produits de dégradation à la fin de l'essai et une nouvelle absorption aurait influé sur la proportion des différents produits finals.

Tableau 4-9. Produits de dégradation du DEHP, après 24 heures, chez le poisson entier au cours d'une exposition continue en conditions statiques.

| Composé | Composition (%) | |
|------------------|--|--|
| | Chez une barbue de rivière de 1-2 g ^a (<i>Ictalurus punctatus</i>) | Chez une truite arc-en-ciel de 72 g ^b (<i>Salmo gairdneri</i>) |
| DEHP | 14 | 1 |
| MEHP | 66 | 0.5 |
| PA | 4 | - |
| Conjugué du MEHP | 13.7 | 72 |
| Conjugué du PA | 0.3 | 2 |
| Autres | 2.0 | 21.5 |

^a Concentration dans l'eau = 1 µg/L; résidu total = 2.6 µg/g (Stalling et coll. 1973).

^b Concentration dans l'eau = 500 µg/L; résidu total = 0.6 µg/g (Melancon et Lech 1976).

Chez le poisson, la dégradation tissulaire *in vitro* du DEHP était de 60% deux heures après l'administration (Melancon 1979). Ainsi, la dégradation serait complète à 99% bien en deçà de 24 heures, en supposant une période d'environ 1.5 heures.

4.3.3 FACTEURS INFLUANT SUR LA VITESSE DE BIODEGRADATION

4.3.3.1 Induction enzymatique

Il est bien établi que certaines espèces de bactéries telles que *Serratia marcescens* (Mathur et Rouatt 1975), *Pseudomonas testosteroni* et *Micrococcus* sp. (Keyser et coll. 1976) dégradent directement les esters phtaliques et présentent une activité estérasique constitutive. Cependant, pour d'autres souches telles que *Corynebacterium* (Englehardt et coll. 1975), *Arthrobacter* sp., *Pseudomonas* sp., *Nocardia* (Englehardt et Wallnöfer 1978) et *Nocardia erythropolis* (Kurane et coll. 1978), il existe une période de latence au cours de laquelle se produit l'induction des enzymes appropriées.

Tous les esters phtaliques n'induisent pas la même estérase. Il peut même y avoir une variation du type d'estérase induit. Par exemple, des sols incubés dans du DiBP ont présenté un pouvoir de dégradation induit pour de DiBP et le DiBP mais non pour le DOP ou le DEHP, ce qui laisse supposer l'induction d'une estérase assez spécifique. En revanche, si les mêmes sols sont incubés avec du DOP ou du DEHP, il peut y avoir catabolisme du DOP, DEHP, DiBP et DiBP, ce qui laisse supposer l'induction d'une estérase *non spécifique* (Mathur 1974b).

Ni la vitesse d'induction ni la durée nécessaire pour obtenir une induction maximale n'ont été clairement définies; cependant, la vitesse de dégradation est manifestement très modifiée selon l'état enzymatique de la culture étudiée. Des écosystèmes en récent contact avec des esters phtaliques devraient dégrader le substrat plus vite que les écosystèmes où ces esters ont été introduits pour la première fois.

Chez les vertébrés, l'hydrolyse des esters phtaliques est également réalisée par des estérases *non spécifiques* (Lake et coll. 1977), même si la nécessité d'une induction n'a pas été démontrée.

4.3.3.2 Longueur et configuration de la chaîne alkylée

On ne peut établir aucune conclusion définitive quant à la chaîne alkylée et à ses effets sur la vitesse de dégradation microbienne. *Pseudomonas acidovorans* catabolise mieux les phtalates à chaîne latérale alkylée ramifiée que les phtalates à chaîne latérale linéaire (Kurane

et coll. 1977b). En revanche, *Aspergillus versicolor* et *Pseudomonas aeruginosa* dégradent plus rapidement les alcools à chaînes linéaires que les alcools à chaînes ramifiées (Stahl et Pessen 1953). En général, les chaînes alkylées courtes et partiellement oxydées sont plus facilement dégradées que les longues chaînes ramifiées comme celles du DEHP (Saeger et Tucker 1973, 1976; Mathur 1974b).

4.3.3.3 Facteurs environnementaux

Les conditions environnementales telles que la température, le pH et l'apport d'éléments nutritifs influent vraisemblablement sur la vitesse de dégradation tant chez les microbes que chez le poisson, même si aucune étude n'a été effectuée à cet égard sur le poisson.

Cependant, dans le cas des microbes, Mathur (1974a) a constaté qu'il y avait dégradation du DOP et du DEHP à 22°C et 32°C mais aucune à 4°C ou 10°C. On a constaté que la teneur en oxygène d'un hydrosol influait grandement sur la dégradation du DnBP et du DEHP (Johnson et Lulves 1975). En 24 h, 46% de ¹⁴C-DnBP ont été dégradés en phtalate de mono-*n*-butyle dans des échantillons incubés en conditions aérobies. Quatre-vingt-dix-huit pour cent ont été dégradés en 5 jours. En revanche, il a fallu 14 jours pour dégrader de la même façon 50% du ¹⁴C-DEHP dans des conditions aérobies avec agitation. Dans des conditions anaérobies, 61% du ¹⁴C-DnBP ont été métabolisés en 7 jours, tandis que l'on n'a constaté aucune dégradation du ¹⁴C-DEHP même après 30 jours. Le potentiel redox peut également influencer sur la vitesse de dégradation (Fish et Johnson 1977), car le catabolisme requiert de l'oxygène après l'étape d'hydrolyse.

4.3.4 BIODEGRADATION ENVIRONNEMENTALE

4.3.4.1 Plastifiants *in situ*

On a étudié le pouvoir de dégradation chez plus de 100 champignons et bactéries différents isolés de plastiques trouvés dans l'environnement (Stahl et Pessen 1953; Berk et coll. 1957; Hitz et Zinkarnagel 1967; Pankhurst et Davies 1968) et l'on a effectué deux expériences inter-laboratoires à l'échelle internationale (Hazeu 1967; Klausmeier 1972) sans obtenir de résultats vraiment positifs.

La dégradation microbienne des plastiques, lorsqu'elle se produit, provient plus vraisemblablement de l'utilisation de plastifiants secondaires (Summer 1964; Klausmeier 1966; Booth et Robb 1968) que de l'utilisation d'esters phtaliques. Klausmeier (1966) a constaté qu'une

fraction importante des cultures de bactéries, de champignons et de levures isolés pour leur pouvoir de dégradation des plastiques était incapable de croître si la seule source de carbone était du DnBP, du DOP, du DEP ou du phtalate du diallyle (DAP) même si ces cultures dégradent ces composés en présence d'une autre source de carbone et d'énergie. Klausmeier (1966) a qualifié "d'accessoire" une telle dégradation apparemment inutile. Ultérieurement, le terme cométabolisme a été largement accepté pour décrire des cas où un composé partiellement métabolisé ne peut servir de substrat de croissance (par ex. Dagley 1975). Par exemple, les études de Klausmeier (1966), de Klausmeier et Jones (1960) et de Summer (1964) ont montré que de nombreux organismes pouvaient posséder des enzymes estérasiques soit constitutives soit induites et étaient incapables de cataboliser le mono-ester, l'alcool ou l'acide phtalique résultant de l'activité estérasique. Il en est peut-être ainsi à cause de (a) l'absence des enzymes nécessaires pour métaboliser les produits de l'activité estérasique, (b) l'inhibition par ces produits ou (c) la disponibilité de ces produits, qui est insuffisante pour permettre la croissance.

Les plastiques renferment souvent d'autres constituants plus sensibles à l'attaque microbienne que les esters phtaliques. C'est pourquoi il n'est pas surprenant de constater que la plupart des champignons croissant sur des matières plastiques présentent un pouvoir marqué de synthèse d'enzymes hydrolytiques extra-cellulaires, telles que estérase (lipase), cellulase, protéase et pyrophosphatase (Souru et coll. 1965). Cependant, si la synthèse ou la présence de telles enzymes est nécessaire à la biodégradation environnementale des plastiques renfermant des esters phtaliques, il est peu probable qu'une telle dégradation soit très poussée ou procède rapidement à moins qu'il n'existe une autre source de carbone facilement utilisable dans une proportion considérable. Les biocides présents dans les matières plastiques inhibent également la croissance microbienne (Staudinger 1970). L'ester phtalique utilisé comme plastifiant peut migrer dans le sol, ce qui permet la dégradation de l'ester phtalique par cométabolisme, car le sol peut fournir d'autres sources de carbone. Par exemple, Booth et Robb (1968) ont augmenté la population microbienne d'un sol sableux-loameux neutre et humide en utilisant une culture renfermant un mélange des espèces *Pseudomonas* et *Brevibacterium*. Des PVC plastifiés enfouis dans ce sol et renfermant seulement du DOP et du DEHP sont avérés résistants. D'autres plastiques étaient susceptibles à une attaque microbienne car les plastifiants secondaires utilisés étaient facilement disponibles. Au cours d'un essai semblable où une pellicule de PVC était enfouie dans un sol, Wendt et coll. (1970) ont mesuré une perte massique de 16%. Vu que le plastique renfermait 20% d'acétylricinoléate de méthyle qui est plastifiant facilement utilisable, il ne s'est produit probablement aucune dégradation du DOP dans la pellicule (Mathur 1974a). DeCoste (1968) a étudié la durabilité du PVC utilisé comme gaine isolante des câbles électri-

ques. Après 4 ans, les gaines contenaient encore 72-80% d'esters phtaliques. Il y a eu perte d'environ la même proportion d'esters phtaliques contenus dans des échantillons enfouis dans le sol ainsi que dans ceux enfouis dans un sol végétal biologiquement actif; DeCoste (1968) en a conclu que toutes les pertes n'étaient pas dues à une activité biologique.

4.3.4.2 Soil

A l'exception des cas où l'on a étudié la biodétérioration des plastiques dans un sol, la dégradation directe des esters phtaliques dans le sol (Mathur 1974b) n'a fait l'objet que de quelques études dont la plupart visaient à isoler des organismes spécifiques.

On sait que le sol renferme un grand nombre d'organismes capables d'utiliser des esters phtaliques, ou au moins des enzymes hydrolytiques ou des organismes pouvant synthétiser de telles enzymes. Ainsi, les sols devraient pouvoir recycler le carbone des esters phtaliques. Par exemple, Eggins et coll. (1971) ont constaté un accroissement du taux respiratoire de 28% pour un sol incubé avec du DOP. Cependant, il peut souvent y avoir une phase de latence pour l'induction de certaines enzymes et la prolifération d'organismes capables d'utiliser les produits d'hydrolyse des esters phtaliques.

4.3.4.3 Eau et sédiments

Au cours d'un essai portant sur la durée d'épuisement en cours d'eau, on a incubé 1 mg/L de BBP et 1 mg/L de phtalate de butylglycolyle et de butyle avec de l'eau exempte de sédiment prélevée dans le Mississippi à St-Louis (Mo.); on a constaté que 80% des esters phtaliques disparaissaient en deux jours. En revanche, il fallait de 4 à 6 semaines pour que du DEHP ou du phtalate de diheptyle, du phtalate de nonyle et du phtalate de undécyle disparaissent complètement de l'eau (Saeger et Tucker 1973, 1976).

On a incubé en laboratoire 1 mg/L de D_mBP et de DEHP dont le groupement carboxyl était marqué au ¹⁴C; l'incubation a été réalisée à 22°C avec 5 g de matières humides provenant du lit (hydrosol) prélevées dans un étang d'eau douce, et avec 20 mL d'eau provenant du même étang. Les résultats permettent de supposer que la flore naturelle de l'eau et des sédiments hydrolyse la liaison ester et décarboxyle l'acide phtalique (Johnson et Lulves 1975; Johnson et coll. 1977). Des études ultérieures effectuées par Fish et Johnson (1977) avec du ¹⁴C-DEHP ont montré que 20% de la radioactivité était libérée sous forme de ¹⁴CO₂ en

28 jours lorsque l'ester phtalique était incubé avec des sédiments aqueux ou un hydrosol, ce qui laisse supposer que le DEHP a subi une dernière biodégradation ou une minéralisation complète (Johnson et coll. 1977).

Hattori et coll. (1975) ont fait état d'une dégradation complète du DnBP, du DMP, du DEP et du DiBP, à une concentration de 25 mg/L, après incubation avec de l'eau de rivière pendant 4-10 jours; par contre, il n'y avait que dégradation partielle du DEHP, même après deux semaines. Ils ont constaté que l'ester phtalique pouvait également être dégradé dans l'eau de mer.

4.3.4.4 Systèmes d'élimination des déchets

Dans un système d'épuration par boues activées semi-dynamique (SBAS) chargé au taux de 5 mg/48 h, il y a eu dégradation de 91 et 99% de DEHP et de BBP respectivement en 48 h, tandis que 99% d'un détergent biodégradable, le sulfonate d'alkylbenzène linéaire, a été décomposé dans les mêmes conditions (Graham 1973).

Le système d'épuration par boues activées semi-dynamique utilisé par Graham (1973) et par Saeger et Tucker (1973, 1976) fait partie de la série d'essais sur la biodégradabilité effectués par la *Soap and Detergent Association* des Etats-Unis. Ce système est constitué d'un cylindre en verre de 60 cm de haut et de 85 cm de diamètre dans laquelle une boue provenant d'eaux d'égoûts domestiques destinée à inoculer des bactéries est mélangée avec les substances étudiées et avec un mélange d'eaux d'égoûts synthétiques présentant une concentration donnée de solides en suspension. Les constituants peuvent être agités, aérés, siphonnés ou prélevés à la surface à tout moment lors de l'incubation. Saeger et Tucker (1973, 1977) ont constaté qu'un tel système dégradait le phtalate de monobutyle, le phtalate de butylglycolyl et de butyle, le BBP, le DEHP et les phtalates de diheptyle, de dinonyle, de diundécyle jusqu'en acide phtalique et finalement en CO₂.

4.4 BIOACCUMULATION ET BIOCONCENTRATION

Il y a accumulation d'un composé donné lorsque la vitesse d'absorption est supérieure à la vitesse de dégradation et d'élimination. La bioconcentration désigne des cas où les organismes situés plus haut dans la chaîne trophique renferment des concentrations supérieures du composé. La bioconcentration désigne donc une accumulation supplémentaire dans un organisme qui s'est nourri d'autres organismes ayant déjà accumulé le composé.

4.4.1 BIOACCUMULATION

Au cours d'une étude exposition chronique, la tête-de-boule (*Pimephales promelas*) a atteint une concentration d'équilibre en 56 jours pour chacune des sept concentrations de DEHP utilisées (Mayer 1976). Une proportion importante (>60%) de la concentration finale d'équilibre correspond nettement à du DEHP accumulé (Tableau 4-10). En outre, cette fraction reste supérieure à 60%, ce qui indique que l'ester phtalique constitue un bon indicateur de la concentration totale de résidus et qu'il n'y a aucune accumulation des produits de dégradation. En fait, durant les sept premiers jours suivant l'exposition, le pourcentage de DEHP augmentait. Cependant, au cours de 4 semaines de la période suivant l'exposition, il y avait diminution de la concentration du DEHP et de celle de tous les produits de dégradation.

La clearance du produit de l'organisme par unité de temps a été reliée de façon linéaire à la concentration réelle dans l'organisme (Fig. 4-3). D'après une pente, cette relation serait arithmétique, mais on a choisi la présentation logarithmique. La valeur de l'ordonnée à l'origine est de 0.0576 ng/g/jour à une concentration dans l'organisme de 1 µg/g, ce qui donne un taux d'élimination quotidien d'environ 5% de la concentration dans l'organisme. La période serait d'environ 12 jours (Mayer 1976). La clearance du MEHP est beaucoup plus rapide et, après correction pour tenir compte de la perte réelle par transformation de DEHP en MEHP, le taux de perte s'accroît de façon à ce que la période du MEHP ne soit que de 5.7 jours environ. La clearance à l'équilibre donne également la vitesse d'absorption à l'équilibre.

Si on examine les valeurs du DEHP correspondant à un équilibre atteint en 56 jours chez *P. promelas* (Mayer 1976), on constate que l'équilibre final dépend de la concentration de DEHP seulement jusqu'à ce que cette dernière atteigne environ 5 µg/L (Fig. 4-4). Au-dessus de cette valeur et certainement au-dessus de 10 µg/L, la concentration finale dans l'organisme est indépendante de la concentration du DEHP dans l'eau avec une concentration finale d'équilibre d'environ 3 µg/g. Un tel résultat signifie soit (1) qu'il y a diminution de l'efficacité d'absorption au fur et à mesure que la concentration du DEHP s'accroît, soit (2) qu'il y a accroissement de la vitesse de dégradation au fur et à mesure que la concentration du DEHP s'accroît, soit (3) qu'il y a moins de DEHP disponible en solution que ne le laissent supposer les valeurs de contrôle, comme pourrait le prévoir dans le cas du DEHP qui est très peu soluble.

Cependant, à des concentrations inférieures de DEHP dans l'eau, la concentration à l'équilibre dans l'organisme varie de façon linéaire et est égale à environ 500 fois la concentration dans l'eau. D'après la Figure 4-4, la concentration dans l'organisme correspondant à une

Tableau 4-10. Concentration et pourcentage des résidus totaux de DEHP et de ses métabolites dans *Pimephales promelas* après 56 jours d'exposition, et leur élimination ultérieure. Chaque valeur correspond à la moyenne de sept concentrations différentes de DEHP dans l'eau avec une moyenne de 17.6 µg/L (tiré de Mayer et Sanders 1973).

| Composé | Nombre de jours après l'arrêt de l'exposition | | | | | |
|------------------|---|-------------|-------------|-------------|----------|----------|
| | 0 | 7 | 14 | 28 | | |
| | µg/g (%) | µg/g (%) | µg/g (%) | µg/g (%) | µg/g (%) | µg/g (%) |
| DEHP | 2.97 (60.3) | 2.12 (71.0) | 1.46 (73.0) | 0.83 (63.7) | | |
| MEHP | 1.42 (28.7) | 0.71 (23.8) | 0.26 (12.8) | 0.12 (9.6) | | |
| PA | 0.24 (4.9) | 0.09 (2.9) | 0.06 (3.1) | 0.13 (9.8) | | |
| Conjugué du MEHP | | | | | | |
| Conjugué du PA | 0.25 (5.1) | 0.07 (0.07) | 0.23 (11.7) | 0.21 (16.3) | | |
| Autre | | | | | | |

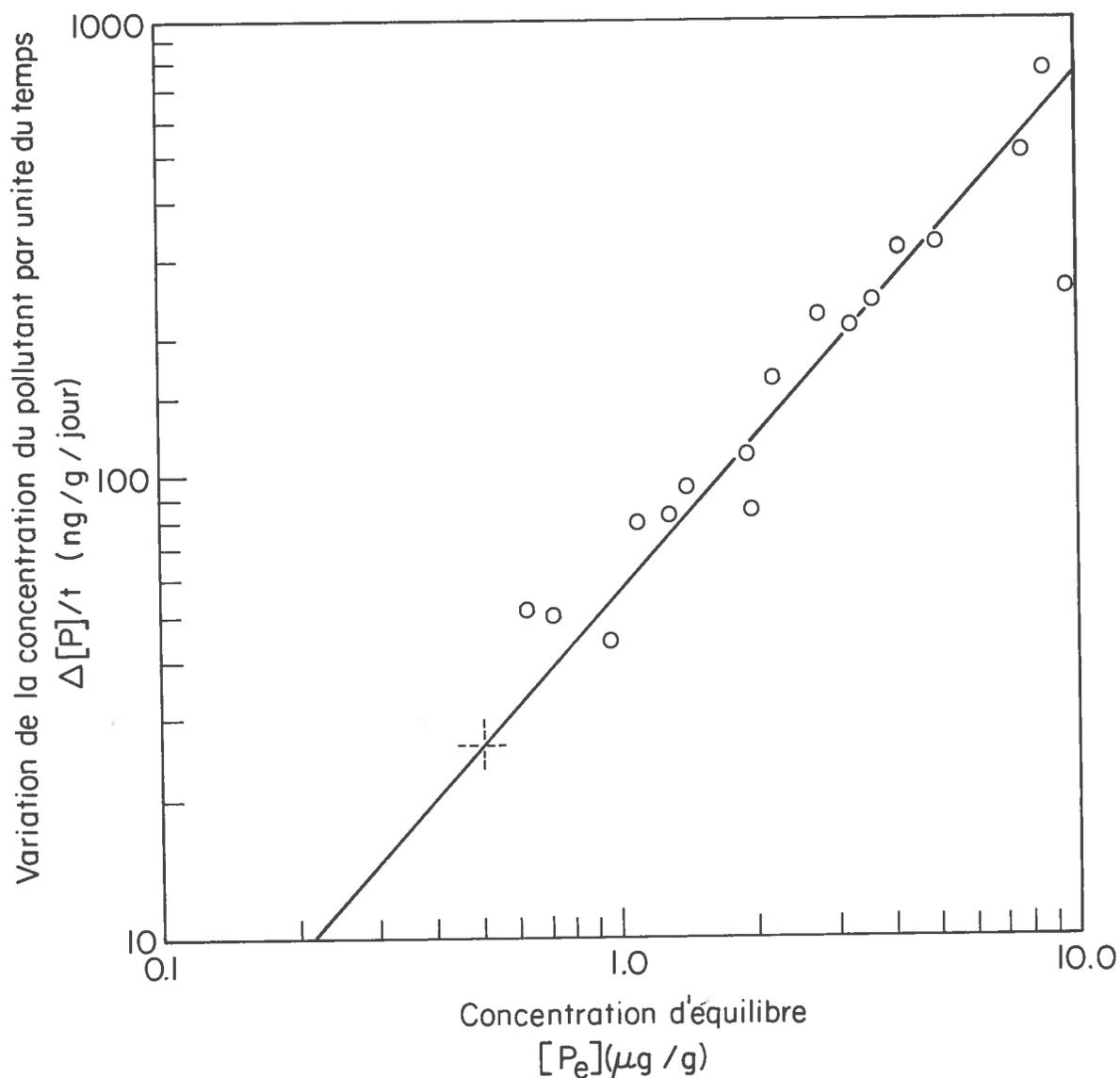


Fig. 4-3. Vitesse d'élimination du DEHP de *Pimephales promelas* après 56 jours d'exposition à sept concentrations différentes de DEHP. La variation de la concentration du polluant $\Delta[P]$ par unité de temps est une fonction puissance de la concentration d'équilibre $[P_e]$ atteinte à différentes concentrations de DEHP dans l'eau.

$$\Delta[P]/t = 57.62 [P_e]^{1.07}, r^2 = 0.89$$

-+- Substitution de la concentration de DEHP provenant de la Fig. 4-4 (voir texte pour les détails).

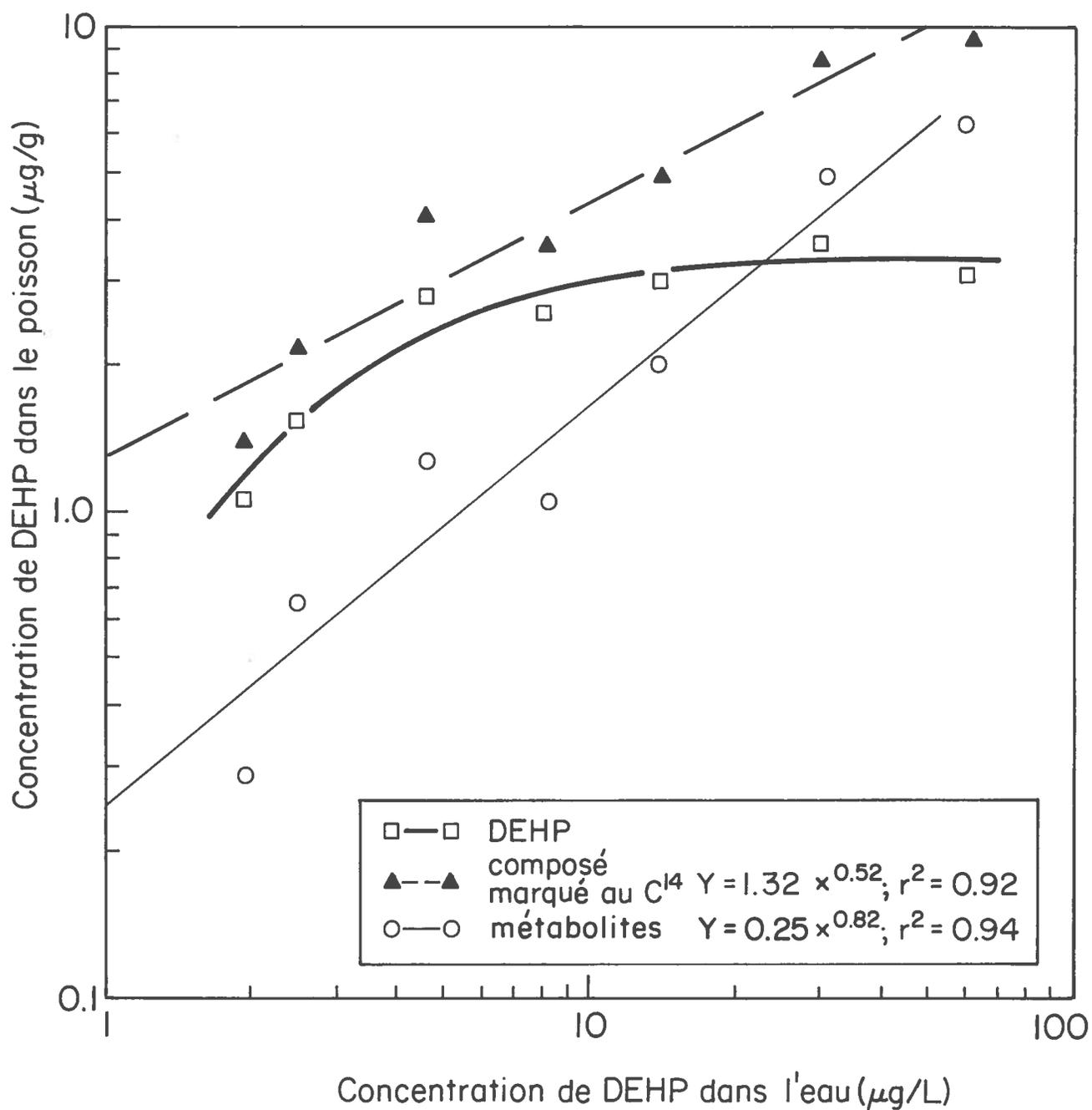


Fig. 4-4. Concentration finale dans l'organisme du DEHP, de ses métabolites et de tous les résidus après 56 jours d'exposition à sept concentrations différentes de DEHP dans l'eau.

concentration de DEHP dans l'eau de $1 \mu\text{g/L}$ est d'environ $0.50 \mu\text{g/g}$. Si l'on substitue cette valeur dans la Figure 4-3, la constante de vitesse d'absorption est d'environ $0.026/\text{jour}$ pour une concentration de DEHP de $1 \mu\text{g/L}$.

Au cours d'une étude d'absorption de 24 h, Stalling et coll. (1973) (Tableau 4-9) ont utilisé une concentration de DEHP dans l'eau de $1 \mu\text{g/L}$ et ont trouvé une concentration à l'équilibre dans l'organisme entier de $2.6 \mu\text{g/g}$, soit environ 100 fois la concentration prévue, si l'on tient compte de la constante de vitesse d'absorption. Cependant, dans des conditions comparables, la différence entre l'accumulation quotidienne observée et la constante de vitesse calculée laisserait supposer que la plupart des substances absorbées sont rapidement dégradées et éliminées. Seule une petite fraction s'accumule lentement et est lentement éliminée.

La rapidité de cette dégradation et cette clearance concorde bien avec les résultats d'études effectuées sur des mammifères (Ikeda et coll. 1978). Après administration de DOP par voie buccale, plus de 90% de l'ester phtalique ou de ses produits de dégradation étaient dans l'urine et les fèces après 24 heures (Tableau 4-11). Même si une grande partie de la dose administrée par voie buccale traverse directement l'intestin sans y être absorbée, une fraction importante est absorbée, dégradée et éliminée, soit par les reins soit par la bile dans le système gastrointestinal. Après 4 jours, on n'a retrouvé dans l'organisme que des traces correspondant vraisemblablement à 1% de la dose initiale; et ces traces étaient encore décelables après 21 jours (Ikeda et coll. 1978). Il existe différentes voies d'absorption des phtalates chez le poisson, mais 51% de la dose a été décelée dans la bile après 24 heures (Melancon et Lech 1976).

Actuellement, le manque de détails relatifs à l'efficacité d'absorption et au taux de dégradation dans le compartiment rapide ne permet pas de déceler facilement une accumulation avant qu'un équilibre soit atteint. Chez une truite exposée pendant 24 jours, on retrouve une très grande fraction (60-80%) du résidu total sous forme de produits de dégradation, ce qui laisse supposer que le résidu se trouve généralement dans le compartiment rapide (Tableau 4-12). Même si le DEHP constitue 20-40% de ce résidu, de cernier peut être encore sujet à une élimination rapide. Dans des conditions d'exposition continue, l'élimination complète dans le compartiment rapide nécessiterait environ 24 h. Seule une série d'expériences faisant varier les temps d'absorption et d'élimination permettra de résoudre ces problèmes. La bioaccumulation des esters phtaliques chez le poisson n'est possible que s'il y a exposition continue.

Tableau 4-11. Dégradation et élimination du DOP chez les mammifères, 24 heures après l'administration d'une dose unique par voie buccale (Ikeda et coll. 1978).

| Tissus | Espèces | | |
|--------------|------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | Rat (Sprague-Dawley, mâle) % | Chien (bigle, mâle) | Porc (miniature, mâle) |
| Foie | 0.24 | 0.84 | 0.44 |
| Bile | - | 6.28 | 0.25 |
| Systeme G-I | 9.56 | 35.41 | 47.79 |
| Fèces | 40.64 | 41.08 | 0.13 |
| Reins | 0.07 | 0.04 | 0.09 |
| Urine | 44.98 | 9.44 | 49.13 |
| Total | 95.49 | 93.09 | 97.83 |

Tableau 4-12. Concentration de DEHP et de ses métabolites dans de jeunes truites arc-en-ciel après 24 jours d'exposition à trois concentrations de DEHP dans l'eau (tiré de Mehrle et Mayer 1976).

| | | | |
|--|-----------------|----|----|
| Concentration dans l'eau ($\mu\text{g/L}$) | 5 | 14 | 54 |
| Résidu total (μg) ^a | 1.95 | 14 | 54 |
| Composé | Composition (%) | | |
| DEHP | 19 | 17 | 39 |
| MEHP | 17 | 12 | 17 |
| PA | 7 | 16 | 5 |
| Conjugué du MEHP | 57 | 55 | 39 |
| Conjugué du PA | | | |
| Autres | | | |

^a Masse du jeune poisson = 0.2 g environ (tiré de Chapman 1978).

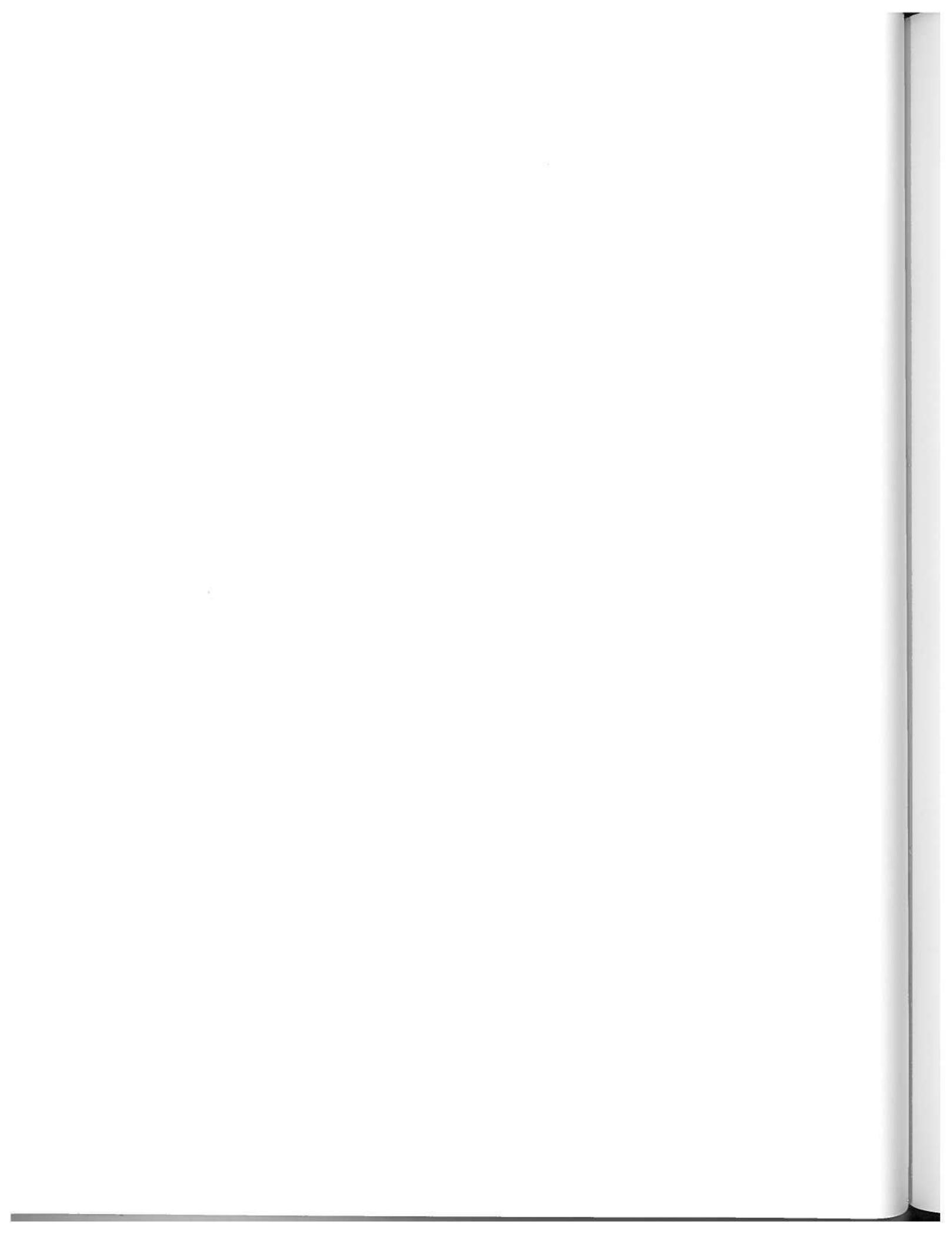
Les invertébrés tendent à accumuler plus que les poissons sur une période plus courte (Metcalf et coll. 1973; Sanders et coll. 1973; Mayer et Sanders 1973), ce qui laisse supposer que la dégradation est soit inexistante, soit très lente. Par exemple, chez l'escargot (*Physa* sp.) seulement 13.4% de l'ester phtalique était présent sous forme de métabolites après 7 jours d'exposition continue, tandis que *Daphnia magna* présentait une dégradation de 2-4% en 24-48 heures. Chez tous les invertébrés examinés, l'accumulation atteignait, semble-t-il, un état d'équilibre après seulement quelques jours (Mayer et Sanders 1973; Metcalf et coll. 1973; Sanders et coll. 1973). Cependant, on n'a pas dosé séparément les esters phtaliques dans les tissus et la coquille n'a pas été enlevée. Il y a lieu de se demander si cette accumulation représente une absorption dans l'exosquelette plutôt qu'une absorption tissulaire. Il semble qu'il en soit vraiment ainsi dans le cas des oeufs de truite, car on a décelé 96% de DEHP sur le chorion dont seulement 4% était dans l'oeuf (Mehrle et Mayer 1975).

La bioaccumulation est de plus en plus envisagée en termes du coefficient de partage octanol/eau ($\log P_{ow}$) (Neely et coll. 1974; Veith et coll. 1979). On a évalué à 1.5-2.2 la valeur des coefficients de partage octanol/eau (Tableau 2-1) pour les esters phtaliques à chaîne courte et à 3-4 pour ceux à longue chaîne (Clement 1977). Le coefficient correspond à la valeur de P_{ow} du DEHP (Veith et coll. 1979) tirée des travaux de Mayer sur la bioaccumulation (1976). Les résultats laissent supposer que les esters phtaliques à courte chaîne ont un potentiel de bioaccumulation faible sinon nul, tandis que les esters à longue chaîne accumulent de 100 à 1000 fois leur concentration dans l'eau.

4.4.2 BIOCONCENTRATION

Dans des conditions d'exposition continue, les organismes aquatiques étudiés jusqu'à présent accumulent des esters phtaliques. Le taux de dégradation est faible chez les invertébrés; c'est pourquoi ils constituent une source alimentaire riche en esters phtaliques. L'étude d'un écosystème modèle sur le transfert du DEHP (Metcalf et coll. 1973; Sanborn et coll. 1975) révèle que les esters phtaliques traversent en fait la chaîne trophique et peuvent se retrouver sous forme de DEHP non modifié chez le poisson. Cependant, la concentration des esters phtaliques dans la chaîne trophique n'est guère probable, car ils semblent plus sujets à la dégradation chez le poisson que chez les invertébrés. Dans des conditions d'exposition continue, l'accumulation des esters phtaliques dépend dans une large mesure, prévoit-on, de la respiration et du régime alimentaire, même si la concentration d'équilibre peut plafonner et être indépendante de la quantité absorbée. L'importance de cette accumulation pour les vertébrés supérieurs prédateurs est discu-

table. Par exemple, des canards mallard, à qui l'on avait administré 10 mg/kg d'ester phtalique, ne présentaient aucune accumulation notable de DnBP ou de DEHP après 5 mois d'exposition continue (Belisle et coll. 1975). Aucun des métabolites n'était précisé dans cette étude.



5.0

EFFETS

5.1 LETALITE

5.1.1 METHODES DE MESURE

L'un des problèmes que comporte le dosage des esters phtaliques en milieu aqueux réside dans leur dissolution initiale ou leur solubilité permanente. Seuls quelques auteurs ont étudié ce problème en détail. Certains (Hrudey et coll. 1976; Wilson 1978) ont procédé par simple émulsification et se sont fiés sur la solubilité intrinsèque du composé. D'autres, comme Mayer et Sanders (1973) ont utilisé des solvants comme l'acétone. Les détails des méthodes analytiques ne permettent pas de tirer des conclusions définitives quant aux concentrations réellement utilisées. Hrudey et coll. (1976), par exemple, n'ont analysé que les solutions les plus concentrées et mentionnent qu'à la fin de l'analyse, les concentrations avaient diminué de 33 à 40%. La plupart des concentrations utilisées par les auteurs cités devraient donc être considérées comme théoriques.

Par ailleurs, on peut s'attendre à ce que des changements de l'état physique et chimique des esters phtaliques donnent lieu à des modifications de leur action biologique. Mayer et coll. (1972) ont signalé que la solubilisation des esters phtaliques par des macromolécules comme l'acide fulvique pourrait accroître la disponibilité de ces produits pour les organismes aquatiques. Cependant, on n'a encore fait aucune étude toxicologique qui tienne compte de cette modification d'origine chimique. D'autres chercheurs ont utilisé des émulsifiants qui étaient toxiques, et ce dans le but d'établir une corrélation entre l'état physicochimique de l'ester et son action biologique. Par exemple, Rubin et Schulz (1975) ont constaté que des rats auxquels on avait administré du DEHP dissous dans un détergent (25% de diméthyl-sulfoxyde et 10% de Tween 80 en solution saline) sont morts d'insuffisance respiratoire à des doses qui n'avaient aucun effet manifeste lorsque administrées en émulsion aqueuse (émulsification par passage d'ondes sonores dans 3% de gomme arabique ou suspension de détergent dans 50% de DMSO et 5% de Tween 80 en solution saline. La toxicité du DEHP augmente donc lorsqu'il est dissous, mais aucun témoin n'a fait l'objet d'études avec seulement du DMSO.

5.1.2 LETALITE AIGUE

Maramorosch (1952) a été l'un des premiers à faire état de la toxicité aiguë des esters phtaliques pour les organismes aquatiques; en effet, il a constaté que des feuilles d'acétate de cellulose plastifiées avec du DEP tuaient des cyprins dorés en très peu de temps. Par la

suite, six esters phtaliques ont fait l'objet d'essais avec des organismes aquatiques - soit le DnBP, le DEHP, le DMP, le DEP, le DOP et le DnPP. Les données les plus nombreuses qui portent sur le plus grand nombre d'espèces sont celles qui concernent le DnBP. Les 23 points (Tableau 5-1 et Fig. 5-1) se réfèrent à quatre espèces de poisson, trois arthropodes et un protozoaire. En général, ces points sont distribués à l'intérieur d'une même bande d'effets assez large comprise dans une plage de concentrations d'environ 1 et 10 mg/L à 96 h. La pente de la courbe représentant la concentration toxique en fonction du temps diminue avec l'inverse du carré du temps. L'unique seuil se trouve à la concentration de 0.5 mg/L de DnBP pour la truite arc-en-ciel (Hrudey et coll. 1976). En général, les données pour le DMP, le DEP et le DnPP semblent concorder avec celles obtenues pour le DnBP.

5.1.3 LETALITE CHRONIQUE

Les expériences faisant état de morts survenues après une exposition de longue durée à des esters phtaliques sont rares et difficiles à interpréter. Des résultats pour de DnBP indiquant une CL50 de 1500 h (9 semaines) de 0.21 mg/L pour le gammare (*Gammarus fasciatus*) (comm. pers. de McKim à Johnson et coll. 1977) et de 400 h de 0.1 mg/L pour la crevette (*Palaemonetes pugio*) (Laughlin et coll. 1978) révèlent qu'il n'y a pas de seuil, comme c'est le cas pour les concentrations létales aiguës. La CL50 de 190 h du DMP pour les larves de *Palaemonetes pugio* était de 100 mg/L (Laughlin et coll. 1978), soit dix fois plus que celle de 96 mentionnée par Parker et Menzel (1974) (Fig. 5-1). Mehrle et Mayer (1976) ont noté un taux de mortalité de 23% chez les jeunes truites arc-en-ciel après 24 jours (775 h) à une concentration de 0.054 mg/L de DEHP. Ce taux est 1000 fois plus faible que ne l'aurait prévu les essais de toxicité aiguë effectués avec de plus grosses truites.

Les conclusions générales qu'on peut tirer de ces résultats et de ceux obtenus avec les mammifères (voir Peakall 1975) indiquent que les esters phtaliques ne peuvent être considérés comme particulièrement létaux. Dans l'eau, ces produits sont sûrement létaux à des concentrations comprises dans la plage variant des milligrammes aux centigrammes par litre. La toxicité aiguë par voie alimentaire et la dose létale ne semblent pas avoir fait l'objet d'étude chez les invertébrés inférieurs.

5.1.4 EFFETS PRELETAUX

Plusieurs effets des esters phtaliques se manifestent à des concentrations qui peuvent être considérées comme provoquant une létalité aiguë. Ces effets ne sont pas vraiment sublétaux mais constituent probablement des manifestations de toxicité précédant la mort proprement

Tableau 5-1. Létalité aiguë des esters phtaliques chez les poissons et les invertébrés.

| Symbole (voir Fig. 5-1) | Espèces | Esters phtaliques | Commentaires | Références |
|----------------------------|--|-------------------|---|--|
| X | Truite arc-en-ciel (<i>Salmo gairdneri</i>) | DOP | 48 heures sans mortalité | Silvo 1974 |
| ▲ △ | Truite arc-en-ciel (<i>Salmo gairdneri</i>) | DEHP | Séries concentrations-temps Valeurs calculées de la CL50 de 96 h | Hrudey et coll. 1976 |
| ● ○ | Truite arc-en-ciel (<i>Salmo gairdneri</i>) | DnBP | Séries concentrations-temps Valeurs calculées de la CL50 de 96 h | " " |
| A | Truite Arc-en-ciel (<i>Salmo gairdneri</i>) | DnBP | CL50 de 96 h | Mayer et coll. 1972 Mayer et Sanders 1973 |
| B | Barbue de rivière (<i>Ictalurus punctatus</i>) | DnBP | CL50 de 24, 48, 96 h | " " |
| C | Crapet arlequin (<i>Lepomis macrochirus</i>) | DnBP | CL50 de 24, 48, 96 h | " " |
| D | Tête-de-boule (<i>Pimephales promelas</i>) | DnBP | CL50 de 48, 96 h | " " |
| E | Gammaré (<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>) | DnBP | CL50 de 96 h | Mayer et Sanders 1973 |
| F | Crevette (<i>Palaeomonetes pugio</i>) | DnBP | CL50 de 96 h | Parker et Menzel 1974 |
| G | Crevette (<i>Palaeomonetes pugio</i>) | DnBP | CL50 d'environ 24 h; larves | Laughlin et coll. 1978 |
| H | Crevette (<i>Artemia salina</i>) | DnBP | CL50 d'environ 24 h; larves | Sugawara 1974a |
| I | Dinoflagellé (<i>Gymnodinium breve</i>) | DnBP | TLM96 | Wilson et coll. 1978 |
| K | Crevette (<i>Palaeomonetes pugio</i>) | DMP | CL50 de 96 h | Parker et Menzel 1974 |
| L | Dinoflagellé (<i>Gymnodinium breve</i>) | DMP | | Wilson et coll. 1978 |
| M | Crevette (<i>Artemia salina</i>) | DEP | CL50 d'environ 24 h; larves | Sugawara 1974a |
| N | Dinoflagellé (<i>Gymnodinium breve</i>) | DEP | | Wilson et coll. 1978 |
| P | Dinoflagellé (<i>Gymnodinium breve</i>) | DnPP | | " " |

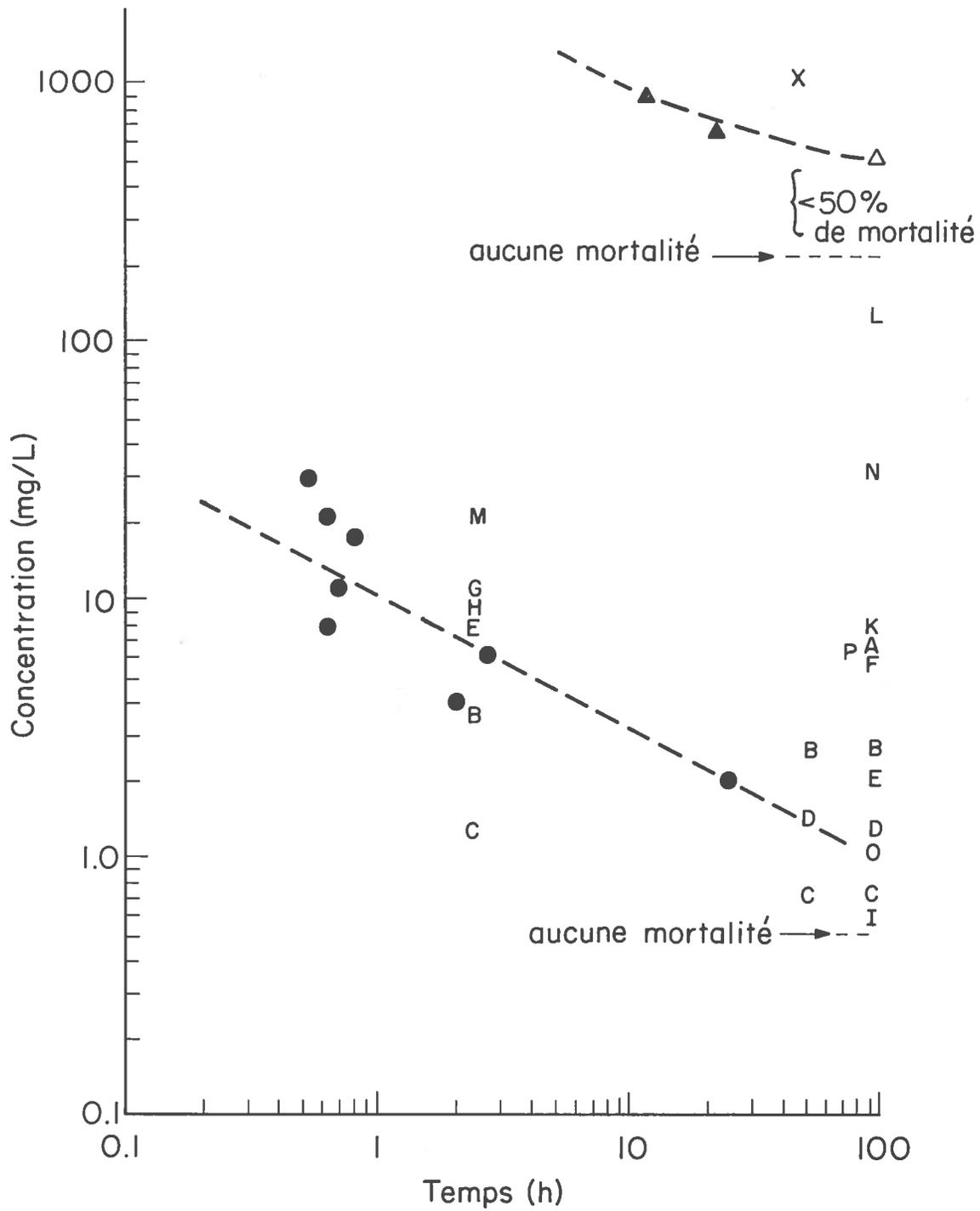


Fig. 5-1. Létalité aiguë des esters phtaliques chez les poissons et les invertébrés (pour plus de détails, voir le Tableau 5-1).

dite et qui, dès lors, sont considérées comme pré-létales. L'addition de DOP, du DEHP ou de DiBP à un sol non incubé au préalable avec des esters phtaliques, en quantité suffisante pour obtenir une concentration de 5% (v/pds), inhibe la respiration du sol. Cependant, lorsqu'il y a incubation préalable, même avec une quantité très élevée d'esters phtaliques, il n'y a pas inhibition de la respiration (Mathur 1974b).

Lors d'une étude plus directe, Mutz et Jones (1977) ont introduit du DEHP, ou un mélange d'acide phtalique et de 2-éthylhexanol, au rythme de 1 ou 100 mg/L par un système à circulation intermittente dans un micromilieu hydrosol et ont cherché à déterminer si ces produits influent sur les activités microbiennes vitales suivantes du sol: la respiration (en utilisant du ^{14}C -glucose comme substrat), la protéolyse et l'amylolyse, l'ammonisation, la nitrification et la réduction du SO_4 . Les xénobiotiques utilisés lors de cet essai n'ont causé aucune variation de population dans les différents groupes physiologiques de micro-organismes, ni dans l'ensemble des activités étudiées.

Sugawara (1974a, b) a montré que le DnBP réduit de façon significative le nombre des larves chez la crevette (*Artemia salina*) qui éclosent après 24 heures. A 10 mg/L de DnBP, la réduction atteignait 20%. Une concentration de 50 mg/L de DEP était nécessaire pour obtenir le même résultat; à cette concentration, le DnBP réduit l'éclosion de 40% alors que le DMP reste sans effet. Nous ne savons pas si ce sont les oeufs qui n'éclosaient pas ou si les larves mouraient après l'éclosion. L'ester phtalique utilisé durant l'incubation était présent en quantité suffisante ou pendant une période assez longue pour tuer un nombre considérable de jeunes larves.

Pfudener et Francis (1975) ont signalé qu'il y avait diminution du rythme cardiaque chez des cyprins dorés exposés aux esters phtaliques. L'ester le plus puissant (le DnBP) réduit le rythme cardiaque de sa valeur normale de 130 battements/mn, à 0.5 mg/L, jusqu'à seulement 48 battements/mn à 12 mg/L. Pour obtenir le même résultat, il faut 200 mg/L de BBP, tandis que la même concentration de DEHP ne réduit le rythme cardiaque qu'à 87 battements/mn. Ces résultats correspondent à la marge de différence prévue aux concentrations létales aiguës (voir Fig. 5-1). Le fait que l'atropine est un antagoniste indique que le système nerveux est la première cible des esters phtaliques (Pfudener et Francis 1975). Cette constatation concorde avec les données d'expériences au cours desquelles de jeunes poissons rerio (*Brachydemia rerio*) sont morts de tétanos (Mayer et coll. 1972; Mayer et Sanders 1973) et le taux de potassium sérique avait diminué chez le saumon coho (*Oncorhynchus kisutch*) (Mayer et coll. 1972). On croit cependant, que le tétanos chez le rerio était dû à des modifications du métabolisme du calcium (Mayer et Sanders 1973).

On a montré qu'il y avait ralentissement de la croissance chez les micro-organismes *Pseudomonas aeruginosa* (Perez et coll. 1976), *Gymnodinium breve* (Wilson et coll. 1978), *P. putida*, *Scenedesmus quadricauda* et *Entosiphon sulcatum* (Bringmann et Kuhn 1980). Dans tous les cas, la croissance ralentissait à des concentrations passablement élevées, à peu près égales à celles qui provoquaient une létalité aiguë chez de nombreux organismes (Fig. 5-1). Les pseudomonadeae étaient plus résistantes (*P. aeruginosa* n'est affectée qu'à une concentration de l'ordre de centigrammes par kilogramme) que l'algue verte *S. quadricauda*, ou que le protozoaire *E. sulcatum*, chez lesquels la croissance ralentissait à des concentrations de 10 à 20 mg/L de DEHP.

La présence de phtalates dans les aliments affecte la survie du rerio (alevins) (Mayer et coll. 1972; Mayer et Sanders 1973). Nous ne savons pas si les réductions de 38 et 70% des taux de survie, causées par l'ingestion de 50 et 100 mg/kg de DEHP, s'expliquent par l'ingestion d'esters phtaliques par les jeunes ou par leurs parents. Le nombre de pontes par adulte semblait augmenter parallèlement à la quantité de DEHP contenue dans les aliments, mais, en fait, le nombre d'oeufs diminuait pour chaque ponte, de sorte que le taux de reproduction demeurait constant quelle que soit la concentration. Cette variation du nombre de pontes et d'oeufs par ponte se situe probablement dans la marge normale chez cette espèce et la relation qui semble exister entre ces paramètres et la concentration de DEHP n'est qu'une coïncidence.

5.2 EFFETS SUBLETAUX

On dispose de très peu de données sur les effets sublétaux des esters phtaliques dans le milieu aquatique. Mayer et Sanders (1973) et Sanders et coll. (1973) ont observé une diminution du taux de reproduction par le DEHP chez la daphnie (*Daphnia magna*). Des concentrations de 3, 10 et 30 µg/L de DEHP réduisent la ponte sur une période de 3 semaines dans des proportions de 60, 70 et 80%, respectivement. Cependant, il faut prendre ces résultats pour ce qu'ils valent, car il y a peu de détails expérimentaux permettant de juger de la validité de l'expérience. Il semble que les objectifs de qualité de l'environnement aquatique en ce qui a trait aux esters phtaliques et en particulier au DEHP se fondent pour une bonne part sur ces données (EPA 1976; CMI 1977).

Des études plus récentes ont montré que chez l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*) adulte, chez les jeunes truites arc-en-ciel et chez les jeunes tête-de-boule, la croissance n'est pas affectée par de faibles concentrations de DEHP, même après une exposition de 150 jours (Mayer et coll. 1977). Cependant, on a observé des changements biochimiques dans la matrice des vertébrés. La teneur en collagène a baissé de 15% à des concentrations de DEHP aussi faibles que 3.7 µg/L.

On a également constaté qu'il y avait en même temps augmentation du taux d'hydroxyproline, laissant supposer que le collagène n'avait pas incorporé cette substance ou que le catabolisme du collagène était plus rapide que son anabolisme.

Chez la morue (*Gadus morhua*), la synthèse des hormones stéroïdes comme la testostérone et la 11-cétotestostérone est affectée par des concentrations de DEHP aussi faibles que 1 mg/L (Freeman et Sangalang 1980).

ANNEXE I ABREVIATIONS ET NOMS DE CERTAINS ESTERS PHTALIQUES

| | |
|----------------------------|--|
| DMP | phtalate de diméthyle |
| DEP | phtalate de diéthyle |
| D _n PP | phtalate de di- <i>n</i> -propyle |
| DiPP | phtalate de di- <i>iso</i> -propyle |
| D _n BP (DBP)* | phtalate de di- <i>n</i> -butyle |
| DiBP | phtalate de di- <i>iso</i> -butyle |
| DAMP | phtalate de diamyle |
| D _n HP | phtalate de di- <i>n</i> -hexyle |
| DCHP | phtalate de dicyclohexyle |
| D _n HP | phtalate de di- <i>n</i> -heptyle |
| D _n HiP | isophtalate de di- <i>n</i> -heptyle |
| D _n HtP | téréphtalate de di- <i>n</i> -heptyle |
| D _n OP | phtalate de di- <i>n</i> -octyle |
| DiOP | phtalate de di- <i>iso</i> -octyle |
| DEHP (DPO)* | phtalate de di(2-éthylhexyle) phtalate [phtalate de dioctyle] |
| D _n NP | phtalate de di- <i>n</i> -nonyle |
| D _n DP | phtalate de di- <i>n</i> -décyle |
| BBP* | phtalate de butyle et de benzyle |
| <i>n</i> B _n DP | phtalate de <i>n</i> -butyle et de <i>n</i> -décyle |
| DBP | phtalate de dibenzyle |
| BDP | phtalate de benzyle et de décyle |
| DH _n NDP | phtalate de diheptyle et de <i>n</i> -nonylundécyle |

* Lorsque c'était possible nous avons indiqué l'isomère structural de l'alcool, ce que plusieurs références ne font pas; ce fait est mentionné dans le texte.

REFERENCES

- Albro, P.W. 1975. The metabolism of 2-ethylhexanol in rats. *Xenobiotica* 10: 625-636.
- Amundson, S.C. 1978. Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate, mono-(2-ethylhexyl)phthalate and phthalic acid by high pressure liquid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 16: 170-173.
- Anderson, K.S. and Lam, J. 1979. Simple and direct method for quantitative gas chromatographic determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in edible oils. *J. Chromatogr.* 169: 101-106.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 1967. Standard methods of test for loss of plasticizer from plastics. Designation: D 1203-67. Annual Book of ASTM Standards. pp. 410-442.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 1978. Annual Book of ASTM Standards. Part 31. Water.
- Baker, R.W.R. 1978. Gel filtration of phthalate esters. *J. Chromatogr.* 154: 3-11.
- Belisle, A.A., Reichel, W.L. and Spann, J.W. 1975. Analysis of tissues of Mallard ducks fed two phthalate esters. *Bull. Environ. Cont. Tox.* 13: 129-132.
- Berk, S.H., Ebert, H. and Teitell, L. 1957. Utilization of plasticizers and related organic compounds by fungi. *Indust. Eng. Chem.* 49: 1115-1124.
- Bloom, P.J. 1972. Application des chromatographies sur couche mince et gaz-liquide a l'analyse qualitative et quantitative des esters de l'acide phthalique. *J. Chromatogr.* 72: 35-49.
- Boddington, M.J., Mackenzie, B.A. and De Freitas, A.S.W. 1979. A respirometer to measure the uptake efficiency of waterborne contaminants in fish. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 3: 383-393.
- Boehm, P.D. and Quinn, J.G. 1973. Solubilization of hydrocarbons by the dissolved organic matter of sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 2459-2477.

- Booth, G.H. and Robb, J.A. 1968. Bacterial degradation of plasticized PVC-effect on some physical properties. J. Appl. Chem. 18: 194-197.
- Bove, J.L., Dulven, P., Kukreja, V.P. 1978. Airborne dibutyl- and di-(2-ethylhexyl)phthalate at three New York City air sampling stations. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 5: 189-194.
- Bringmann, G. and Kühn, R. 1980. Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae and protozoa in the cell multiplication inhibition test. Water Res. 14: 231-241.
- Brownlee, B. and Strachan, W.M.J. 1977. Distribution of some organic compounds in the receiving waters of a Kraft pulp and paper mill. J. Fish. Res. Board Can. 34: 830-837.
- Buelow, R.W., Carswell, K.J. and Symons, J.M. 1973. An improved method for determining organics by activated carbon adsorption and solvent extract. J. Amer. Water Wks. Assoc. 65: 195-199.
- Canada Gazette. 1979. Department of the Environment and Department of National Health and Welfare. Environmental Contaminants Act. Priority Chemicals - 1979. December 1979. pp. 7369-7370.
- Carmignani, G.M. and Bennett, J. 1976. Filter media for the removal of phthalate esters in water of closed aquaculture systems. Aquaculture 8: 291-294.
- Chambers, C.W., Tabak, H.H. and Kabler, P.W. 1963. Degradation of aromatic compounds by phenol-adapted bacteria. J. Water Pollut. Cont. Fed. 35: 1517-1528.
- Chapman, G.A. 1978. Toxicities of cadmium, copper and zinc to four juvenile stages of chinook salmon and steelhead. Trans. Am. Fish Soc. 107: 841-847.
- Clement Associates Incorporated. 1977. Initial report of the TSCA Interagency Testing Committee to the Administrator, Environmental Protection Agency. U.S. Dept. of Commerce. National Technical Information Service. PB-275 367. 55 pp.

- Corcoran, E.F. 1973. Gas-chromatographic detection of phthalic acid esters. *Env. Health. Persp.* 3: 13-15.
- Dagley, S. 1975. A biochemical approach to some problems of environmental pollution. *Essays Biochem.* 11: 81-138.
- Daniel, J.W. 1979. Toxicity and metabolism of phthalate esters. *Toxicol. Ann.* 3: 257-268.
- Darby, J.R. and Sears, J.K. 1969. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 10. Interscience. pp. 228-306.
- DeCoste, J.B. 1968. Soil burial resistance of vinyl chloride plastics. *Indust. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 7: 238-247.
- Deinzer, M., Melton, R. and Mitchell, D. 1975. Trace organic contaminants in drinking water, their concentration by reverse osmosis. *Water Res.* 9: 799-805.
- Denney, D.W., Karasek, F.W. and Bowers, W.D. 1978. Detection and identification of contaminants from foil-lined screw-cap sample vials. *J. Chromatogr.* 151: 75-80.
- Dudman, W.F. and Whittle, C.P. 1976. Interference by phthalic esters in the gas-chromatographic analysis of sugars. *Carbohydr. Res.* 46: 267-272.
- Dunlap, W.J., Shew, D.C., Scalf, M.R., Cosby, R.L. and Robertson, J.M. 1976. Isolation and identification of organic contaminants in ground water. *In* Identification and analysis of organic pollutants in water. *Edited by* L.H. Keith. Ann Arbor Science. pp. 453-477.
- Eggins, H.O.W., Mills, J., Holt, A. and Scott, G. 1971. Bio-deterioration and biodegradation of synthetic polymers. *In* Microbial aspects of pollution. *Edited by* G. Sykes and F.A. Skinner. Acad. Press London, U.K. pp. 267-278.
- Englehardt, G., Wallnöfer, P.R. and Hutzinger, O. 1975. The microbial metabolism of di-*n*-butylphthalate and related dialkyl phthalates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13: 342-347.

- Englehardt, G., Wallnöfer, P.R., Rast, H.G. and Fiedler, F. 1976. Metabolism of *o*-phthalic acid by different Gram-negative and Gram-positive soil bacteria. Arch. Microbiol. 109: 109-114.
- Englehardt, G., Tillmanns, G., Wallnöfer, P.R. and Hutzinger, O. 1977. Biodegradation of di-*iso*-butyl phthalate and related dialkyl phthalates by *Penicillium lilacinum*. Chemosphere No. 6: 347-354.
- Englehardt, G. and Wallnöfer, P.R. 1978. Metabolism of di- and mono-*n*-butyl phthalate by soil bacteria. Appl. and Environ. Microbiol. 35: 243-246.
- EPA. 1976. Quality criteria for water. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 256 pp.
- EPA. 1978. Phthalate esters: ambient water quality criteria. United States Environmental Protection Agency, Washington, U.S. NTIS. PB-296-804. D.C. 83 pp.
- Ewing, B.B., Chian, E.S.K., Cook, J.C., Evans, C.A. and Hopke, P.K. 1977. Monitoring to detect previously unrecognized pollutants in surface waters - Appendix. Organic analysis data. U.S. NTIS. PB-273-350. 304 pp.
- Ezdakov, V.I., Yabochkina, L.D. and Uramanova, N.A. 1968. Adsorption of dinonylphthalate from a hydrocarbon by natural adsorbents. Colloid. J. USSR 30: 383-385.
- Fish, T.D. and Johnson, B.T. 1977. Various chemical and physical factors which influence the biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in hydrosol. Trans. Mo. Acad. Sci. 10-11: 296.
- Fishbein, L. and Albro, P.W. 1972. Chromatographic and biological aspects of the phthalate esters. J. Chromatogr. 70: 365-412.
- Fredericksen, P. and Nilson, B.P. 1977. Plasticizers in extraction solvents. Medd. Nor. Farm. Selsk. 39: 7-11. Chem. Abst. 87: 58501.
- Freeman, H.C. and Sangalang, G. Environment Canada. 1980. Personal communication to R.C. Pierce.
- Gallegos, E.J. 1976. Analysis of organic mixtures using metastable transition spectra. Anal. Chem. 48: 1348-1351

- Garrison, A.W. 1977. Analysis of organic compounds in water to support health effect studies. *Ann. N.Y. Academy Sci.* 298: 2-19.
- Giam, C.S. 1976. Trace analysis of phthalates and chlorinated hydrocarbons in marine samples. *In Strategies for Marine Pollution Monitoring. Edited by E.D. Goldberg.* John Wiley and Sons. pp. 61-75.
- Giam, C.S., Chan, H.S. and Neff, G.S. 1975. Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples. *Anal. Chem.* 47: 2225-2229.
- Giam, C.S., Chan, H.S., Hammargren, T.F., Neff, G.S. and Stalling, D.L. 1976. Confirmation of phthalate esters from environmental samples by derivitization. *Anal. Chem.* 48: 78-80.
- Giam, C.S., Atlas, E., Chan, H. and Neff, G. 1977. Estimation of fluxes of organic pollutants to the marine environment. Phthalate ester concentration and fluxes. *Rev. Int. Oceanogr. Med. Tome XLVII:* 79-84.
- Giam, C.S., Chan, H.S. and Neff, G.S. 1978a. Phthalate ester plasticizers, DDT, DDE and polychlorinated biphenyls in biota from the Gulf of Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 9: 249-251.
- Giam, C.S., Chan, H.S., Neff, G.S. and Atlas, E.L. 1978b. Phthalate ester plasticizers. A new class of marine pollutant. *Science* 199: 419-421.
- Glass, G.E., Strachan, W.M.I., Willford, W.A., Armstrong, F.A.I., Kaiser, K.L.E. and Lutz, A. 1977. Organic Contaminants - Lake Huron. U.S. Environmental Protection Agency, Tech. Rep. No. PB-277-149. 20 pp.
- Gough, K.M. and Gesser, H.D. 1975. The extraction and recovery of phthalate esters from water using porous polyurethane foam. *J. Chromatogr.* 115: 383-390.
- Graham, P.R. 1973. Phthalate ester plasticizers - why and how they are used. *Environ. Health Persp.* 3: 3-12.
- Graham, P.R. 1975. Environmental aspects of plasticizers. *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap.* 21: 275-279.
- Grasselli, J.G. (Editor). 1973. Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds. 2nd Edition CRC Press, Cleveland, Ohio.

- Gross, D. and Strauss, K. 1977. HPLC analytical method for separating plasticizers. *Kunststoffe* 24: 426-428.
- Harada, T. and Koiwa, S. 1977. Utilization of phthalic acid and iso- and tere-phthalic acids by soil bacteria. *J. Ferment. Technol.* 55: 97-102.
- Hartung, R. 1974. An evaluation of toxicological and environmental issues associated with phthalic acid esters. A research report prepared for the Manufacturing Chemists Association, Washington, D.C. May 28. 7 pp.
- Hartung, R. 1976. Toxicological and environmental issues associated with phthalic acid esters. A report prepared for the Manufacturing Chemists Association, Washington, D.C. Dec. 13. 7 pp.
- Hattori, Y., Kuge, Y. and Nakagawa, S. 1975. Microbial decomposition of phthalate esters in environmental water. *Mizu Shori Gijutsu* 16: 951-954. *Chem. Abst.* 85: 83043v.
- Hazeu, I.W. 1967. Results of the first inter-laboratory experiment on biodeterioration of plastics. *Int. Biodeterior. Bull.* 3: 15-19.
- Hellman, M.Y. 1978. Analysis of phthalate plasticizers for PVC by liquid chromatography. *J. Liquid Chromatogr.* 1: 491-505.
- Hendrickson, J.B., Cram, D.J. and Hammond, G.S. 1970. *Organic Chemistry*. 3rd edition. McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1279 pp.
- Hites, R.A. 1973. Phthalates in the Charles and the Merrimack Rivers. *Env. Health Persp.* 3: 17-21.
- Hitz, H.R. and Zinkarnagel, R. 1967. Test tube method for evaluation of biodegradation of plasticized PVC by *Pseudomonas aeruginosa* NCTC 8060. *Intern. Biodeterior. Bull.* 3: 21-23.
- Hrudey, S.E., Sergy, G.A. and Thackeray, T. 1976. Toxicity of oil sands plant wastewaters and associated organic contaminants. *Proc. Can. Symp. Water Pollut. Res.* 11: 34-45.

- Hugos, H.J. 1972. A review of dialkyl phthalates and related compounds. FDA By-lines 3: 127-167.
- IJC. 1977. New and revised Great Lakes water quality objectives. VII. International Joint Commission. Windsor, Ont. 155 pp.
- Ikeda, G.J., Sapienza, P.P., Couvillion, J.L., Farker, T.M., Smith, C.P., Inskeep, P.B., Marks, E.M., Cerra, F.E. and Van Loon, E.J. 1978. Distribution and excretion of two phthalate esters in rats, dogs and miniature pigs. Fed. Cosmet. Toxicol. 16: 409-413.
- Ishii, D., Hibi, K., Asai, K. and Jonokuchi, T. 1978. Studies of micro high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr. 151: 147-154.
- Ishikawa, K., Sato, N., Takatsuki, K. and Sakai, K. 1977. Gas chromatographic determination of dibutyl phthalate and diethylphthalate in water as their nitro derivatives. Eisei Kagaku 23: 175-179.
- Johnson, B.T. and Lulves, W. 1975. Biodegradation of di-*n*-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl)phthalate in freshwater hydrosol. J. Fish. Res. Board Can. 32: 333-339.
- Johnson, B.T., Stalling, D.L., Hogan, J.W. and Schoettger, R.A. 1977. Dynamics of phthalic acid esters in aquatic organisms. Adv. Environ. Sci. Technol. 8: 283-300.
- Jorque, M. 1973. PCBs, phthalates and other organic compounds in groundwater. Ph.D. Thesis, Univ. Oklahoma, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan. 110 pp.
- Junk, G.A., Richard, J.J., Grieser, M.D., Witiak, D., Witiak, J.L., Arguello, R.V., Svek, H.J., Fritz, J.S. and Calder, G.V. 1974. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. J. Chromatogr. 99: 745-762.
- Kaiser, K.L.E. 1977. Organic contaminant residues in fishes from Nipigon Bay, Lake Superior. J. Fish. Res. Board Can. 34: 850-855.
- Kataeva, S.E. 1977. Determination of dioctylphthalate, dialkylphthalate-68 and dialkylphthalate-789 in water by gas-liquid chromatography. Metody Anal. Kontrol'ya Proizvad. Khim. Prom-sti 6: 5-7. Chem. Abst. 88: 7837.

- Keyser, P., Pujar, B.G., Eaton, R.W. and Ribbons, D.W. 1976. Biodegradation of the phthalates and their esters by bacteria. *Environ. Health Persp.* 18: 159-166.
- Kinkead, J.D. and Chatterjee, R.M. 1974. A limnological survey of nearshore waters of Lake Superior. *Proc. 17th Conf. Great Lakes Res., Internat. Assoc. Great Lakes Res.* pp. 549-573.
- Klausmeier, R.E. 1966. The effect of extraneous nutrients on the biodeterioration of plastics. *In Soc. Chem. Ind. London Monogr.* 23. London, U.K. pp. 232-243.
- Klausmeier, R.E. 1972. Results of the second interlaboratory experiment on biodeterioration of plastics. *Intern. Biodeterior. Bull.* 8: 3-7.
- Klausmeier, R.E. and Jones, W.A. 1960. Microbial degradation of plasticizers. *In Developments in Industrial Microbiology 2: Soc. Indust. Microb. Symp. Edited by S. Rich.* Plenum Press, New York. pp. 47-53.
- Klopman, G. and Calderazzo, F. 1967. Synthesis and reactivity of chromium tricarbonyl complexes of substituted benzoic esters. *Inorgan. Chem.* 6: 977-981.
- Kurane, R., Suzuki, T., Takahara, Y. and Komagata, K. 1977a. Identification of phthalate ester-assimilating bacteria. *Agric. Biol. Chem.* 41: 1031-1038.
- Kurane, R., Suzuki, T. and Takahara, Y. 1977b. Isolation of microorganisms growing on phthalate esters and degradation of phthalate esters by *Pseudomonas acidovorans*. *Agric. Biol. Chem.* 41: 2119-2123.
- Kurane, R., Suzuki, T. and Takahara, Y. 1978. Removal of phthalate esters in soil column inoculated with microorganisms. *Agric. Biol. Chem.* 42: 1469-1478.
- Lake, B.G., Phillips, J.C., Linnell, J.C. and Gangolli, S.D. 1977. The *in vitro* hydrolysis of some phthalate diesters by hepatic and intestinal preparations from various species. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 39: 239-248.

- Laughlin, R.B., Jr., Neff, J.M., Hrung, Y.C., Goodwin, T.C. and Giam, C.S. 1978. The effects of three phthalate esters on the larval development of the grass shrimp *Palaemonetes pugio* (Holthuis). *Water Air Soil Pollut.* 9: 323-339.
- Leah, T.D. 1977. Environmental contaminants inventory study No. 4. The production, use and distribution of phthalic acid esters in Canada. Inland Waters Directorate. Rep. Ser. 47. *Fish. Environ. Can.* 67 pp.
- Leah, T.D. 1979. Environment Canada. Personal communication to R.C. Pierce.
- Lunde, G., Gether, J., Gjøs, N. and Lande, M.B.S. 1977. Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmospheric Environ.* 11: 1007-1014.
- Maramorosch, K. 1952. Toxicity of cellulose acetate sheets to plants and fish. *Science* 115: 236.
- Mashkova, V.V., Grishko, N.I., Komarova, R.P., Shtekker, D.A. and Levina, L.E. 1969. Phthalate plasticizers based on products of oxidation of technical xylene. *Sov. Plast.* 2: 34-35.
- Mathur, S.P. 1974a. Phthalate esters in the environment: pollutants or natural products? *J. Environ. Qual.* 3: 189-197.
- Mathur, S.P. 1974b. Respirometric evidence of the utilization in soil of di-octyl- and di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizers. *J. Environ. Qual.* 3: 207-209.
- Mathur, S.P. and Rouatt, J.W. 1975. Utilization of the pollutant di-(2-ethylhexyl)phthalate by a bacterium. *J. Environ. Qual.* 4: 273-275.
- Matsuda, K. and Schnitzer, M. 1971. Reactions between fulvic acid, a soil humic material, and dialkyl phthalates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6: 200-204.
- Mayer, F.L. 1976. Residue dynamics of di-(2-ethylhexyl)phthalate in fathead minnows (*Pimephales promelas*). *J. Fish. Res. Board Can.* 33: 2610-2613.
- Mayer, F.L., Mehrle, P.M. and Schoettger, R.A. 1977. Collagen metabolism in fish exposed to organic chemicals. In *Recent Advances in Fish Toxicology: A Symposium. Edited by R.A. Tubb.* EPA Ecological Research Series. EPA-600/3-77-085. U.S. Environ. Prot. Agency, Corvallis, Oregon. pp. 31-54.

- Mayer, F.L. and Sanders, H.O. 1973. Toxicology of phthalic acid esters in aquatic organisms. Environ. Health Persp. 3: 153-157.
- Mayer, F.L., Stalling, D.L. and Johnson, J.L. 1972. Phthalate esters as environmental contaminants. Nature 238: 411-413.
- McBain, J.W. and Hoffman, O.A. 1949. Lamellar and other micelles and solubilization by soaps and detergents. J. Phys. Colloid Chem. 53: 39-55.
- McLafferty, F.W. and Gohike, R.S. 1959. Mass spectrometric analysis: aromatic acids and esters. Anal. Chem. 31: 2076-2082.
- Mehrle, P.M. and Mayer, F.L. 1976. Di-(2-ethylhexyl)phthalate: residue dynamics and biological effects in rainbow trout and fathead minnows. Trace Sub. Environ. Health 10: 519-524.
- Melancon, M.J. 1979. Metabolism of phthalate esters in aquatic species. Amer. Chem. Soc. 99: 77-93.
- Melancon, M.J. and Lech, J.J. 1976. Distribution and biliary excretion products of di-(2-ethylhexyl)phthalate in rainbow trout. Drug Metab. Disp. 4: 112-118.
- Mestres, R. and Chevallier, C. 1977. Method of research and determination of PCB and phthalate pesticide residues in water. Ann. Fals. Exp. Chim, 70: 101-111.
- Mestres, R., Chevallier, C., Espinoza, C. and Cornet, R. 1977. Application of coupled gas chromatography-mass spectrometry in methods for the study and determination of pesticide residues and organic micropollutants in environmental and food materials. Ann. Fals. Exp. Chim. 70: 177-188.
- Metcalfe, R.L., Booth, G.M., Schuth, C.K., Hansen, D.J. and Lu, P.Y. 1973. Uptake and fate of di-(2-ethylhexyl)phthalate in aquatic organisms and in a model ecosystem. Environ. Health Persp. 3: 27-34.
- Michigan Department of Natural Resources 1974. Studies of water, sediments and biota in Lake St. Clair.

- Michigan Department of Natural Resources. 1978. STORET retrieval.
- Mieure, J.P. and Dietrich, M.W. 1973. Determination of trace organics in air and water. *J. Chromatogr. Sci.* 11: 559-570.
- Mieure, J.P., Nappes, G.W., Tucker, E.S. and Dietrich, M.W. 1976. Separation of trace organic compounds from water. *In Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Edited by L.H. Keith. Ann Arbor Sci.* pp. 113-133.
- Milgrom, J. 1973. Identifying the nuisance plastics. *New Sci.* 57: 184-186.
- Milkov, L.E., Aldyreva, M.V., Popova, T.B., Lopukhova, K.H., Makarenko, Y.L., Malyar, L.M. and Shakhova, T.K. 1973. Health status of workers exposed to phthalate plasticizers in the manufacture of artificial leather and films based on PVC resins. *Environ. Health Persp.* 3: 175-178.
- Monsanto Industrial Chemicals Co. 1978. Plasticizers "Blue Book". Monsanto Company, St. Louis, Missouri. pp. 1-5.
- Mori, S. 1976. Identification and determination of phthalate esters in river water by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 129: 53-60.
- Morita, M., Nakamura, H. and Mimura, S. 1974. Phthalic acid esters in water. *Water Res.* 8: 781-788.
- Morris, R.J. 1970. Phthalic acid in deep sea jellyfish, *Atolla*. *Nature* 227: 1264.
- Mutz, R.C. and Jones, J.R. 1977. The effects of phthalate esters on geochemical cycles in freshwater hydrosol. *Trans. Mo. Acad. Sci.* 10-11: 296.
- Neely, D.G., Branson, D.R. and Blau, G.E. 1974. The use of the partition coefficient to measure the bioconcentration potential of organic chemicals in fish. *Environ. Sci. Technol.* 8: 1113-1115.

- Ogner, G. and Schnitzer, M. 1970. Humic substances - fulvic acid - dialkyl phthalate complexes and their role in pollution. *Science* 170: 317-318.
- Otsuki, A. 1977. Reversed-phase adsorption of phthalate esters from aqueous solutions and their gradient elution using a high-performance liquid chromatograph. *J. Chromatogr.* 133: 402-407.
- Paciorek, K.L., Kratzer, R.H., Kaufman, J., Nakahara, J. and Hartstein, A.M. 1974. Oxidative thermal decomposition of polyvinyl chloride compositions. *J. Appl. Polym. Sci.* 18: 3723-3729.
- Pankhurst, E.S. and Davies, M.J. 1968. Investigations into the effects of microorganisms on PVC pressure-sensitive adhesive tape and its constituents. *In* *Bio-deterioration of Materials*. Edited by A.H. Walters and J.J. Elphick. Elsevier. London, U.K. pp. 302-316.
- Parker, P.L. and Menzel, D. (Editors). 1974. Effects of pollutants on marine organisms. *Nat. Sci. Found. - Int. Decade Ocean Explor. Workshop*, Sidney, B.C. Aug. 11-14. 46 pp.
- Patterson, R.M., Bornstein, M.I. and Garshick, E. 1976. Assessment of dimethylterephthalate as a potential air pollution problem. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park. N.C. 21 p.
- Peakall, D.B. 1975. Phthalate esters: occurrence and biological effects. *Residue Rev.* 54: 1-41.
- Penn, W.S. 1971. PVC technology. Third edition. Applied Science Publications Ltd., London. 545 pp.
- Perez, J.D., Downs, J.E. and Brown, P.J. 1976. The effects of dimethylphthalate on the growth of *Pseudomonas aeruginosa*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16: 486-490.
- Pfudener, P. and Francis, A.A. 1975. Phthalate esters: Heart rate depressors in the goldfish. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13: 275-279.
- Pfudener, P., Janzen, S. and Rainey, W.T. 1975. The identification of phthalic acid esters in the tissues of cyprinodont fish and their activity as heart rate depressors. *Environ. Res.* 9: 215-223.

- Poole, C.F. and Wibberley, D.G. 1977. Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in human placenta. *J. Chromatogr.* 132: 511-518.
- Quakenbos, H.M. 1953. Plasticizers in vinyl chloride resins. Migration of plasticizer. *Ind. Eng. Chem.* 46: 1335-1344.
- Rao, G.V. and Venkatasubramanian, N. 1971. Alkaline hydrolysis of aromatic dicarboxylic esters in aqueous DMSO. *Aust. J. Chem.* 24: 201-203.
- Ribbons, D.W. and Evans, W.C. 1960. Oxidative metabolism of phthalic acid by soil pseudomonads. *Biochem. J.* 76: 310-318.
- Roll, D.B., Douglas, J.D. and Petersen, R.V. 1974. GLC analysis of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer in tissue and plasma. *J. Pharm. Sci.* 63: 1628-1629.
- Rubin, R.J. and Schulz, C.O. 1975. Relation of the physical/chemical state of a plasticizer, di-(2-ethylhexyl)phthalate, to its biological disposition and action. Commission of the European Communities. Rep. EUR. 5360. Proc. Int. Symp. Recent Adv. Assess. Health Eff. Environ. Pollut. Vol. 2.(1974). pp. 903-912.
- Saeger, V.W. and Tucker, E.S. 1973. Phthalate esters undergo ready biodegradation. *Plast. Eng.* 29: 45-49.
- Saeger, V.W. and Tucker, E.S. 1976. Biodegradation of phthalic acid esters in river water and activated sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 31: 29-34.
- Safe, S. and Hutzinger, O. 1973. Mass spectrometry of pesticides and pollutants. CRC Press. Cleveland, Ohio 220 pp.
- Sanborn, J.R., Metcalf, R.L., Tu, C-C. and Lu, P-Y. 1975. Plasticizers in the environment: the fate of di-n-octyl phthalate (DOP) in two model ecosystems and uptake metabolism of DOP by aquatic organisms. *Arch. Environ. Contam.* 3: 244-255.
- Sanders, H.O., Mayer, F.L., Jr., and Walsh, D.F. 1973. Toxicity, residue dynamics, and reproductive effects of phthalate esters in aquatic organisms. *Environ. Res.* 6: 84-90.

- Schwartz, H.E., Anzion, C.J.M., Van Vliet, H.P.M., Peerebooms, J.W.C. and Brinkman, U.A.T. 1979. Analysis of phthalate esters in sediments from Dutch rivers by means of high performance liquid chromatography. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 6: 133-144.
- Shackelford, W.M. and Keith, L.H. 1976. Frequency of organic compounds identified in water. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. EPA-600/4-76-062. 617 pp.
- Sheldon, L.S. and Hites, R.A. 1978. Organic compounds in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 12: 1188-1194.
- Sherma, J. 1975. Gas chromatographic analysis of polychlorinated biphenyls and other nonpesticide organic pollutants. *Adv. in Chromatogr.* 12: 141-176.
- Shinohara, R., Koga, M., Shinohara, K. and Hori, T. 1977. Extraction of traces of organic compounds from water with Amberlite XAD-2 resin. *Bunseki Kagaku* 26: 856-861.
- Silvo, O.E.J. 1974. Acute toxicity of dioctylphthalate (DOP) to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and its effects on the phytoplankton and oxygen content of the water. *Suom. Kalatalous* 47: 19-25. *Chem. Abst.* 84: 69950m(1976).
- Singmaster, J.A. and Crosby, D.G. 1976. Plasticizers as interferences in pollutant analysis. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.* 16: 291-300.
- Souru, E., Savulescu, A., Istrati, M. and Lazar, V. 1965. Studies on the enzymic activity of some saprophytic fungi which attack plastics. *Rev. Roumaine Biol. Ser. Botan.* 10: 419-427.
- Stahl, W.H. and Pessen, H. 1953. The microbial degradation of plasticizers. I. Growth on esters and alcohols. *Appl. Microbiol.* 1: 30-35.
- Stalling, D.L., Hogan, J.W. and Johnson, J.L. 1973. Phthalate ester residues - their metabolism and analysis in fish. *Environ. Health Persp.* 3: 159-173.

- Staudinger, J.J.P. 1970. Disposal of plastics waste and litter. Soc. Chem. Ind. London. Monograph No. 35. London, U.K.
- Strachan, W.M.J. 1976. Chloroform-extractable organic compounds in the International Great Lakes. *In* Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Edited by L.M. Keith. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Michigan. pp. 479-497.
- Sugawara, N. 1974a. Effect of phthalate esters on shrimp. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12: 421-424.
- Sugawara, N. 1974b. Toxic effect of a normal series of phthalate esters on the hatching of brine shrimp eggs. Toxicol. Appl. Pharmacol. 30: 87-89.
- Summer, W. 1964. Microbial degradation of plastics. Corros. Technol. 11: 19-21.
- Takeshita, R., Takabatake, E., Minagawa, K. and Takizawa, Y. 1977. Micro-determination of total phthalate esters in biological samples by gas-liquid chromatography. J. Chromatogr. 133: 303-310.
- Takeshita, R. and Yoshida, H. 1977. Separation of phthalate esters by thin-layer chromatography on polyamide. Eisei Kagaku 23: 383-387.
- Tateda, A. and Fritz, J.S. 1978. Mini-column procedure for concentrating organic contaminants from water. J. Chromatogr. 152: 329-340.
- Thomas, G.H. 1973. Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples. Environ. Health Pros. 3: 23-28.
- Thruston, A.D. 1978. High pressure liquid chromatography techniques for the isolation and identification of organics in drinking water extracts. J. Chromatogr. Sci. 16: 254-259.
- Tomita, A., Ebina, N. and Tamani, Y. 1977a. Base-catalyzed ester hydrolysis in a toluene-water system. J. Amer. Chem. Soc. 99: 5725-5728.
- Tomita, I., Nakamura, Y. and Yagi, Y. 1977b. Phthalic acid esters in various foodstuffs and biological materials. Ecotoxicol. Environ. Saf. 1: 275-287.

- Tou, J.C. 1970. Field ionization mass spectra of dialkylphthalates. *Anal. Chem.* 42: 1381-1386.
- Ueta, T., Yamazoe, R., Mori, K., Suzuki, S., Nishida, S. and Totani, T. 1976. Gas chromatographic determination of low levels of phthalic acid esters in fish. *Tokyo-Toritsu Eisei Kenkyusho Kenyu Nempo.* 27: 100-105.
- Van Rossum, P. and Webb, R.G. 1978. Isolation of organic water pollutants by XAD resins and carbon. *J. Chromatogr.* 150: 381-392.
- Veith, G.N., Defoe, D.L. and Bergstedt, B.V. 1979. Measuring and estimating the bioconcentration of chemicals in fish. *J. Fish. Res. Board Can.* 36: 1040-1048.
- Webster, R.D.J. and Nickless, G. 1976. Problems in the environmental analysis of phthalate esters. *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 13: 333-335.
- Weisenberg, E., Schoenberg, Y. and Ayalon, N. 1975. A rapid method for monitoring low levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate in solutions. *Analyst* 100: 857-861.
- Wolkober, Z. 1972. The stability of ester type plasticizers. 2. The influence of inorganic fillers and pigments on volatility of phthalic acid plasticizers. National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C. February, 1972. 20 pp.
- Williams, D.T. 1973. Dibutyl- and di-(2-ethylhexyl)phthalate in fish. *J. Agr. Food Chem.* 21: 1128-1129.
- Wilson, A.L. 1974. The chemical analysis of water. *Analytical Sciences Monograph.* No. 2. Soc. Anal. Chem. London. 188 pp.
- Wilson, W.B., Giam, C.S., Goodwin, T.C., Aldrich, A., Carpenter, V. and Hrungr, T.C. 1978. The toxicity of phthalates to the marine dinoflagellate *Gymnodinium breve*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 20: 149-154.
- Wendt, T.M., Kaplan, A.M., and Greenberger, M. 1970. Weight loss as a method for estimating the microbial degradation of PVC film in soil burial. *Int. Biodeterior. Bull.* 6 : 139-143.

REFERENCES SUPPLEMENTAIRES

Plusieurs rapports de recherche nous sont parvenus trop tard pour être inclus dans la principale partie du présent document. Nous en avons résumé l'essentiel dans les paragraphes suivants:

1. Macek, K.J., Petrocelli, S.R. et Sleight, B.H. 1979. Considerations in assessing the potential for, and significance of, biomagnification of chemical residues in aquatic food chains. *In Aquatic Toxicology*. ASTM STP 667. *Edited by* L.L. Marking and R.A. Kimerle. American Society for Testing and Materials. pp. 251-268.

A. Bioconcentration du ^{14}C -DEHP chez *Daphnia magna*

Chez les daphnies constamment exposées à 5.4 $\mu\text{g/L}$ de DEHP, la concentration de ce produit dans tout l'organisme atteint l'équilibre à 2.8 mg/kg dans 12-24 h (facteur de bioconcentration estimé à 518).

B. Bioconcentration du ^{14}C -DEHP chez *Lepomis macrochirus*

Chez des crapets arlequins constamment exposés à 5.7 $\mu\text{g/L}$ de DEHP pendant 28 jours, la concentration de ce produit dans tout l'organisme atteint l'équilibre à 0.64 mg/kg dans les 3 jours (facteur de bioconcentration estimé à 112).

C. Bioconcentration du ^{14}C -DEHP dans la chaîne alimentaire daphnie-crapet arlequin

Chez des crapets arlequins constamment exposés à du DEHP dans l'eau (5.6 $\mu\text{g/L}$) et dans leur nourriture (2.8 mg/kg) pendant 28 jours, la concentration de ce produit dans tout l'organisme atteint l'équilibre à 0.73 mg/kg dans 3-7 jours.

D. Principales conclusions

La quantité de phtalate dans tout l'organisme à l'équilibre après ingestion d'aliments ne diffère pas, du point de vue statistique, de celle après exposition dans l'eau. La bioconcentration du DEHP dans une chaîne alimentaire aquatique est quantitativement négligeable par rapport à la bioaccumulation directement à partir de l'eau.

2. Urushigawa, Y. et Yonezawa, Y. 1979. Chemico-biological interactions in biological purification systems VI. Relation between biodegradation rate constants of di-*n*-alkyl phthalate esters and their retention times in reverse phase partition chromatography. Chemosphere 8: 317-320.

A. On a étudié la biodégradation dans des boues activées (1000 mg/L) de plusieurs esters phtaliques (concentration initiale de 25 mg/L pour chaque ester) à 25°C. On a supposé que la vitesse de dégradation suivait une cinétique d'ordre un par rapport à la concentration de l'ester phtalique.

| Composé | Vitesse de biodégradation ($\times 10^2$) mn ⁻¹ | Demi-vie estimée (mn) |
|-----------------------------------|---|--------------------------|
| Phtalate de di- <i>n</i> -butyle | 13.26 ± 0.73 | 5.2 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -propyle | 10.71 ± 0.73 | 6.4 |
| Phtalate de diméthyle | 9.49 ± 0.41 | 7.3 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -pentyle | 9.12 ± 1.51 | 7.6 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -heptyle | 7.18 ± 0.50 | 9.6 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -hexyle | 6.86 ± 0.23 | 10.1 |
| Phtalate de diéthyle | 6.59 ± 0.43 | 10.5 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -octyle | 1.57 ± 0.17 | 44.0 |

3. Gledhill, W.E., Kaley, R.G., Adams, W.J., Hicks, O., Michael, P.R., Saeger, V.W. et Leblanc, G.A. 1980. An environmental safety assessment of *n*-butylbenzylphthalate. Environ. Sci. Technol. 14: 301-305.

A. Propriétés physicochimiques

Tension de vapeur (20°C): 8.6×10^{-6} mm de Hg
 solubilité dans l'eau (eau désionisée): 2.9 ± 1.2 mg/L
 coefficient de partage octanol/eau: $(5.9 \pm 4.3) \times 10^4$
 facteur de bioconcentration calculé: 510
 * coefficient d'adsorption du sol (20°C): 68-350.

B. Niveaux (très éloignés de sites de fabrication du *n*BBP)

Concentration moyenne de 0.35 µg/L dans les eaux de surface (66% des échantillons positifs) et 136 mg/L dans les sédiments (25% des échantillons étaient positifs) dans plusieurs endroits aux Etats-Unis.

C. Dynamique environnementale

| Réaction | Dégradation (%) | | Temps (jours) | Demi-vie (jours) |
|-------------------------------|-----------------|--------|---------------|------------------|
| | Primaire | Ultime | | |
| <u>1. Biodégradation</u> | | | | |
| Boues activées | 93-99 | | 1 | |
| Dégagement de CO ₂ | | 96 | 28 | |
| Production de gaz | | <10 | 28 | |
| Eau de rivière | 100 | | 9 | 2 |
| Eau de lac, microcosm | >95 | | 7 | <4 |
| Eau de lac, microcosm | | 51-65 | 28 | |
| <u>2. Photolyse</u> | <5 | | 28 | >100 |
| <u>3. Hydrolyse chimique</u> | <5 | | 28 | >100 |

D. Effets

(i) Létalité aiguë

| Espèces | CE50 de 96 h ou CL50 de 96 h (mg/L) | Intervalle de confiance de 95% (mg/L) | Conc. sans effet (mg/L) |
|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| <u>1. Algues^a</u> | | | |
| <i>Microcystis</i> | 1000 | | 560 |
| <i>Dunaliella</i> | 1.0 | 0.2-5 | 0.3 |
| <i>Navicula</i> | 0.6 | 0.2-2 | 0.3 |
| <i>Skeletonema</i> | 0.6 | 0.3-2 | 0.1 |
| <i>Selenastrum</i> | 0.4 | 0.2-1 | 0.1 |
| <u>2. Invertébrés</u> | | | |
| <i>Daphnia magna^b</i> | 3.7 | 3.0-4.6 | 1.0 |
| Crevette (mysidacés) | 0.9 | 0.7-1.2 | 0.4 |
| <u>3. Poissons</u> | | | |
| tête-de-boule ^c | 5.3 | 4.3-6.5 | 2.2 |
| tête-de-boule ^d | 2.1 | 1.7-2.5 | 1.0 |
| crapet arlequin | 1.7 | 1.0-2.8 | 0.36 |
| truite arc-en-ciel | 3.3 | 2.9-3.9 | <0.36 |
| <i>Cyprinodon variegatus</i> | 3.0 | 2.4-3.9 | 1.0 |

^a CL50 basée sur la numération cellulaire. ^b CE50 de 48 h.

^c Dureté de l'eau (en CaCO₃): 160 mg/L. ^d Dureté de l'eau (en CaCO₃): 40 mg/L.

(ii) Toxicité indépendante du temps

Une épreuve biologique réalisée en conditions dynamiques avec des tête-de-boule a permis d'évaluer les CL50 après 4 et 14 jours; ces concentrations étaient de 2.32 (1.39-3.88) et de 2.25 (1.34-3.77) mg/L respectivement.

(iii) Toxicité chronique

Une expérience de toxicité chronique portant sur deux générations de daphnies a révélé que leur taux de survie n'était affecté qu'à la deuxième génération en présence d'une concentration de 0.76 mg/L, bien que la reproduction soit diminuée chez les deux générations à la même concentration de BBP. (Aucune donnée quantitative n'est fournie.)

Chez des larves de tête-de-boule, une étude embryologique effectuée 30 jours après l'éclosion a révélé qu'il y avait réduction significative de la croissance à une concentration de 0.35 mg/L de BBP. (Aucune donnée quantitative n'est fournie.)