

Document public

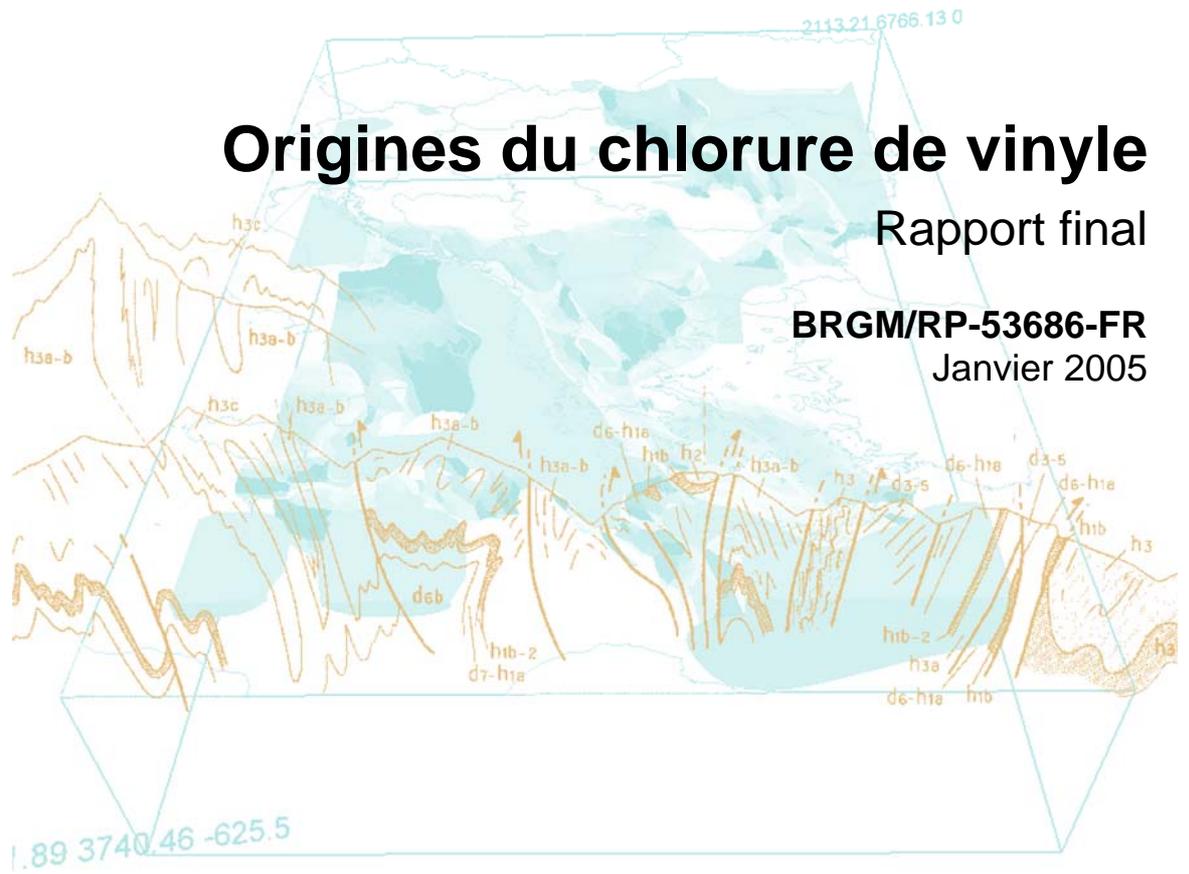


# Origines du chlorure de vinyle

Rapport final

BRGM/RP-53686-FR

Janvier 2005



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



Document public

# Origines du chlorure de vinyle

Rapport final

**BRGM/RP-53686-FR**  
Janvier 2005

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM 2004 EAU G02

**L. Amalric**

**Vérificateur :**

Nom : P. ELSASS

Date : 21/01/2005

Signature :

**Approbateur :**

Nom : A.-M. FOUILLAC

Date : 16/02/2005

Signature :

Mots clés : Chlorure de vinyle – PVC – Trichloroéthylène - Solvants chlorés – Dégradation – Migration – Transformation -

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Amalric L., 2005. Origines du chlorure de vinyle. Rapport BRGM/RP 53686-FR 40p, 15 ill.

© BRGM, 2005, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

La relative solubilité des composés organochlorés volatils, ainsi que leur volatilité importante, font que les processus prépondérants de dégradation sont la dispersion, la dilution, la volatilisation et la biodégradation.

Les composés chlorés peuvent être dégradés par voie microbienne en conditions aérobies et anaérobies. En conditions aérobies, seuls le tétrachloroéthylène et le 1,1,1-trichloroéthane sont susceptibles d'être biodégradés. Les conditions anaérobies sont plus favorables et permettent la biodégradation de la plupart des autres solvants chlorés par déhalogénéation réductrice. Le perchloroéthylène est transformé en trichloroéthylène qui lui-même va être transformé en dichloroéthylènes qui seront à leur tour transformés en chlorure de vinyle. Ces métabolites ont été identifiés dans différents aquifères et dans des expérimentations en laboratoire. Le mécanisme nécessite un donneur d'électrons qui, sous forme de carbone organique dissous ou de carbone organique total, constitue le facteur limitant de la biodégradation dans le cas des solvants chlorés.

La dégradation abiotique est une autre voie importante de transformation des solvants chlorés. Le chlorure de vinyle est alors formé à partir des dichloroéthanes et trichloroéthanes par dehydrochloration (-HCl) et dechloration (-Cl<sub>2</sub>), respectivement. Il peut aussi être formé à partir de la dégradation oxydante de la matière organique dans le sol tels que les acides humiques ; on a alors formation d'autres composés chlorés tels que le chloroforme et le chlorométhane. Ces différents métabolites ont été identifiés dans l'eau souterraine, le sol, l'air du sol et l'air.

Les réseaux de distribution d'eau en polychlorure de vinyle peuvent également être à l'origine de la présence de chlorure de vinyle. Des monomères de chlorure de vinyle peuvent persister dans le réseau polymérique et migrer dans l'eau jusqu'à des teneurs supérieures à 50 ppm. En présence du chlore contenu dans l'eau, le chlorure de vinyle réagit pour conduire au chloracétaldéhyde et à l'acide chloroacétique.

D'autres phénomènes sont plus marginaux car moins favorisés, comme l'hydrolyse des solvants chlorés qui est une réaction très lente ou la photolyse qui ne peut avoir lieu qu'en surface des milieux d'expositions.



## Sommaire

<b>1. Contexte .....</b>	<b>9</b>
<b>2. Généralités .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Origines du chlorure de vinyle .....</b>	<b>13</b>
3.1. TRANSFORMATION PAR VOIE MICROBIENNE (DESTRUCTION BIOTIQUE)14	
3.1.1. Biodégradation en conditions anaérobies .....	14
3.1.2. Biodégradation en conditions aérobies .....	19
3.1.3. Dégradation par co-métabolisme .....	19
3.2. TRANSFORMATION CHIMIQUE (DESTRUCTION ABIOTIQUE) .....	20
3.2.1. La photolyse .....	21
3.2.2. L'hydrolyse .....	22
3.2.3. Transformation chimique microbienne (réactions d'oxydo-réduction)....	22
3.3. MIGRATION À PARTIR DU PVC .....	30
3.4. DÉPOLYMÉRISATION DU PVC .....	30
3.5. CONTAMINATION PAR LES SOLVANTS .....	31
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>33</b>
<b>5. Bibliographie.....</b>	<b>35</b>

## Liste des illustrations

Illustration 1 : Schéma de dégradation du 1,1,1-trichloroéthane, du trichloroéthylène et du perchloroéthylène d'après Wolf et al. (1987).....	14
Illustration 2 : Exemple de biodégradation de solvants chlorés dans le milieu eaux souterraines d'après Nowak et al. (2002) : PERC → TCE → DCE → CV→ éthylène.....	15
Illustration 3 : Temps de demi-vie pour la biodégradation des composés chlorés (Wood et al., 1985).....	16
Illustration 4 : Concentrations des composés chlorés dans les échantillons d'eau souterraine et dans les expérimentations avec les boues (Wolf et al., 1987).....	17
Illustration 5 : Schéma de biodégradation du trichloroéthylène. ....	18
Illustration 6 : Temps de demi-vie d'une sélection de solvants chlorés dans les nappes, soumis à des processus de biodégradation réductive anaérobie (déhalorespiration, déhalogénéation) (Nowak et al., 2002).....	19
Illustration 7 : Dégradation des solvants chlorés en fonction des conditions du milieu (d'après Nowak et al., 2002).....	20
Illustration 8 : Dégradation du PVC sous l'action des radiations UV (d'après Torikai et Hasegawa, 1999).....	21
Illustration 9 : Schéma de formation du chlorure de vinyle par déhydrochloration et déchloration (Wolf et al., 1987).....	22
Illustration 10 : Schéma de formation des dichloroéthènes par déhydrochloration (Wolf et al., 1987).....	23
Illustration 11 : Niveau de contamination de l'eau souterraine et du sol par les solvants chlorés pour les différents sites industriels de la vallée de Santa Clara (Wolf et al., 1987).....	24
Illustration 12 : Concentrations des composés chlorés mesurés dans l'air et dans l'air du sol pour les différents types de sol étudiés (KEPPLER et al., 2002). ....	26
Illustration 13 : Formation du CV à partir d'acides humiques et de deux sols riches en matière organique. Mise en contact de 1000 mg de matière et 10 ml d'eau (3 réplicats, RSD = 12-33%) d'après KEPPLER et al., 2002.....	27
Illustration 14 : Formation du CV à partir du catéchol (acides humiques) par dégradation oxydante d'après KEPPLER et al., 2002.....	28
Illustration 15 : Temps de demi-vie d'une sélection de solvants chlorés dans les nappes, soumis à des processus de dégradation physico-chimiques (d'après US-EPA, 1998).....	29

## Liste des abréviations

CV : chlorure de vinyle

DCA : dichloroéthane

DCE : dichloroéthylène

DCO : demande chimique en oxygène

PERC : perchloréthylène (tétrachloroéthylène)

PVC : polychlorure de vinyle

TCA : 1,1,1-trichloroéthane

TCE : trichloroéthylène



# 1. Contexte

Dans le cadre de l'appui à la police des eaux souterraines, il a été demandé par la DDASS du Bas-Rhin de rassembler les connaissances existantes sur les chemins de dégradation des composés organochlorés volatils courants (TCE et PCE) dans les sols, l'air et les eaux souterraines, jusqu'au chloroforme et au chlorure de vinyle.

Ce rapport présente une étude bibliographique réalisée d'après une recherche des mots clés : vinyl chloride – polyvinylchloride (PVC) - migration – environnement – leaching – degradation – water – soil.



## 2. Généralités

Les haloalcanes sont contenus naturellement dans les roches et les minéraux. Ainsi, quand des roches sont broyées comme dans les opérations de mine, ou lors de l'érosion, de petites quantités de composés chlorés, sont dégagées (Isidorov et al., 1993 vol 1 ; Isidorov et al., 1993 vol 2-3) : tétrachlorure de carbone – chloroforme – dichlorométhane – chlorométhane - 1,1-dichloroéthane - 1,2-dichloroéthane - bromoéthane - 1,1-dichloroéthylène - difluorodichlorométhane – chlorobenzène - fluorotrichlorométhane – trifluorométhane.

Par exemple, 1000 tonnes de minerai de sylvinite libèrent 50 g de chloroforme. L'industrie des mines de sel de potassium dans le monde à elle seule libère annuellement 10-15000 tonnes de chloroforme, 100-150 tonnes de tétrachlorure de carbone et 100-150 tonnes de fluorotrichlorométhane.

Cependant la source principale des solvants chlorés est la production industrielle de solvants. Les solvants chlorés les plus utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1-dichloroéthane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,2-dichloroéthylène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène (Nowak et al., 2002).

Les solvants chlorés sont des liquides incolores dont les propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- faible solubilité dans l'eau,
- masse volumique élevée,
- volatilité importante,
- viscosité faible,
- adsorption faible sauf sur la matière organique,
- biodégradabilité significative.



### 3. Origines du chlorure de vinyle

Dans une étude américaine d'un secteur situé dans la vallée de Santa Clara (Wolf et al., 1987), le chlorure de vinyle (CV) a été détecté dans l'eau, le sol et l'air dans des endroits où ce composé n'avait pas été utilisé ou stocké. Le chlorure de vinyle a été retrouvé à des concentrations entre 50 et 500 ppb dans l'eau souterraine à proximité de trois usines de fabrication d'équipements électroniques.

Ces entreprises utilisent quantité de solvants chlorés chaque année, dont la plupart sont stockés dans des réservoirs enterrés. Certains de ces réservoirs présentent des fuites. Comme il est peu probable que ces usines aient acheté du CV, sa présence dans le sol et l'eau souterraine est surprenante.

Le CV a été détecté également dans les systèmes de collecte des gaz et dans l'air ambiant autour des décharges de déchets dangereux (Wolf et al., 1987). Dans un de ces sites le CV a été détecté alors que cette décharge n'accepte plus le dépôt de CV depuis longtemps.

On a également retrouvé le CV aux alentours de décharges d'ordures ménagères où seules les ordures municipales sont brûlées et où le stockage du CV n'est pas permis (Wolf et al., 1987).

La présence du CV n'étant pas légitimée, les origines possibles du CV sont examinées par Wolf et al. (1987). Plusieurs mécanismes sont évoqués mais les données existantes étant insuffisantes pour une analyse plus rigoureuse, les conclusions sont spéculatives. Les auteurs examinent six possibilités conduisant à la présence de CV :

- Transformation par voie microbienne en milieu anaérobie,
- Transformation par réaction chimique,
- Migration depuis le PVC,
- Dépolymérisation du PVC,
- Contamination par solvants,
- Emission à partir de bidons d'aérosols entreposés dans les décharges, corrodés ou écrasés.

Les cinq premières propositions de Wolf et al. (1987) sont détaillées ci-après en ajoutant le cas échéant d'autres articles traitant des mêmes mécanismes.

### 3.1. TRANSFORMATION PAR VOIE MICROBIENNE (DESTRUCTION BIOTIQUE)

La biodégradation ou destruction biotique correspond à la transformation d'un composé en différents sous-produits, par l'action de microorganismes (bactéries et microbes). Ce processus peut avoir lieu en conditions anaérobies et aérobie.

En conditions aérobie, seuls le tétrachloroéthylène (ou perchloréthylène) et le 1,1,1-trichloroéthane sont susceptibles d'être biodégradés (Nowak et al., 2002). Les conditions anaérobies sont plus favorables et permettent la biodégradation de la plupart des autres solvants chlorés (Nowak et al., 2002).

#### 3.1.1. Biodégradation en conditions anaérobies

Avec les conditions anaérobies qui existent dans les eaux souterraines, certains hydrocarbures chlorés largement utilisés dans l'industrie des solvants comme le 1,1,1-trichloroéthane (TCA), le trichloroéthylène (TCE) et le perchloréthylène (PERC) sont biodégradés et peuvent conduire à la formation du CV (Wolf et al., 1987- illustration 1) :

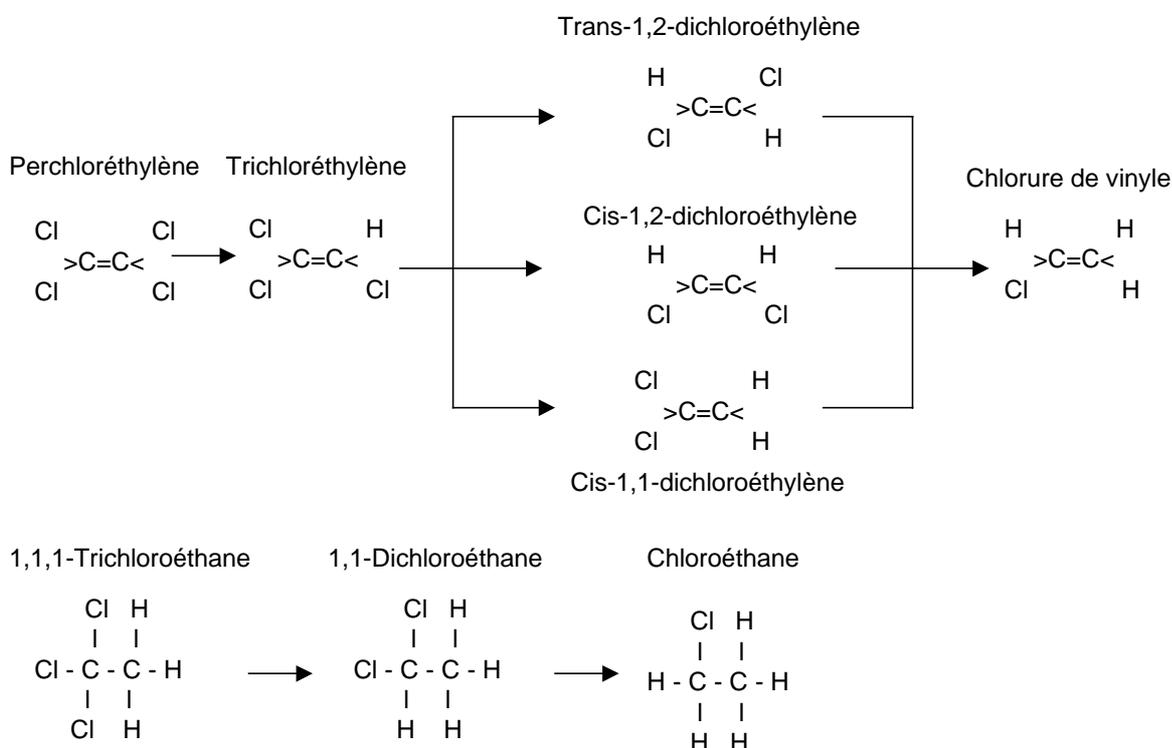


Illustration 1 : Schéma de dégradation du 1,1,1-trichloroéthane, du trichloroéthylène et du perchloréthylène d'après Wolf et al. (1987).

Chaque étape de la biotransformation conduit au remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène. Le PERC est ainsi transformé en TCE qui lui-même va être transformé en dichloroéthylène (DCE) sous la forme de trois isomères : cis- et trans-1,2-DCE et 1,1-DCE. La troisième étape conduit à la formation du CV.

Le TCA est transformé en 1,1-dichloroéthane (1,1-DCA) qui à son tour est transformé en chloroéthane.

Dans le processus anaérobie, le solvant halogéné est utilisé comme accepteur d'électrons pour l'oxydation du carbone organique (Bouwer et al., 1994) ; la disponibilité du donneur d'électrons sous forme de carbone organique dissous ou de carbone organique total, constitue dans le cas des solvants chlorés le facteur limitant de la biodégradation (Nowak et al., 2002).

Les conditions redox optimales pour faciliter la déhalogénéation réductive sont dans le domaine de la réduction des sulfates ou de la méthanogénèse (Bouwer, 1994). Cependant, on peut également l'observer dans les conditions de réduction du fer ou du nitrate (Nowak et al., 2002).

Dans les milieux pollués, les solvants les plus chlorés sont situés au centre du panache de pollution (au niveau de la source) et les moins chlorés sont vers l'extérieur (Illustration 2, Nowak et al., 2002).

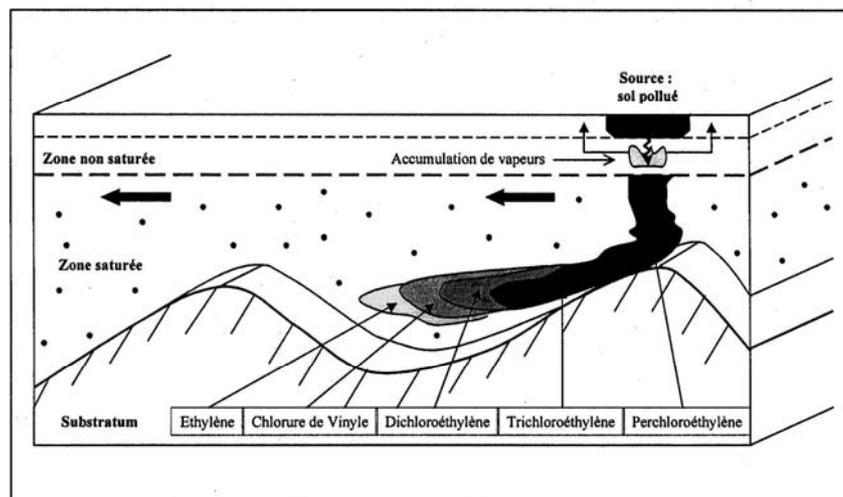


Illustration 2 : Exemple de biodégradation de solvants chlorés dans le milieu eaux souterraines d'après Nowak et al. (2002) : PERC → TCE → DCE → CV → éthylène.

D'autres auteurs (Wood et al., 1985) ont identifié le CV, les trois DCE, le 1,1-DCA et le chloroéthane dans un aquifère fournissant l'eau potable. Ils ont également isolé et mis en culture au laboratoire une souche bactérienne anaérobie à partir d'une eau souterraine et d'une eau sale en présence de PERC. Ils ont ainsi déterminé les temps de demi-vie pour la biodégradation de ces composés (Illustration 3).

Composé	Demi-vie (jours)
Perchloréthylène	34
Trichloroéthylène	43
Cis-1,2-Dichloroéthylène	53
Trans 1,2- Dichloroéthylène	longue <sup>a</sup>
Trans 1,2- Dichloroéthylène	longue <sup>a</sup>
Chlorure de vinyle	longue <sup>a</sup>
1,1,1-trichloroéthane	16
1,1,-Dichloroéthane	longue <sup>a</sup>
Chloroéthane	10

<sup>a</sup> : pas de diminution notable du composé entre 30 et 60 jours.

*Illustration 3 : Temps de demi-vie pour la biodégradation des composés chlorés (Wood et al., 1985).*

Ces mêmes auteurs ont examiné plusieurs sites de déversements. Dans un site de déversement âgé de 15 ans, les concentrations de TCE, TCA et PERC (les solvants utilisés) étaient encore très élevées. Dans l'eau prélevée plus en profondeur dans l'aquifère ou plus loin en aval de ce site de déversement, les concentrations de ces trois composés sont plus faibles tandis que celles de leur produits de biotransformation sont plus élevées.

D'autres auteurs (Parson et al., 1987) ont retrouvé du CV, du cis- et du trans-1,2-DCE dans l'eau souterraine au Sud de la Floride alors que les industries locales n'utilisent pas ces composés chimiques (Illustration 4).

En utilisant l'eau et les microorganismes locaux, ces auteurs ont montré au laboratoire la formation du TCE dans les boues (Illustration 4). Après avoir laissé incuber les boues pendant 21 jours, la concentration en PERC diminue tandis que la concentration en TCE augmente et que les composés 1,1-DCE, cis et trans-1,2-DCE et CV apparaissent (Illustration 4).

Concentration des composés (g/l)						
Echantillon	PERC	TCE	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	tr-1,2-DCE	VC
Eau souterraine - usine de traitement	0,02±0,03	0,29±0,14	0,21±0,21	25,6±3,4	1,6±0,4	6,8±6,0
Eau souterraine - site de déversement	< 0,5	426±45,7	0,68±0,16	1145±302	4,9±2,4	82,1±21,5
Boue	1430	18	nm	nm	nm	nm
Boue après 21 jours d'incubation	466	78	2,5	63,3	1,8	28,3

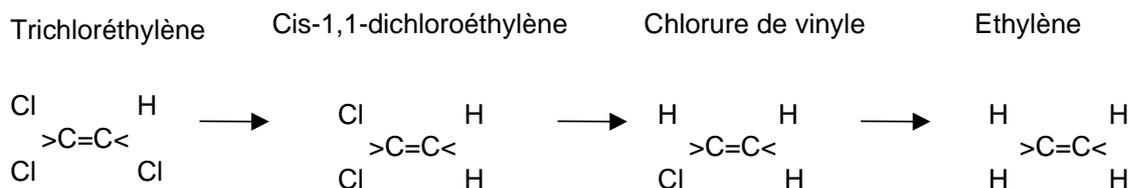
Nm : non mesurable

*Illustration 4 : Concentrations des composés chlorés dans les échantillons d'eau souterraine et dans les expérimentations avec les boues (Wolf et al., 1987).*

McCARTY (1985) a montré la formation du DCE et du CV à partir du PERC et du TCE. Dans des conditions anaérobies, le TCA et le PERC sont presque totalement transformés. En revanche sous conditions aérobies, aucune biotransformation n'est détectée. McCarty déclare que le CV est à son tour dégradé en CO<sub>2</sub>.

Tous ces travaux confortent le schéma de biotransformation (Illustration 1) proposé par Wolf et al. (2002)

Les eaux souterraines à l'aplomb du site St Joseph dans le Michigan sont contaminées par des solvants chlorés (National Research Council, 2000 ; USEPA, 1994 cité dans Wolf et al., 1987). Ces substances auraient migré vers l'étroit aquifère sableux à partir du stockage enterré de déchets (utilisés de 1968 à 1976) ou du dépôt de TCE. Une concentration de 100 mg/litre de TCE a été retrouvée dans les eaux de l'aquifère. D'autres solvants chlorés, comme le cis-1,2-DCE, le CV et l'éthylène sont également présents à forte concentration sur le site, suggérant la biodégradation du TCE selon l'illustration 5, schéma que l'on retrouve dans l'illustration 1.



*Illustration 5 : Schéma de biodégradation du trichloroéthylène.*

Il a été démontré que la déhalogénéation réductive du trichloroéthylène est liée à l'importante quantité de matière organique issue des lixiviats du dépôt de déchets. La demande chimique en oxygène (DCO), directement liée à la teneur en matière organique, est forte au niveau du dépôt de déchets (400 mg/l) et diminue au sein du panache de pollution (jusqu'à 20 mg/l). La diminution de la DCO est associée à la formation de méthane, ce qui est une nouvelle preuve de la biodégradation du TCE. En effet, des analyses près de la source ont montré que 8 à 25 % de TCE étaient convertis en éthylène et que plus de 15 % de réduction de DCO étaient associées à la déhalogénéation réductive.

Cette biodégradation par déhalogénéation réductrice est plus ou moins efficace selon les conditions du milieu (présence de carbone organique représentant une source d'énergie pour la population microbienne). Les molécules les plus chlorées sont plus sujettes au processus de déhalogénéation réductive (Nowak et al., 2002).

L'échelle de temps pour la dégradation naturelle en conditions anaérobies se compte en années ou en décennies, voire plus pour des panaches importants (Illustration 6).

<b>Composants</b>	<b>Demi-vie (jours)</b>
Perchloréthylène	58 – 365 ou plus
Trichloroéthylène	4 – 365 ou plus
1,1-Dichloroéthylène	No data
1,2-Dichloroéthylène	3 – 365 ou plus
Chlorure de vinyle	38 – 365 ou plus
1,1,1-Trichloroéthane	30 – 300 ou plus
1,2-Dichloroéthane	300 ou plus
Tétrachlorure de carbone	1 – 365 ou plus
Chloroforme	30 – 365 ou plus
Dichlorométhane	Biodégradation directe
Chlorométhane	Biodégradation directe

*Illustration 6 : Temps de demi-vie d'une sélection de solvants chlorés dans les nappes, soumis à des processus de biodégradation réductive anaérobie (déhalorespiration, déhalogénéation) (Nowak et al., 2002).*

### 3.1.2. Biodégradation en conditions aérobies

La déhalogénéation réductive n'est pas le seul mécanisme mis en évidence pour la dégradation des solvants chlorés. En conditions oxydantes, les hydrocarbures aliphatiques les moins oxydés, tel que le CV ou le 1,2-dichloroéthane peuvent être utilisés par les microorganismes comme substrats de croissance (Mc Carty, 1994 cité dans Nowak et al., 2002).

Le 1,2-dichloroéthène a la faculté d'être utilisé comme substrat primaire en conditions oxydantes comme en conditions réductrices (Mc Carty, 1994). Le CV peut se minéraliser dans des conditions modérément réductrices si le Fer III est suffisamment biodisponible (Bradley et Chapelle, 1996). On a également rapporté des cas de minéralisation du dichloroéthylène en gaz carbonique dans des conditions aérobies, de ferriréduction ou de méthanogénèse (Klier et al, 1998, Bradley et Chapelle, 1997).

### 3.1.3. Dégradation par co-métabolisme

Les solvants chlorés peuvent être dégradés par **co-métabolisme** (Nowak et al., 2002). Ce mécanisme de dégradation est lié à la production d'une enzyme ou d'un cofacteur nécessaire au développement des microorganismes, qui sont capables de dégrader

des solvants chlorés. Cette biodégradation a un caractère fortuit, la dégradation n'apportant aucun bénéfice, ni énergétique, ni nutritionnel, aux organismes. Au contraire, il peut arriver que les produits de dégradation du solvant chloré par réaction co-métabolique soient toxiques pour les populations microbiennes et inhibent leur croissance (McCarty and Semprini, 1994). La dégradation par co-métabolisme est mieux connue en condition aérobie, mais a aussi été observée en condition anaérobie. Tous les éthènes chlorés, à part le TCE, sont réputés être dégradables par co-métabolisme (Nowak et al., 2002).

L'illustration 7 issue du rapport de Nowak et al., (2002) résume les différents mécanismes évoqués au cours de ce chapitre 3.1..

Conditions	Tétrachlorure de carbone	Trichloro-éthylène	Tétrachloro-éthylène	1,1,1-trichloroéthane
<b>Biotiques / Aérobie</b>				
Substrat principal	non	non	non	non
Co-métabolisme	non	non	oui	possible
<b>Biotiques / Anaérobie</b>				
Substrat principal	Possible	oui	oui	Possible
Co-métabolisme	oui	oui	oui	oui
Métabolites toxiques	oui	oui	oui	oui
<b>Abiotiques</b>	Possible	non	non	oui

*Illustration 7 : Dégradation des solvants chlorés en fonction des conditions du milieu (d'après Nowak et al., 2002).*

### 3.2. TRANSFORMATION CHIMIQUE (DESTRUCTION ABIOTIQUE)

Les trois principaux processus de la dégradation abiotique sont l'hydrolyse, la photolyse et les réactions d'oxydo-réductions.

### 3.2.1. La photolyse

La photolyse est la décomposition chimique par oxydation d'un composé sous l'action de la lumière. Elle ne peut avoir lieu qu'en surface des milieux d'expositions ou dans l'atmosphère. Son mécanisme conduit à des hydroxylations et des pertes de chaînes aliphatiques (Nowak et al., 2002).

Torikai et Hasegawa (1999) ont développé une méthode de dégradation des déchets plastiques sous l'action des rayons du soleil. La pré-irradiation du PVC à 253,7 nm suivi de son irradiation à des longueurs d'ondes plus grandes simulant la lumière du soleil, permet d'accélérer sa décomposition. On observe une scission de la chaîne principale du PVC et la formation de produits de dégradation. La dégradation du PVC se produit également à des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm, même s'il n'a pas été pré-irradié.

Le mécanisme est une réaction en chaîne (illustration 8) : les doubles liaisons conjuguées absorbent les radiations supérieures à 290 nm ; cela conduit au PVC à l'état excité qui se dissocie en radical chlore et radical de type polyène (illustration 8, (I)). La réaction de ce radical avec l'oxygène de l'air conduit à la scission de la chaîne.

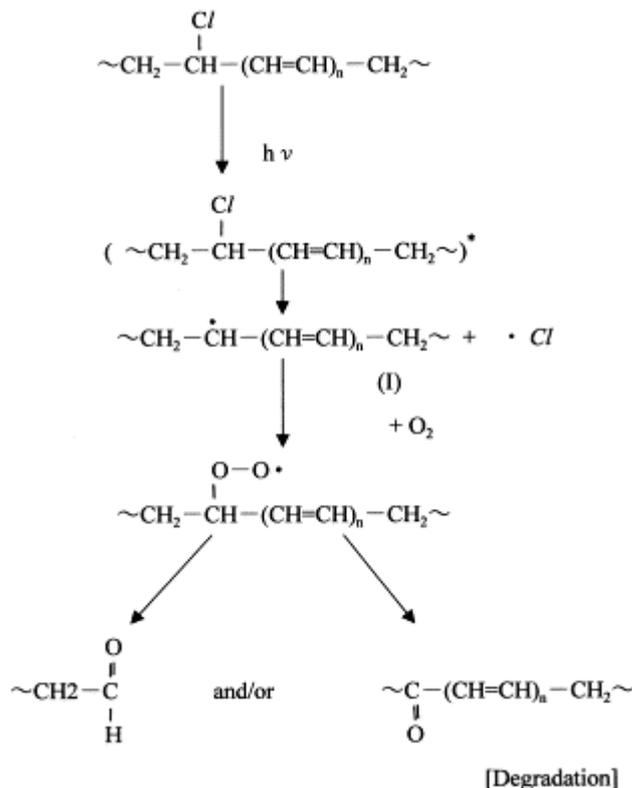


Illustration 8 : Dégradation du PVC sous l'action des radiations UV (d'après Torikai et Hasegawa, 1999).

### 3.2.2. L'hydrolyse

Le CV retrouvé dans les eaux souterraines et les sols pourrait être issu d'une transformation chimique. Une possibilité est l'hydrolyse des solvants chlorés ; cette réaction serait favorisée par un milieu basique plutôt qu'acide et conduirait à des produits oxygénés mais pas au DCE ni au CV. Cette réaction n'est pas favorisée car l'hydrolyse des solvants chlorés est très lente et aucun métabolite oxygéné n'a été identifié (Glod, 1987).

### 3.2.3. Transformation chimique microbienne (réactions d'oxydo-réduction)

Une autre possibilité pouvant expliquer la formation de CV évoquée en 3.2.2. est l'élimination simultanée d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène (déhydrochloration, -HCl). Cela peut se produire à partir du 1,1-DCA et 1,2-DCA pour conduire à la formation du CV (équations 1 et 2 de l'illustration 9). Les trichloroéthanés peuvent également être transformés par déhydrochloration en dichloroéthène (Illustration 10).

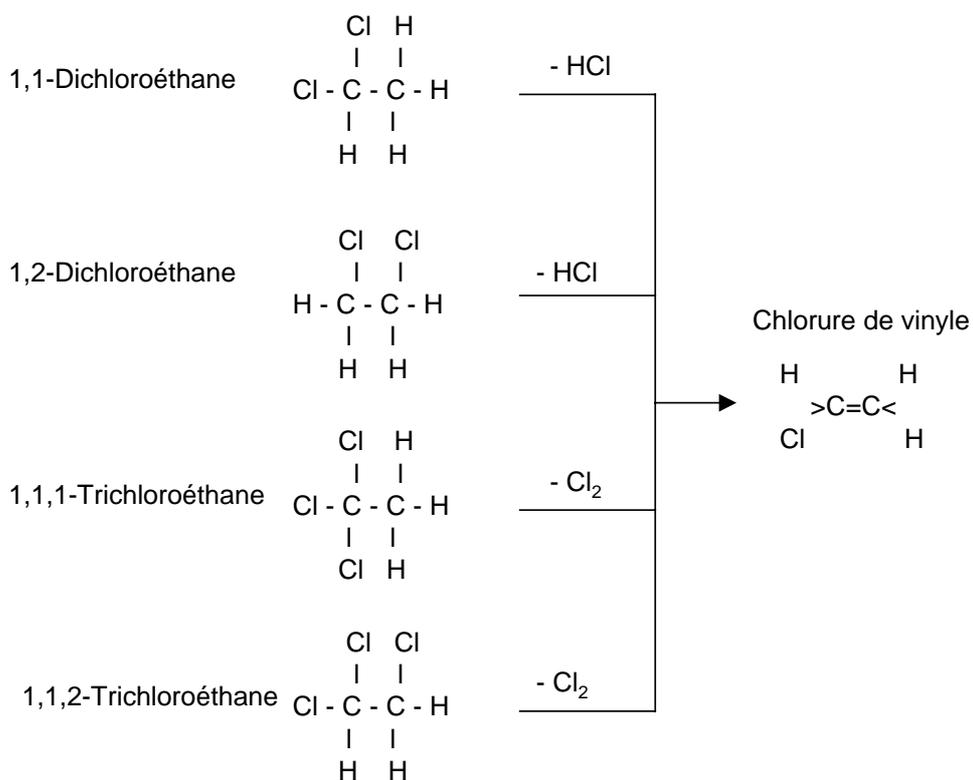


Illustration 9 : Schéma de formation du chlorure de vinyle par déhydrochloration et déchloration (Wolf et al., 1987)

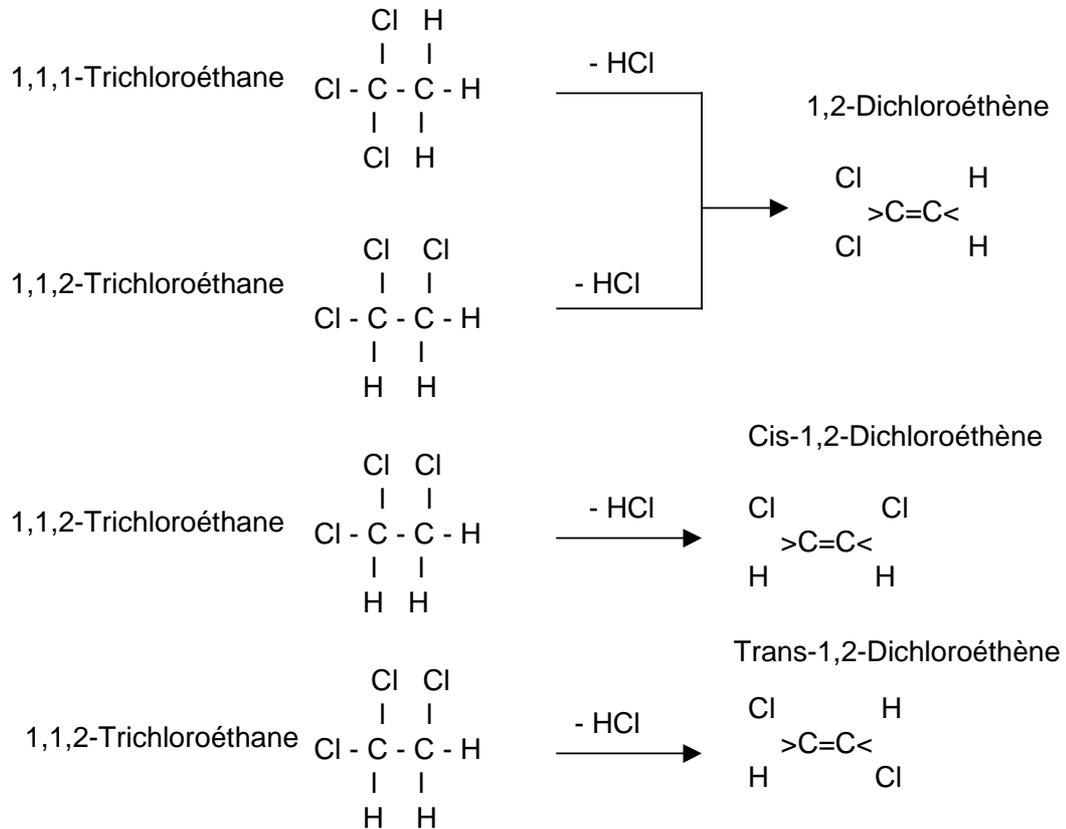


Illustration 10 : Schéma de formation des dichloroéthènes par déhydrochloration (Wolf et al., 1987).

Une troisième transformation pouvant conduire au CV est la déchloration ( $-\text{Cl}_2$ ) à partir des trichloroéthanes (équations 3 et 4 de l'illustration 8).

Dans la vallée de Santa Clara (Wolf et al., 1987) les métabolites des illustrations 8 et 9 ont été retrouvés dans l'eau souterraine et dans le sol auprès de nombreux sites industriels (Illustration 11).

Site	Composé	Eau souterraine Concentration (ppb)	Sol Concentration (ppb)
Ford Motor Corp. Milpitas	DCA <sup>a</sup>	< 100	
	Trans 1,2-DCE	50 à 100	
	1,1,1-TCA		< 100
	VC	50 à 100	
Great Western Chem. Co Milpitas	DCA <sup>a</sup>	> 1000	
	1,1-DCA	100 à 500	
	DCE	> 1000	< 100
	1,1-DCE		> 1000
	1,1,1-TCA		> 1000
Intel Corp. Mountain View	DCA <sup>a</sup>	< 100	
	DCE <sup>b</sup>	100 à 500	
	Trans 1,2-DCE	>1000	< 100
	1,1,1-TCA	100 à 500	
	CV	100 à 500	
Sunnyvale Intersil	1,1-DCE	< 100	
	Trans 1,2-DCE	> 1000	
	1,1,1-TCA		< 100
	CV	< 100	

<sup>a</sup> 1,1DCA, ou 1,2-DCA non spécifié. - <sup>b</sup> 1,1DCE, ou 1,2-DCE non spécifié. –

*Illustration 11 : Niveau de contamination de l'eau souterraine et du sol par les solvants chlorés pour les différents sites industriels de la vallée de Santa Clara (Wolf et al., 1987).*

Pour détailler l'illustration 10, on gardera en mémoire que le CV peut être formé à partir du DCA et du TCA, et que le DCE peut être formé à partir du TCA.

Sur le site de Ford Motor, le CV de l'eau souterraine peut être formé soit par dehydrochloration du DCA ou déchloration du 1,1,1-TCA. Le DCA et le CV ont seulement été retrouvés dans l'eau tandis que le 1,1,1-TCA est retrouvé dans le sol. Le

trans-1,2-DCE ne peut pas être formé ni à partir du DCA par déhydrogénation ni à partir du 1,1,1-TCA par transformation en 1,1,2-TCA et dehydrochloration.

Sur le site de Great Western, le CV n'a pas été identifié. Le DCE (isomère non spécifié) et le 1,1-DCE ont été mesurés à des concentrations supérieures à 1000 ppb dans l'eau et dans le sol, respectivement. Le seul produit détecté pouvant conduire aux DCE est le 1,1,-TCA qui a été retrouvé seulement dans le sol à une concentration supérieure à 1000 ppb.

Pour le site de Intel Corp., le CV, 100 à 500 ppb dans l'eau, peut être issu de la dehydrochloration du DCA ou de la déchloration du 1,1,1-TCA. Le trans-1,2-DCE ne peut pas être formé à partir des produits détectés sans que la transformation du 1,1,1-TCA en 1,1,2-TCA ne se soit produite auparavant. Le DCE (isomère non spécifié) mesuré dans l'eau entre 100 et 500 ppb est probablement l'isomère 1,1-DCE, formé par dehydrochloration du 1,1,1-TCA mesuré à la même concentration.

Pour le site de Sunnyvale Intersil, le CV peut être formé par déchloration du 1,1,1-TCA retrouvé dans le sol. Le trans-1,2-DCE ne peut pas être formé directement à partir du 1,1,1-TCA. Le 1,1-DCE peut être issu de la dehydrochloration du 1,1,1-TCA.

En conclusion, le fait que l'on puisse identifier les mêmes combinaisons entre les différents composés retrouvés dans l'eau et le sol pour les quatre sites indique que les schémas de transformation physico-chimiques des illustrations 8 et 9 semblent bien avoir lieu. Cependant le TCE est mesuré dans tous les sites et il n'entre pas dans les mécanismes de transformation physico-chimiques. Cela étaye la possibilité qu'il existe en parallèle une biotransformation du TCE qui conduit à la formation du 1,1-DCE puis du CV selon l'illustration 1.

Les auteurs après calcul des enthalpies de réaction concluent que la dehydrochloration est plus favorisée que la déchloration. En résumé, la transformation chimique conduit au CV et au DCE, la formation du DCE étant plus favorisée que celle du CV.

La formation naturelle du CV a été démontrée au Nord de l'Allemagne (KEPPLER et al., 2002). Les concentrations des composés chlorés volatils ont été mesurées dans l'air et dans l'air du sol de trois sites à proximité de la mer du Nord : une forêt de bouleaux, une tourbière et un marécage salé côtier.

La concentration en CV dans l'air du sol varie de 0.6 à 7.7 ng/l (Illustration 12). Par rapport à l'air ambiant, la concentration est 850, 110 et 60 fois supérieure dans le sol

pour le marécage côtier, la tourbière et la forêt de bouleaux, respectivement. Les concentrations du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène, précurseurs du CV en conditions anaérobies, sont identiques dans l'air du sol et dans l'air ambiant. La mise en évidence de l'accroissement des concentrations de CV et chlorométhane dans l'air du sol et la présence de 1,1,1-trichloroéthane, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène dans la troposphère indiquent une formation naturelle du CV dans le sol.

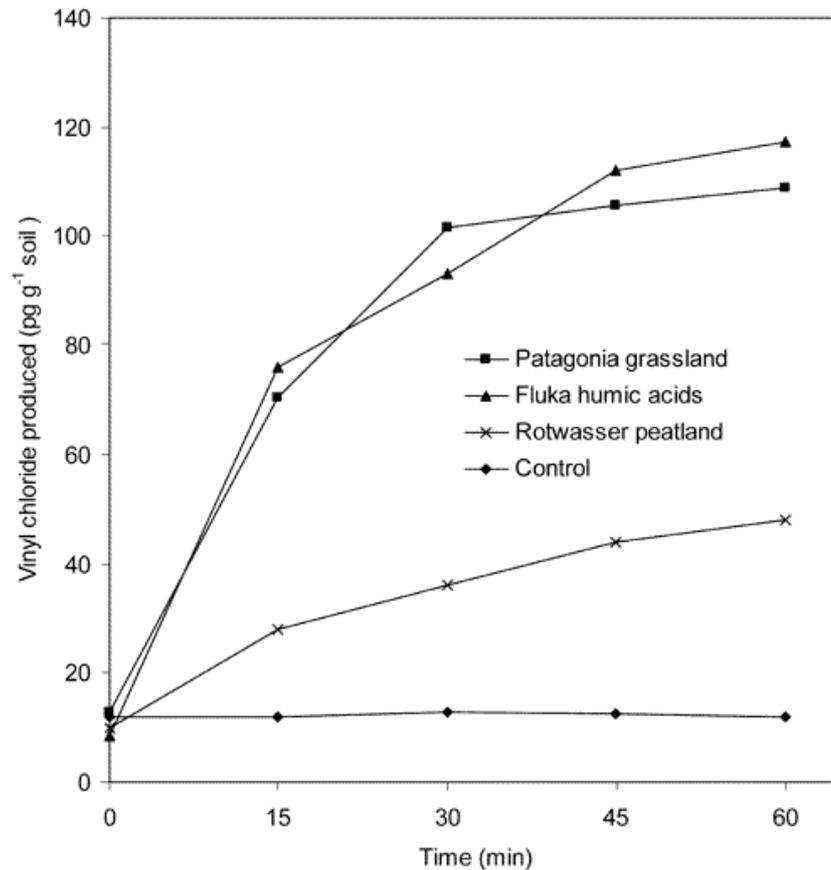
	Concentrations (ng/l)			
	Chlorure de vinyle	Chlorométhane	1,1,1-trichloroéthane	Trichloroéthylène
<b>Marécage côtier</b>				
Air du sol <sup>a</sup>	7,68	53,5	0,32	0,15
Air ambiant <sup>b</sup>	0,009 ± 0,003	1,24 ± 0,25	0,51 ± 0,11	0,13 ± 0,05
<b>Forêt de bouleaux</b>				
Air du sol <sup>a</sup>	0,58	4,5	0,42	0,10
Air ambiant <sup>b</sup>	0,009 ± 0,003	1,24 ± 0,25	0,51 ± 0,11	0,13 ± 0,05
<b>Tourbière</b>				
Air du sol <sup>a</sup>	1,0	4,0	0,19	0,17
Air ambiant <sup>b</sup>	0,009 ± 0,003	1,24 ± 0,25	0,51 ± 0,11	0,13 ± 0,05

<sup>a</sup>: Moyenne de 3 à 6 réplicats

<sup>b</sup>: Moyenne de 9 réplicats et déviation standard

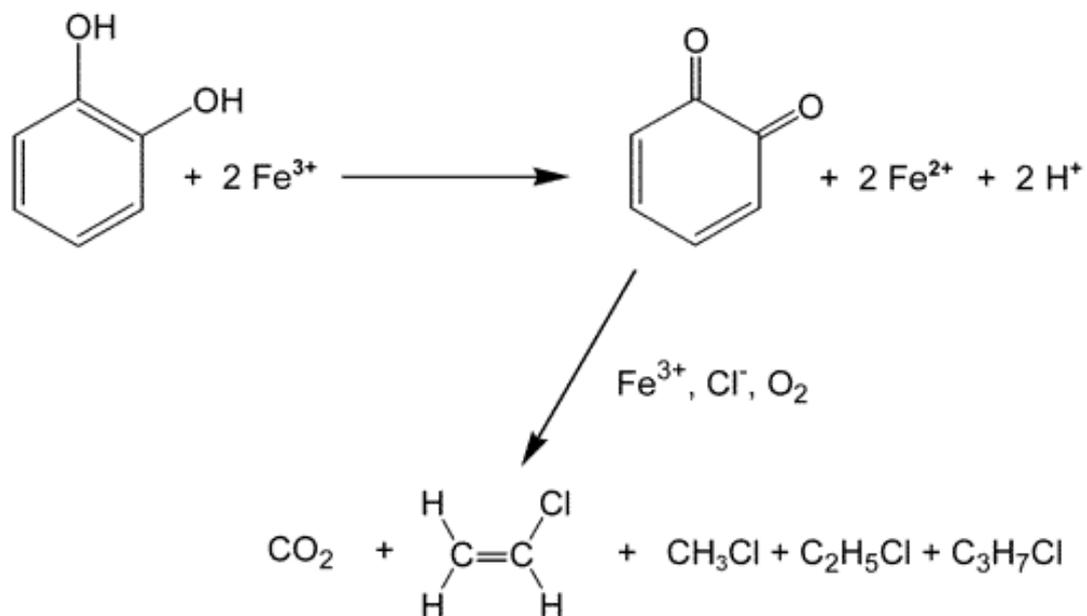
*Illustration 12 : Concentrations des composés chlorés mesurés dans l'air et dans l'air du sol pour les différents types de sol étudiés (KEPPLER et al., 2002).*

Des expérimentations en laboratoire (KEPPLER et al., 2002) ont montré la production in vitro du CV à partir de deux sols riches en matière organique et à partir d'acides humiques commerciaux (Illustration 13). La formation du CV peut atteindre 120 pg/g/h.



*Illustration 13 : Formation du CV à partir d'acides humiques et de deux sols riches en matière organique. Mise en contact de 1000 mg de matière et 10 ml d'eau (3 réplicats, RSD = 12-33%) d'après KEPLER et al., 2002.*

Les auteurs se sont focalisés sur les processus abiotiques et ont montré que le CV est formé à partir de la dégradation oxydante de la matière organique dans le sol, par exemple par réaction entre les substances humiques, les chlorures et un oxydant (ions ferriques ou radicaux hydroxyle). Les constituants monomères des acides humiques tel que le catéchol peuvent en présence d'ions ferriques et d'halogénures être oxydés en quinones avec formation du monohalogénométhane correspondant (illustration 14). La production de CO<sub>2</sub> est accompagnée de celle du CV, CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl et C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl. Aucune source microbienne ou de lumière n'est nécessaire pour réaliser cette réaction.



*Illustration 14 : Formation du CV à partir du catéchol (acides humiques) par dégradation oxydante d'après KEPLER et al., 2002.*

L'échelle de temps pour la dégradation physico-chimique se compte en années ou en décennies (Illustration 15).

Composé	Demi-vie (an)	Produits
Dichlorométhane	704 <sup>a</sup>	
Trichlorométhane (Chloroforme)	3500 <sup>a</sup> , 1800 <sup>b</sup>	
Tétrachlorure de carbone	41 <sup>b</sup>	
Chloroéthane	0.12 <sup>c</sup>	éthanol
1,1-Dichloroéthane	61 <sup>b</sup>	
1,2-Dichloroéthane	72 <sup>b</sup>	
1,1,1-Trichloroéthane	1.7 <sup>a</sup> , 1.1 <sup>b</sup> , 2.5 <sup>d</sup>	acide acétique 1,1-DCE
1,1,2-Trichloroéthane (1,1,2-TCA)	140 <sup>b</sup> , 170 <sup>a</sup>	1,1-DCE
1,1,1,2-Tetrachloroéthane	47 <sup>b</sup> , 380 <sup>a</sup>	TCE
1,1,2,2-Tetrachloroéthane	0.3 <sup>e</sup> 0.4b, 0.8 <sup>a</sup>	1,1,2-TCA TCE
Tetrachloroéthylène (PCE)	0.7 <sup>f*</sup> , 1.3 x 10 <sup>6b</sup>	
Trichloroéthylène (TCE)	0.7 <sup>f*</sup> , 1.3 x 10 <sup>6 b</sup>	
1,1-Dichloroéthylène	1.2 x 10 <sup>8 b</sup>	
1,2-Dichloroéthylène <sup>b</sup>	2.1 x 10 <sup>10</sup>	

<sup>a</sup> D'après Mabey et Mill, 1978 - <sup>b</sup> D'après Jeffers *et al.*, 1989 - <sup>c</sup> D'après Vogel *et al.*, 1987

<sup>d</sup> D'après Vogel et McCarty, 1987 - <sup>e</sup> D'après Cooper *et al.*, 1987 - <sup>f</sup> D'après Dilling *et al.*, 1975

\* Butler et Barker (1996) indiquent que ces valeurs peuvent découler de difficultés expérimentales, et que les valeurs plus élevées calculées par Jeffers et al (1989) sont plus appropriées

*Illustration 15 : Temps de demi-vie d'une sélection de solvants chlorés dans les nappes, soumis à des processus de dégradation physico-chimiques (d'après US-EPA, 1998)*

### **3.3. MIGRATION À PARTIR DU PVC**

Le PVC est présent sous de multiples formes dans les décharges : emballages alimentaires, bouteilles, conduites de distribution (tuyauterie) et voies de raccordement d'usines mises au rebut.

Dans les produits en PVC, des monomères de CV peuvent persister dans le réseau polymérique, en tant que résidus de la réaction de polymérisation. Ces résidus peuvent quitter le matériau par volatilisation ou migration. Dans l'eau souterraine ou sous le sol, la volatilisation à partir du PVC doit être faible.

Des travaux (Ando and Sayato, 1984) ont été menés sur la migration du CV dans des tuyaux en PVC contenant 29.5 ppm de CV. Quand la volatilisation est empêchée et que la surface de la paroi du tuyau en contact avec l'eau est augmentée, le CV migre dans l'eau jusqu'à des teneurs supérieures à 50 ppm. Quand le chlore est présent dans l'eau, le CV réagit pour conduire au chloracétaldéhyde et à l'acide chloroacétique.

Une étude sur les effets de l'exposition au soleil sur la migration du CV à partir des tuyaux en PVC a montré qu'après 30 jours d'exposition dans de l'eau à 35°C, les tuyaux de PVC âgés de 4 à 10 mois relarguent plus de 2,5 µg/l de CV dans l'eau (Al-Malack and Sheikheldin, 2001).

Dressman et McFarren (Dressman and McFarren, 1978) ont étudié la migration du CV dans 5 réseaux de distribution d'eau. Ils ont montré que plus le système de distribution est neuf, plus la concentration en CV est élevée.

Banzer (Banzer, 1979) a montré que la réduction des résidus de CV dans le PVC des tuyaux entraîne une diminution de la concentration en CV retrouvée dans l'eau.

### **3.4. DÉPOLYMÉRISATION DU PVC**

Sous certaines conditions, le PVC peut se décomposer pour former le CV. Cela nécessite une énergie thermique importante telle que les radiations ultraviolettes.

Il est peu probable que cela se produira dans les eaux souterraines ou dans le sol.

### **3.5. CONTAMINATION PAR LES SOLVANTS**

Le CV peut provenir des procédés de production des solvants chlorés. Un peu de TCA est produit à partir du CV, et les gaz d'évacuation d'une usine modèle de distillation contiennent 0,1 % en masse de CV (Wolf et al., 1987).

Le gaz issu d'une colonne d'évacuation d'une entreprise produisant du PERC et du TCE contient 21% de CV et 16% de 1,1-DCE, en masse (USEPA, 1980). Ces données suggèrent que le CV et le 1,1-DCE puissent être présents en petite quantité dans le TCA, le PERC et le TCE vierges.



## 4. Conclusion

La relative solubilité des composés organochlorés volatils, ainsi que leur volatilité importante, font que les processus prépondérants de dégradation sont la dispersion, la dilution, la volatilisation et la biodégradation.

L'atténuation naturelle des solvants chlorés se traduit par une élimination progressive des atomes de chlore de la structure des solvants. Cette élimination du chlore se fait essentiellement par un processus de déhalogénéation réductive, mettant en jeu des bactéries (conditions biotiques / anaérobie). Pour ce type de polluants, des conditions réductrices, ainsi que la présence de bactéries adaptées, sont nécessaires.

La dégradation des solvants chlorés se fait également en conditions abiotiques par transformations physico-chimiques.

Ces deux mécanismes principaux conduisent pratiquement aux mêmes composés chlorés et peuvent avoir lieu en parallèle.

Ainsi, la mise en évidence de l'atténuation naturelle des solvants chlorés se fait par la détection de séquences où les solvants les plus halogénés sont prépondérants en début de panache (à proximité de la source), et disparaissent progressivement au profit de solvants moins halogénés au fur et à mesure que l'on avance dans le panache.

Les solvants chlorés peuvent également être formés de façon naturelle par des processus abiotiques à partir de la dégradation oxydante de la matière organique dans le sol, par exemple par réaction entre les substances humiques, les chlorures et un oxydant (ions ferriques ou radicaux hydroxyle). Aucune source microbienne ou de lumière n'est nécessaire pour réaliser cette réaction.



## 5. Bibliographie

- Al-Malack M.H., Sheikheldin S.Y. (2001) – Effect of solar radiation on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes. *Water Research*, 35 (14), 3283-3290.
- Ando M., Sayato Y. (1984) – Studies on vinyl chloride migrating into drinking water from polyvinyl chloride pipe and reaction between vinyl chloride and chlorine. *Water research*, 18 (3), 315-318.
- Banzer J.D. (1979) – The migration of vinyl chloride from PVC pipe into water. *J. Vinyl Technol.*, 1 (3), p. 164.
- Bouwer E.J. (1994) – Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, in *Handbook of Bioremediation* (Norris R.D., Hinchee R.E., Brown R., McCarty P.L., Semprini L., Wilson J.T., Kampbell D.H., Reinhard M., Bouwer E.J., Borden R.C., Vogel T.M., Thomas J.M., Wards C.H., Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p. 149-175
- Nowak C., Mossmann J.-R., Saada A. (2002) - Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre, rapport BRGM/RP- 51960-FR, 97 p., 9 fig., 10 tabl., 4 ann.
- Dressman R.C., McFarren E.F. (1978) – Determination of vinyl chloride migration from polyvinyl chloride and pipe into water. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 70 (1) p. 29.
- Glod G., Brodmann U., Angst W., Holliger C., Schwarzenbach R.P. (1997) - Corrinoid-Mediated Reduction of Tetrachloroethene, Trichloroethene, and Trichlorofluoroethene in Homogeneous Aqueous Solution: Reaction Kinetics and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1), 253-260.
- Isidorov V.A., Prilepski E.B., Povarov V.G. (1993) – Photochemically and optically active components of minerals and gas emissions of mining plants. *J. Ecol. Chem.*, 2-3, 201-207.
- Isidorov V.A., Povarov V.G. and Prilepski E.B. (1993) – Geological sources of volatile organic components in regions of seismic and volcanic activity. *J. Ecol. Chem.*, 1, 19-25.
- Keppler F., Borchers R., Praccht J., Rheinberger S., Scholer H.F. (2002) – Natural dormation of vinyl chloride in the terrestrial environment. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2479-2483.

McCarty P.L. (1985) – Application of biological transformations in groundwater, in *Proceedings Second International Conference on Groundwater Quality Research* (Durham N.W., Redefls A.E., Eds.), p. 6.

McCarty P.L., Semprini, L. (1994) – Ground-water treatment for chlorinated solvents, In *Handbook of Bioremediation* (Norris R.D., Hinchee R.E., Brown R., McCarty P.L., Semprini L., Wilson J.T., Kampbell D.H., Reinhard M., Bouwer E.J., Borden R.C., Vogel T.M., Thomas J.M., Ward C.H., Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL. p. 87-116.

National Research Council (2000) – Natural attenuation for groundwater remediation, ISBN 0-309-06932-7, National Academies Press, 274 p.

Parson F., Wood P.R., DeMARco J. (1984) – transformations of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 76, 56.

Torikai A., Hasegawa H. (1999) – Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 63, 441-445.

USEPA Organic Chemical Manufacturing vol 8 (december 1980), Selected Processes, Office and Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park.

Wolf K., Holland R., Rajaratnam A. (1987) – Vinyl chloride contamination : the hidden threat. *Journal of Hazardous Materials*, 15, 163-184.

Wood P.R., Lang R.F., Payan I.L. (1985) – Anaerobic transformation, transport, and removal of volatile organics in groundwater, in *Ground Water Quality* (Ward C.H., Giger W., McCarty P.L., Eds.), Wiley and Sons, p. 493.



**Centre scientifique et technique  
Service MMA/APO**

3, avenue Claude-Guillemin  
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34