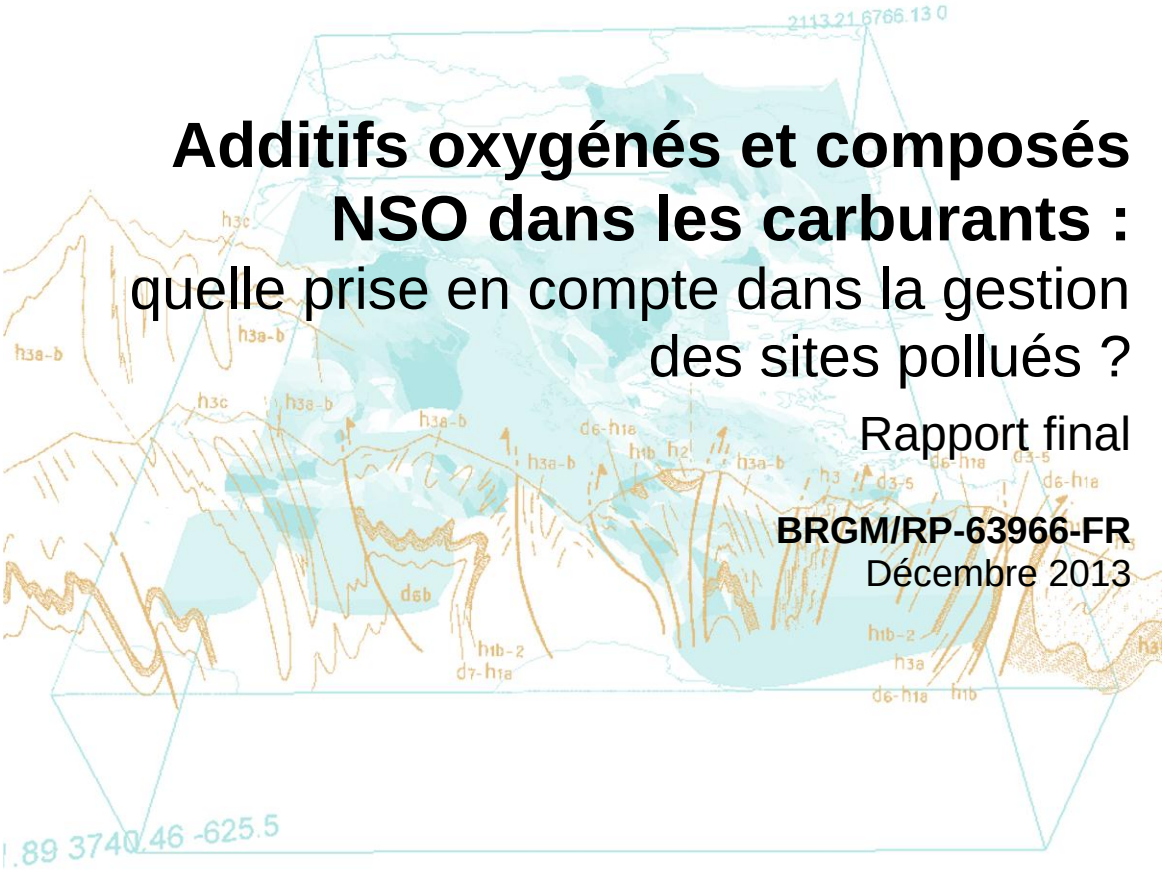
Document public



# Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants : quelle prise en compte dans la gestion des sites pollués ?

Rapport final

**BRGM/RP-63966-FR**
Décembre 2013

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Document public

# Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants : quelle prise en compte dans la gestion des sites pollués ?

Rapport final

**BRGM/RP-63966-FR**
Décembre 2013

**Coftier A., Boissard G., Colombano S.**

**Avec la participation de Caurant A., Amalric L., Jarzabek M.**

| Vérificateur : | Approbateur : |
|---|---|
| Nom : H. LEPROND | Nom : DÖRFLIGER N |
| Date : Le 17/10/2014 | Date : 17/10/2014 |
| Signature : | Signature : |
| (Ou Original signé par) | (Ou Original signé par) |

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

**Mots clés** : Additifs oxygénés, Composés NSO, Carburant, Sites pollués

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

**Coftier A, Boissard G., Colombano S. avec la collaboration de Caurant A., Amalric L. et Jarzabek M.** (2013) – Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants : quelle prise en compte dans la gestion des sites pollués ? – Rapport BRGM/RP-63966-FR, Rapport final, 261 p., 31 ill., 44 tab., 12 ann.

© BRGM, 2013, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

# Synthèse

Ce rapport présente un état des connaissances disponibles sur les additifs oxygénés et les composés NSO[1] susceptibles d'être présents dans les carburants fabriqués et / ou utilisés sur le territoire français et d'avoir impacté la qualité des milieux sol et eaux souterraines.

Sur la base de cet état des lieux, des recommandations sont proposées en termes, d'une part, de composés à rechercher dans le cadre des diagnostics environnementaux et, d'autre part, de connaissances à acquérir afin de mieux évaluer les pollutions associées à ces produits.

## ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

### Identification des additifs oxygénés et composés NSO

La présente étude a montré la grande multiplicité des additifs et des composés NSO pouvant être présents dans les carburants (plus d'une centaine d'additifs et plus d'une cinquantaine de familles d'additifs identifiés, de l'ordre de 14 000 composés NSO selon la norme NF ISO 11 504 de juillet 2012[2]) ainsi que la diversité des compositions des produits commercialisés, qui sont spécifiques à chaque société pétrolière, voire à chaque client de ces sociétés.

Au regard de ce constat, la sélection d'un nombre restreint de substances a été opérée dans la présente étude, pour aboutir à une liste initiale de 23 additifs oxygénés et composés NSO. Ces 23 substances correspondent aux substances ciblées par la norme NF ISO 11504 et aux substances usuellement prises en compte aux États-Unis, au Danemark et en Suède[3] dans les diagnostics de pollution par des produits pétroliers. Il s'agit de :

- 4 composés oxygénés de type éther ;
- 5 composés oxygénés de type alcool ;
- la famille des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) ;
- 11 composés NSO ;
- et 2 autres composés (amino-éthyl éthanolamine et tert-butyl formate).

En ce qui concerne les EMAG, les informations collectées révèlent une fréquence d'utilisation importante et de fortes teneurs dans les carburants diesels. Toutefois, ces composés sont des esters d'acides gras, produits majoritairement à partir d'huile de colza, et dans une moindre de mesure d'huile de tournesol. Aucune documentation consultée ne fait état d'enjeux environnementaux ou sanitaires associés à leur présence dans les milieux. Ce

[1] Composés contenant un atome d'azote (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O), incluant certains composés aromatiques polycycliques polaires (PAC polaires).

[2] Évaluation de l'impact du sol contaminé avec des hydrocarbures pétroliers.

[3] La norme NF ISO 11504 de juillet 2012 indique que ces 3 pays considèrent certaines.

constat a donc conduit à les exclure du champ de l'étude. La présente étude s'est donc intéressée à une liste de 22 substances.

## Présence des additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants

Les **additifs oxygénés** ont progressivement été introduits dans la composition des carburants automobiles dans les années 1970 en remplacement des alkyles de plomb, afin de réduire les émissions de plomb par les véhicules. À partir de 1992, l'Éthyl Tert-Butyl Éther (ETBE) a été utilisé fréquemment dans les essences françaises. Les additifs utilisés dans les essences commercialisées en France entre le milieu des années 1970 et 1992 sont mal connus. Il est probable que le Méthyl Tert-Butyl Éther (MTBE) ait été utilisé majoritairement, tant en termes de fréquence d'utilisation que de teneur, pendant cette période. L'ajout des additifs aux essences est effectué au niveau des dépôts secondaires, là où sont stockés les produits raffinés avant commercialisation. Les données disponibles sur les teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France sont parcellaires et exclusivement postérieures à 2000. Elles révèlent que les substances les plus fréquemment utilisées et présentes en plus forte teneur dans les essences sont l'ETBE, l'éthanol et, dans une moindre mesure, le MTBE.

Les données collectées sur les carburants utilisés dans le secteur aéronautique montrent que ceux-ci sont beaucoup moins concernés par la présence d'additifs. Aucune mention des additifs ciblés dans ces carburants n'a été retrouvée dans la littérature consultée.

Au-delà des caractéristiques très générales résumées ici, la nature des additifs stockés sur les dépôts et incorporés dans les carburants dépend aussi des exigences des clients de ces dépôts (grandes surfaces, compagnies pétrolières). Les teneurs des différents additifs ajoutés à chaque type de carburant commercialisé relèvent du secret industriel propre à chaque compagnie. Ces données ne sont donc pas accessibles.

D'autre part, du fait des opérations de cessions acquisitions, de fusions entre compagnies pétrolières, les dépôts ont pu être exploités par des opérateurs différents au cours de leur histoire, chacun d'eux ayant utilisé des additifs spécifiques visant à répondre aux multiples demandes de leur clientèle, clientèle dont les besoins ont également évolué au cours du temps. De ce fait, les pollutions des dépôts par des additifs peuvent êtres multiples et complexes.

Les **composés NSO** sont présents naturellement dans les pétroles bruts, et peuvent persister dans les produits pétroliers après raffinage.

Des informations sont disponibles sur les teneurs en N, S et O dans les pétroles bruts et les teneurs en S et O dans les carburants.

En revanche, les informations collectées relatives à l'identification et à la teneur des multiples molécules azotées, soufrées et oxygénées présentes dans les bruts et les carburants sont très parcellaires. Les seules estimations disponibles portent sur le benzothiophène, le dibenzothiophène et les dibenzothiophènes alkylés dans les diesels. Ce manque d'information s'explique par la diversité des composés NSO présents dans les pétroles bruts (de l'ordre de 14 000 composés selon la norme NF ISO 11504 de juillet 2012), ainsi que par les mélanges et les procédés de traitement que subissent ces produits dans les

raffineries. Même si la composition des produits pétroliers commercialisés répond aux spécifications réglementaires européennes (teneur en O, teneur en S), la nature des composés NSO et leurs teneurs sont variables d'une compagnie pétrolière à l'autre, d'une raffinerie à l'autre, et pour une même raffinerie dans le temps, en fonction des bruts utilisés, de leur mélange, et des procédés de raffinage mis en œuvre pour répondre aux besoins du marché.

*En définitive, l'étude a montré que la fréquence et/ou la teneur dans les carburants de 12 substances (parmi les 22 étudiées) ne sont pas documentées.*

## Comportement dans l'environnement des additifs oxygénés et des composés NSO

Un travail de recensement des propriétés physico-chimiques et des données bibliographiques d'occurrence dans les milieux a été mené pour les 22 composés ciblés. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- les **additifs oxygénés de type éthers** (MTBE, ETBE, TAME[4] et DIPE[5]) sont considérés comme volatils et très mobiles dans les eaux souterraines (car solubles, hydrophiles et globalement peu dégradables). En particulier, le MTBE se déplace plus rapidement dans les eaux souterraines que certaines substances fréquemment considérées dans les diagnostics (comme le benzène par exemple) et peut former des panaches de pollution plus longs et plus précoces que ceux associés aux substances usuellement recherchées ;
- les **alcools** présentent un caractère très soluble, hydrophile et volatil et sont globalement dégradables. Ils présentent donc une forte mobilité dans les eaux souterraines et l'air, mais leurs possibilités de transfert sont limitées par leur cinétique de dégradation relativement élevée ;
- les **composés NSO** ne constituent pas une famille homogène en termes de comportement dans l'environnement. Ils présentent des comportements contrastés d'un composé à l'autre : peu solubles à très solubles, hydrophobes à hydrophiles, volatils à non volatils, peu à très dégradables. De ce fait, l'évaluation des possibilités de migration de ces composés est à mener substance par substance.

## Enjeux associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Un travail de recensement des propriétés intrinsèques des substances et des valeurs de gestion, susceptibles de contraindre le libre usage des milieux a été mené pour les 22 composés ciblés. Dans ce cadre, afin d'apprécier les enjeux associés à ces composés, ont été collectées des données sur les propriétés organoleptiques (seuils de goût et d'odeur), les propriétés toxicologiques (valeurs toxicologiques de référence disponibles pour les voies

[4] Tert-Amyl Méthyl Éther

[5] Éther diisopropylique

d'administration orale et inhalation) et les valeurs guides ou de gestion existantes à l'étranger sur les milieux eau, air et sol. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- le MTBE et l'ETBE possèdent des seuils de détection du goût et de l'odeur dans l'eau très bas. Ces propriétés sont importantes, car les paramètres « odeur » et « saveur » font l'objet de références de qualité pour les eaux destinées à la consommation humaine en France (article R1321-2 et annexe 13-1 du Code de la Santé Publique) ;
- en ce qui concerne la dangerosité des substances : 7 substances possèdent une valeur toxicologique de référence (VTR) validée pour l'ingestion[6] et 4 substances possèdent une VTR validée pour l'inhalation[7] ; 10 substances ne possèdent aucune VTR, ni pour l'ingestion ni pour l'inhalation, que celle-ci soit validée ou provisoire ;
- plusieurs pays possèdent des valeurs guides, de gestion et/ou réglementaires (USA, Canada, Danemark, Pays-Bas, Allemagne, Suisse). En France, il n'existe pas de valeur spécifique aux substances considérées.

## Moyens analytiques et capacité de traitement des pollutions des milieux

Les méthodes d'analyse et de traitement des 22 additifs oxygénés et composés NSO ciblés ont été recensées. Sur cette base, ont été appréciées la faisabilité des analyses dans les différentes matrices (air, eau, sol), les possibilités de traitement des pollutions et le surcoût associé au traitement spécifique de ces substances par rapport au traitement des composés classiquement pris en compte.

Les principaux résultats sont les suivants :

- **Capacité analytique des additifs oxygénés et composés NSO dans les différentes matrices :**
  - les 22 substances peuvent être analysées dans l'eau sans verrou analytique. Pour chacune d'entre elles, soit il existe des méthodes de dosage normées spécifiques, soit le dosage est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules,
  - tous les additifs oxygénés de type éther et alcool peuvent être analysés sans verrou analytique dans l'air et dans le sol. En revanche, l'analyse de certaines autres substances dans l'air (5 substances) et le sol (6 substances) nécessite un développement technique spécifique.

*Remarque : l'absence de verrou en termes de faisabilité analytique ne signifie pas que la méthode analytique la plus adaptée ait été identifiée. Un travail de sélection de cette méthode pourrait être nécessaire. À cet effet, le groupe de travail national, associant le BRGM, le Ministère de l'écologie, des établissements publics (ADEME, INRA, INERIS), des*

[6] 10 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

[7] 6 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

*représentants des métiers de la dépollution (UPDS), d'organismes de normalisation et d'accréditation (AFNOR, COFRAC) et de six laboratoires travaillant dans le domaine des sites et sols pollués, qui mène actuellement des travaux visant à recommander des méthodes de conditionnement (stabilisation notamment) et d'analyse pour un certain nombre de substances, pourrait être sollicité ;*

- **Capacité à traiter les éventuelles pollutions par les additifs oxygénés et les composés NSO :**
  - toutes les substances (au nombre de 22) peuvent être traitées en utilisant des techniques conventionnelles,
  - selon les substances, l'impact financier sur le coût de la dépollution est variable :
    - nul pour les alcools qui, soit sont dégradés sans traitement particulier, soit peuvent l'être au moyen des techniques envisagées pour traiter les autres substances,
    - faible pour les composés NSO car, compte tenu des similarités entre les composés NSO poly-aromatiques et les HAP (structures moléculaires et comportement dans l'environnement proches), les techniques de traitement dont l'efficacité est reconnue pour les HAP peuvent également être envisagées pour traiter les composés NSO poly-aromatiques,
    - important pour les éthers (coût de dépollution potentiellement multiplié par un facteur supérieur à 2), compte tenu de leur très grande mobilité dans les eaux souterraines. Toutefois, si le traitement de la source est engagé rapidement après le déversement ou la fuite, et donc si le panache de pollution dans les eaux souterraines reste de faible ampleur, l'impact financier sur les coûts de dépollution peut être limité.

## Évaluation générique des substances à prendre en compte en l'état actuel des connaissances

Sur la base des informations collectées, une évaluation générique de la nécessité de prendre en compte les substances ciblées, dans le cadre de la gestion des sites pollués, a été menée. Cette évaluation a été réalisée pour trois configurations d'exposition types différentes :

- la présence d'un usage des eaux souterraines en aval de la source de pollution ;
- la présence d'un bâtiment au niveau de la source ;
- la présence de sols non recouverts au niveau de la source.

Pour chaque configuration et pour chaque composé, les connaissances disponibles relatives aux éléments suivants ont été confrontées entre elles au moyen d'un système de cotation standardisé :

- la présence des composés dans les carburants (fréquence d'utilisation et teneur dans les carburants) ;

- leur comportement dans l'environnement (solubilisation, rétention dans les sols, volatilisation, dégradation) ;
- les enjeux associés à chacun d'eux (toxicologiques, organoleptiques, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger).

*Remarque : Les configurations considérées, bien que fictives, se justifient par des épisodes de contamination réels, notamment en France en qui concerne l'eau destinée à la consommation humaine. Toutefois, ces configurations ne sont adossées à aucun contexte environnemental quel qu'il soit. De ce fait, les résultats de cette évaluation doivent être considérés comme génériques et sont fournis à titre indicatif. Ils ne se substituent pas à une analyse de chaque situation singulière, tenant compte des spécificités du site et de son environnement. Par ailleurs, ces résultats sont établis sur la base des connaissances disponibles et consultées en début novembre 2013 (notamment en ce qui concerne les VTR).*

Les résultats de cette évaluation sont les suivants :

- **l'exclusion *a priori* de l'ensemble des 22 composés de la liste initiale ne peut être justifiée dans toutes les configurations considérées ;**
- **les substances dont la prise en compte est recommandée, de manière systématique ou au cas par cas, pour au moins une configuration sont :**
  - **l'ETBE** (éthyl tert-butyl éther – CAS n° 637-92-3), qui est utilisé en France dans les essences depuis 1992 ;
  - **le MTBE** (méthyl tert-butyl éther – CAS n° 1634-04-4), qui est utilisé dans les essences en Europe depuis le milieu des années 1970 ;
  - **le DIPE** (éther diisopropylique – CAS n° 108-20-3), pour lequel les informations consultées indiquent toutefois qu'il est peu fréquent dans les carburants français ;
  - **le méthanol** (CAS n° 67-56-1), qui est identifié comme un additif des essences mais pour lequel les données collectées indiquent une fréquence d'utilisation faible dans les essences françaises depuis au moins 2006 ;
  - **le TBA** (alcool butylique tertiaire, CAS n° 75-65-0), qui est à la fois une impureté présente à l'état de trace dans les produits commercialisés d'ETBE et de MTBE et un produit de dégradation de ces deux composés ;
  - **le dibenzothiophène** (CAS n° 132-65-0), qui est un composé aromatique soufré présent dans les carburants, en particulier les diesels.

Pour ces six substances, dont la prise en compte est recommandée pour au moins une configuration, les données collectées montrent l'absence de verrou en termes analytiques. En effet, pour tous ces composés, et dans toutes les matrices (eau, sol, air) :

- soit il existe des méthodes de dosage normées spécifiques ;
- soit le dosage est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules et les laboratoires proposent usuellement une analyse quantitative de la molécule.

À l'heure actuelle, le groupe de travail national sur les protocoles d'analyses élabore des recommandations pour le MTBE, l'ETBE dans les sols et a inscrit à son plan de travail le méthanol, l'éther diisopropylique (DIPE), l'alcool butylique tertiaire (TBA) et le dibenzothiophène.

Indépendamment de ces travaux, il a été contrôlé dans le cadre de la présente étude que les limites de quantification atteignables en laboratoire dans les matrices pertinentes sont bien inférieures aux valeurs de comparaison associées[8], pour les six substances retenues.

De plus, toutes ces substances sont traitables dans les sols et dans les eaux par des techniques de dépollution conventionnelles. Leur traitement génère cependant un surcoût, variable selon le composé, fort en cas de présence d'ETBE, de MTBE et de DIPE, faible en cas de présence de TBA et de dibenzothiophène et nul en cas de présence de méthanol.

**Ainsi, sur la base d'une évaluation qualitative générique, la présente étude permet de recommander dès à présent six molécules d'intérêt à prendre en compte en priorité en cas de problématique de pollution par des carburants : ETBE, MTBE, DIPE, méthanol, TBA et dibenzothiophène.**

## DÉMARCHE DE SÉLECTION SPÉCIFIQUE DES SUBSTANCES À PRENDRE EN COMPTE

### Un processus en évolution constante

Les informations fournies dans le présent rapport et l'évaluation générique sont basées sur un état des connaissances réalisé en novembre 2013.

De plus, les données collectées ne portent que sur les propriétés intrinsèques des substances, indépendamment de tout contexte environnemental et du nombre réel de composés potentiels. De ce fait, une évaluation spécifique conduisant au choix d'une liste d'additifs oxygénés et de composés NSO à retenir dans la gestion des sites pollués est à mener pour chaque site. Cette évaluation spécifique doit se baser sur :

- un schéma conceptuel spécifique, tenant compte des caractéristiques du site et de son contexte environnemental, notamment de la nature des produits susceptibles d'être présents, de leur propriétés physico-chimiques, des possibilités de transfert des substances, des enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces composés dans les milieux ;
- l'évolution des connaissances sur les additifs oxygénés et composés NSO potentiellement présents. En effet, l'acquisition de nouvelles connaissances sur la composition des carburants devrait conduire à remettre en question la liste initiale des 22 composés. De même, les connaissances sur le devenir de ces composés dans

[8] Les tests effectués ont consisté :

- pour l'eau : en des comparaisons les valeurs de gestion à l'étranger pour l'usage eau potable ;
- pour l'air et les sols : en des calculs de risques par inhalation et ingestion de sol respectivement.

l'environnement, en particulier leur dégradation, ainsi que les connaissances sur leur dangerosité sont susceptibles d'évoluer.

## Démarche de sélection proposée

Au vu des résultats de l'évaluation générique, **face à toute problématique de pollution par des carburants, il est proposé d'évaluer systématiquement la pertinence de prendre en compte chacun des composés ciblés (22 dans l'état actuel des connaissances), en portant une attention particulière à six d'entre eux (ETBE, MTBE, DIPE, méthanol, TBA et dibenzothiophène).**

Une réflexion phasée, reposant sur les étapes usuelles de construction d'un schéma conceptuel, permettra de définir la liste des additifs oxygénés et composés NSO qu'il est pertinent de rechercher :

- 1ère étape : évaluation de leur présence dans les carburants ;
- 2ème étape : analyse de leur comportement dans l'environnement ;
- 3ème étape : analyse des enjeux environnementaux et sanitaires associés ;
- 4ème étape : vérification des possibilités d'analyse et évaluation de la capacité de traitement des pollutions des milieux.

Cette réflexion doit être menée au plus tôt car, pour les éthers en particulier, leur vitesse de transport dans les eaux souterraines plus importante, peut conduire à la création de panaches en nappe précoces, plus étendus que ceux associés aux substances couramment recherchées (BTEX[9] par exemple).

- **1ère étape : évaluation de la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants**

Il convient d'évaluer la probabilité de présence et la teneur de ces substances dans les carburants ayant potentiellement pu être fabriqués, stockés, utilisés, déversés sur le site.

Les pollutions par les additifs et composés NSO peuvent êtres multiples et complexes (en raison de la multiplicité des composés pouvant être présents dans les carburants et la diversité des compositions des produits commercialisés spécifiques à chaque compagnie pétrolière). Dans la pratique, la collecte d'informations sur la probabilité de présence de ces composés et leur teneur dans les carburants sur un site constitue donc une tâche complexe, mais essentielle afin de sélectionner spécifiquement les substances à prendre en compte.

[9] Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes

- **2ème étape : analyse du comportement dans l'environnement des additifs oxygénés et composés NSO**

Dans un 2ème temps, il convient de caractériser le comportement des additifs et composés NSO potentiellement présents dans les carburants déversés et d'évaluer les possibilités de transferts de ces composés vers les milieux à protéger au regard du schéma conceptuel spécifique au site et son voisinage.

Il peut s'agir notamment d'infiltration vers les eaux souterraines et de migration dans le sens d'écoulement, de volatilisation et de migration vers l'air intérieur des bâtiments, de rétention dans les sols de surface accessibles à des populations.

Cette analyse du comportement des substances repose notamment sur la connaissance des conditions physico-chimiques des milieux dans lesquels les substances sont susceptibles d'être présentes et de migrer (contexte hydrogéologique, conditions de dégradation, de rétention dans les sols, …), du caractère récent ou non du déversement, de la présence ou de l'absence de produit pur.

- **3ème étape : Analyse des enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement**

Dans un 3ème temps, il convient d'identifier et d'analyser les enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces composés dans l'environnement.

Cette analyse s'appuie sur l'identification des usages actuels et/ou futurs à protéger au droit et au voisinage du site, des éventuels objectifs de qualité des milieux et de la dangerosité des substances.

Elle est, de même que les étapes précédentes de la démarche, à décliner de manière spécifique au site et à son environnement.

- **4ème étape : Vérification des possibilités d'analyse et évaluation de la capacité de traitement des pollutions des milieux**

À ce stade de la démarche, il convient d'apprécier la capacité à gérer les éventuelles pollutions par les substances considérées au regard :

- des capacités analytiques, en usage au moment de l'étude, des laboratoires ;
- des techniques de traitement disponibles et les plus adaptées ;
- des contraintes associées à la gestion de ces pollutions (conditions physico-chimiques des milieux, contraintes budgétaires, contraintes spatio-temporelles, …).

Par ailleurs, il est à souligner que la recherche de certaines substances (additifs ou composés NSO) peut présenter un intérêt indépendamment des stricts enjeux environnementaux. La connaissance de leur présence/absence et de leur concentration dans les milieux peut permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu. C'est notamment le cas :

- de certains composés NSO et additifs oxygénés, qui peuvent être utilisés pour discriminer différentes sources de pollution et dater des événements de pollution (techniques résultant de la forensie environnementale) ;
- du TBA, qui peut représenter un indice qualitatif de dégradation des éthers ;
- de l'éthanol, dont la présence peut influencer le transport et l'atténuation des hydrocarbures pétroliers.

## PERSPECTIVES

**Il est à noter que la présente étude se base sur les connaissances scientifiques disponibles et examinées dans le présent rapport (élaboré à fin 2013).** Cette étude a mis en évidence la nécessité de prendre en compte les additifs oxygénés et les composés NSO dans les diagnostics environnementaux (comme le font déjà de nombreux pays européens), mais aussi de nombreuses lacunes quant aux données disponibles sur les composés listés, lacunes qui affectent ou limitent les conclusions au regard de la nécessité ou non d'intégrer ces substances dans les processus de gestion des sites pollués.

Si l'on considère les seules 22 substances retenues en première approche, dans plus de la moitié des situations évaluées (pour chaque composé et pour chaque configuration), les données peuvent être considérées comme insuffisantes, attestant ainsi du manque de connaissances sur :

- la présence de ces composés dans les carburants : L'absence de données sur la fréquence et/ou la teneur dans les carburants constitue un point bloquant pour 12 substances ;
- leur toxicité : L'absence de valeur toxicologique de référence (VTR) pour l'ingestion ou l'inhalation est un point bloquant pour 14 substances ;
- la présence du TBF (tert-butyl formate) dans les milieux, en raison du manque de données sur le degré de dégradation et d'apparition de cette substance.

La présente étude s'est intéressée à une liste initiale, nécessairement restreinte, de 22 additifs oxygénés et composés NSO. Or, d'après les données disponibles, de nombreuses autres substances sont présentes dans les carburants. Cette liste devrait donc évoluer et être complétée par d'autres substances sur lesquelles une évaluation similaire serait à mener.

Ainsi, les résultats de la présente étude pourraient servir de **base à une réflexion plus approfondie sur les additifs oxygénés et composés NSO dans les pollutions par des produits pétroliers**.

Afin de pallier au manque de connaissances constaté, tant en termes de composition des carburants que de toxicité de leurs constituants, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- **une concertation avec l'UFIP[10] et l'IFP[11]** pour évaluer les possibilités d'amélioration des connaissances sur la composition des carburants actuels et passés ;
- **des échanges avec l'Anses[12] et la DGS[13]** afin de présenter les résultats de la présente étude et les besoins en termes de développement des connaissances toxicologiques. L'absence de valeur toxicologique de référence validée a été constatée pour 10 substances (sur les 22 considérées) et a été un point bloquant dans l'évaluation générique pour 14 substances, mais une priorisation des besoins pour répondre aux enjeux de la gestion des sites pollués par des carburants peut être établie : il conviendrait de faire porter les efforts de développement sur le DIPE, le TAME, le TBA, l'éthanol, le dibenzothiophène et le thiophène.

[10] Union Française des Industries Pétrolières

[11] Institut Français du Pétrole

[12] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

[13] Direction Générale de la Santé

# Sommaire

**1. Introduction et objectifs ..... 21**

**2. Périmètre de l'étude ..... 23**

**3. Présence (fréquence d'utilisation et teneurs) des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants ..... 27**

3.1. LES ADDITIFS OXYGÉNÉS DES ESSENCES ..... 27
3.1.1. Le remplacement du plomb dans les essences ..... 27
3.1.2. Production et importation des additifs en France ..... 29
3.1.3. Ajout des additifs dans les dépôts secondaires ..... 29
3.1.4. Teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France et dans l'Union Européenne ..... 30
3.1.5. Conclusion ..... 34

3.2. LES ADDITIFS OXYGÉNÉS DES DIESELS : LES ESTERS MÉTHYLIQUES D'ACIDES GRAS (EMAG) ..... 37
3.2.1. Que sont les EMAG ? ..... 37
3.2.2. Utilisation et teneurs en EMAG dans les carburants diesel français ..... 37
3.2.3. Conclusion ..... 38

3.3. LES COMPOSÉS NSO ..... 38

**4. Comportement et présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement ..... 41**

4.1. COMPORTEMENT ..... 41
4.1.1. Composés oxygénés de type éthers ..... 44
4.1.2. Composés oxygénés de type alcools ..... 46
4.1.3. Composés NSO ..... 47

4.2. PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT ..... 47

**5. Identification des enjeux associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement ..... 49**

5.1. PROPRIÉTÉS TOXICOLOGIQUES ..... 49

5.2. PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES ..... 54

5.3. VALEURS GUIDES ET DE GESTION EXISTANTES À L'ÉTRANGER ..... 55

**6. Synthèse des données sur la gestion de ces composés ..... 59**

6.1. A L'ÉTAT DU DIAGNOSTIC ..... 59
6.1.1. Où les rechercher ? Comment ? ..... 59
6.1.2. Méthodes analytiques applicables pour le dosage des additifs de carburants . 67

6.2. TECHNIQUES DE TRAITEMENT ..... 70
6.2.1. Additifs oxygénés du type éthers et alcools ..... 70
6.2.2. Composés NSO polycycliques aromatiques ..... 71

6.3. MODALITÉS DE SUIVI DES ADDITIFS DE CARBURANTS ..... 72
6.3.1. Additifs oxygénés de type éthers ..... 72
6.3.2. Additifs oxygénés de type alcools ..... 73
6.3.3. Composés NSO ..... 73

**7. Evaluation générique des substances à prendre en compte en l'état actuel des connaissances ..... 75**

**8. Conclusions et perspectives ..... 84**

8.1. ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES ..... 85
8.1.1. Identification des additifs oxygénés et composés NSO ..... 85
8.1.2. Présence des additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants ..... 86
8.1.3. Comportement dans l'environnement des additifs oxygénés et des composés NSO ..... 87
8.1.4. Enjeux associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement ..... 87
8.1.5. Moyens analytiques et capacité de traitement des pollutions des milieux ..... 88
8.1.6. Evaluation générique des substances à prendre en compte en l'état actuel des connaissances ..... 89

8.2. DÉMARCHE DE SÉLECTION SPÉCIFIQUE DES SUBSTANCES À PRENDRE EN COMPTE ..... 91
8.2.1. Un processus en évolution constante ..... 91
8.2.2. Démarche de sélection proposée ..... 92

8.3. PERSPECTIVES ..... 94

**9. Bibliographie ..... 97**

# Liste des illustrations

Figure 1 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthanol)…….. 31

Figure 2 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule). …… 32

Figure 3 : Évolution des proportions moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP95 commercialisées en France entre 2000 et 2009. …… 33

Figure 4 : Évolution des teneurs moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP98 commercialisées en France entre 2000 et 2009. …… 33

Figure 5 : Représentation schématique des différentes étapes d'extension d'un panache de MTBE, benzène, toluène et xylènes dans les eaux souterraines, suite à un déversement d'essence sans plomb (Stupp, 2007). …… 45

Figure 6 : Exemples de source de pollution par le MTBE (API, 2000). …….. 63

Figure 7 : Cas d'un échantillonnage simple niveau, interceptant les eaux souterraines sous le panache de pollution. …… 64

Figure 8 : Présence d'une zone aux conditions anaérobies et délimitation de la trajectoire d'un panache de MTBE (API, 2000). …….. 73

Figure 9 : Historique de l'élimination du plomb dans les essences en Europe (CONCAWE, 2013) …… 115

Figure 10 : Localisation des sites de production d'additifs de type éthers (MTBE, ETBE et TAME) et présentation de leurs capacités (EFOA, 2010 ; dans CONCAWE, 2012)……118

Figure 11 : Capacités de production du MTBE, de l'ETBE et du TAME en Europe en 2002, 2005 et 2010 (CONCAWE, 2012)…… 119

Figure 12 : Teneurs en additifs oxygénés MTBE, ETBE et éthanol dans les essences de 100 stations-services européennes (CONCAWE, 2012). …… 122

Figure 13 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthanol). …… 123

Figure 14 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule). …… 124

Figure 15 : Evolution des proportions moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP95 commercialisées en France entre 2000 et 2009. …… 126

Figure 16 : Évolution des teneurs moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP98 commercialisées en France entre 2000 et 2009. …… 127

Figure 17 : Teneurs en EMAG dans les diesels de 142 stations-services européennes (CONCAWE, 2012)..…… 130

Figure 18 : Résultats du contrôle de la qualité des diesels par la DGE en France entre 2006 et 2012. …… 131

Figure 19 : Diagramme ternaire montrant la composition de 636 huiles (en % massique) (Tissot et Welte, 1984 ; dans Lannuzel, 2010). …… 133

Figure 20 : Résultats du contrôle de la qualité des carburants par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en soufre). …… 138

Figure 21 : Résultats du contrôle de la qualité des carburants par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en oxygène). …… 139

Figure 22 : Comparaison de la distribution entre les différentes phases (eau, air, sol) pour le benzène et le MTBE (API, 2000). …… 145

Figure 23 : Voie de dégradation aérobie du MTBE/TBA en HIBA (Debor & Bastiaens, 2007)..... 147

Figure 24 : Voie proposée pour la biodégradation des composés oxygénés par la souche PM1 (Church et al, 2000). …… 148

Figure 25 : Longueur (moyenne et maximale) des panaches de pollution des principaux composés organiques (Stupp et al, 2007). …… 149

Figure 26 : Modèle conceptuel du comportement et du devenir du MTBE dans l'environnement (Rosell et al, 2007). ……170

Figure 27 : Graphique de comparaison du logKoc des différentes substances. …… 180

Figure 28 : Graphique de comparaison de la solubilité pour les différentes substances. …… 181

Figure 29 : Graphique de comparaison de la pression de vapeur pour les différentes substances…. 181

Figure 30 : Graphique de comparaison de la constante de Henry pour les différentes substances…. 182

Figure 31 : Différentes voies métaboliques de dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les microorganismes (Haritash et Kaushik, 2009)…… 248

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Substances considérées dans le cadre de l'étude.…… ……24

Tableau 2 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe. ……28

Tableau 3 : Synthèse des données relatives à la présence des additifs oxygénés dans les carburants : appréciation de leur fréquence et de leur teneur……35

Tableau 4 : Synthèse des données relatives à la présence des composés NSO dans les carburants : appréciation de leur fréquence et de leur teneur. ……39

Tableau 5 : Synthèse du comportement des principaux additifs de carburants……..42

Tableau 6 : Données toxicologiques chroniques disponibles pour les additifs oxygénés. ……50

Tableau 7 : données toxicologiques chroniques disponibles pour les composés NSO. ……52

Tableau 8 : Seuils de détection du goût et de l'odeur pour le MTBE et l'ETBE dans l'eau (AFSSA, 2010). ……54

Tableau 9 : Appréciation de l'abondance et/ou du caractère contraignant des valeurs guides ou de gestion existantes à l'étranger. ……56

Tableau 10 : Faisabilité analytique des différents composés. ……68

Tableau 11 : Substances classées en catégorie 1 ou 2 pour au moins un scénario. ……77

Tableau 12 : Substances classées en catégorie 3 pour au moins un scénario, les autres scénarios conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.…… ……..78

Tableau 13 : Capacité à gérer les éventuelles pollutions pour les substances. ……83

Tableau 14 : Liste des substances constitutives des additifs d'essence identifiés. ……102

Tableau 15 : Liste des substances constitutives des additifs de carburants de type diesel identifiés…...105
Tableau 16 : Composition et utilisations des additifs dans l'aéronautique……110
Tableau 17 : Liste des substances constitutives des additifs de carburants d'aviation identifiés……...111
Tableau 18 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences. ……115
Tableau 19 : Spécification des essences définies par les directives européennes successives……116
Tableau 20 : Teneurs en éthers moyennes, médianes, et maximales dans les essences commercialisées dans les 27 pays de l'Union Européenne (CONCAWE, 2012)……...125
Tableau 21 : Caractéristiques de plusieurs pétroles bruts (Wauquier, 1994). ……..133
Tableau 22 : Teneur en composés azotés (hors additifs) dans le diesel (TPHCWG – vol.2, 1998)……..135
Tableau 23 : Évolution des teneurs maximales en soufre dans les essences et diesels commercialisés au sein de l'UE (mg/kg). ……137
Tableau 24 : Teneur en composés soufrés dans les produits pétroliers (TPHCWG – vol.2, 1998)……...137
Tableau 25 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des éthers par les radicaux hydroxyles.145
Tableau 26 : Nombre de cas où la biodégradation a été observée en micro-cultures et sur site (Concawe, 2012). …… 146
Tableau 27 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des alcools par les radicaux hydroxyles..…….. ……..151
Tableau 28 : Métabolites et produits de biodégradation de l'éthanol (Powers et al., 2003)……152
Tableau 29 : Temps de demi-vie de la dégradation aérobie et anaérobie de l'éthanol (Powers et al., 2003). ……152
Tableau 30 : Nombre de cas où la biodégradation a été observée en micro-cultures et sur site (Concawe, 2012). …… 154
Tableau 31 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des alcools par les radicaux hydroxyles.156
Tableau 32 : Répartition du nombre d'états américains pour lesquels le programme de suivi de la qualité de puits publics d'approvisionnement en eau potable nécessite l'analyse en routine des composés de type éther. …….. 172
Tableau 33 : Impact de la présence de MTBE sur les coûts de dépollution (NEIWPCC, 2006)…… 208
Tableau 34 : Nombre d'états des États-Unis précisant si les additifs oxygénés ont eu un impact notable sur les coûts de dépollution sur leur territoire (NEIWPCC, 2006)…… 209
Tableau 35 : Techniques de dépollution envisageables pour traiter les additifs oxygénés…… 210
Tableau 36 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par air sparging (US-EPA, 2004). ……211
Tableau 37 : Caractéristiques des réactions d'oxydation du MTBE induites par différents réactifs (d'après US-EPA, 2004). …… 219
Tableau 38 : Description des dispositifs d'ISCO (d'après US-EPA, 2004). …… 220
Tableau 39 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par ISCO (US-EPA, 2004). 221
Tableau 40 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par biodégradation in situ (US-EPA, 2004). ……223

Tableau 41 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par pompage-traitement (US-EPA, 2004). ……..226

Tableau 42 : Fréquence d'utilisation des différents procédés de traitement ex situ des eaux souterraines pompées (US-EPA, 2004). ……227

Tableau 43 : Coûts unitaires de traitement ex situ d'eaux contenant du MTBE (€ / 100 $m^3$ traités)……. 228

Tableau 44 : Comparaison des coûts et durées des différentes techniques de dépollution des eaux souterraines. ……. 239

## Liste des annexes

Annexe 1 : Identification des additifs des carburants automobiles

Annexe 2 : Identification des additifs des carburants d'aviation

Annexe 3 : Présence (fréquence d'utilisation et teneurs) des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants

Annexe 4 : Données sur le comportement des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Annexe 5 : Données sur la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Annexe 6 : Propriétés physico-chimiques des additifs oxygénés et composés NSO

Annexe 7 : Synthèse des valeurs toxicologiques de référence (VTR) disponibles pour les additifs oxygénés et composés NSO

Annexe 8 : Compilation des valeurs guides ou de gestion identifiées à l'étranger pour les milieux eau, sol et air

Annexe 9 : Normes relatives à l'analyse des additifs oxygénés et des composés NSO

Annexe 10 : Traitement des milieux pollués par des additifs oxygénés de type éthers et alcools

Annexe 11 : Traitement des milieux pollués par des composés NSO

Annexe 12 : Tableau de cotation des différents critères utilisés pour évaluer la nécessité de prendre en compte les additifs oxygénés et les composés NSO considérés dans la présente étude

# 1. Introduction et objectifs

À la fin des années 70, des additifs oxygénés ont été introduits dans les essences en substitution des additifs au plomb afin d'augmenter l'indice d'octane et de réduire les émissions de plomb dans les gaz d'échappement des véhicules. De par leur structure chimique, ces additifs possèdent une grande solubilité dans l'eau et un taux de dégradation plus faible que bon nombre de composés de l'essence, ce qui leur confère une mobilité et une persistance accrues dans les eaux souterraines. De nombreuses études révèlent que l'un de ces additifs, le MTBE (Méthyl tert-butyl éther), forme des panaches de pollution plus étendus que ceux provoqués par les autres constituants d'essence et que, même à de très faibles concentrations, il peut rendre une eau impropre à la consommation.

Par ailleurs, des composés contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène (composés NSO) sont naturellement présents dans le pétrole brut (pétrole avant raffinage) et sont susceptibles de persister après raffinage. Ces composés NSO incluent certains composés aromatiques polycycliques polaires (PAC polaires). La structure de certains de ces composés s'apparente aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), ce qui conduit à s'interroger sur leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

Des situations problématiques liées à la présence de certains de ces composés dans l'environnement ont été rencontrées dans différents pays. Par exemple, en 1995, aux États-Unis, la présence de MTBE dans des captages d'eau potable (Santa Monica, Californie) a conduit à la perte de 71 % de l'approvisionnement en eau. En France, différents épisodes de contamination des eaux à l'ETBE (Ethyl tert-butyl éther) ont été recensés à la fin des années 2000, conduisant, selon les cas, à l'arrêt de la production d'eau embouteillée, la contamination du réseau d'eau potable publique, la mise en place d'une restriction d'usage de l'eau du robinet et la distribution d'eau en bouteille à la population.

La problématique de pollution par les additifs et composés NSO est d'ores et déjà prise en compte dans la gestion des sols pollués aux hydrocarbures dans différents pays. Les États-Unis ont, par exemple, fixé des normes de potabilité pour certains composés. En France, la gestion des pollutions par des produits pétroliers raffinés, conformément à la méthodologie relative aux sites et sols pollués (note ministérielle du 8 février 2007), permet de prendre en compte la spécificité du site. Pour autant, les retours d'expérience montrent que, bien souvent, seuls les polluants suivants sont pris en compte : TPH (Total Petroleum Hydrocarbons), des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes), des HAP et ponctuellement quelques additifs oxygénés. Aussi, à l'heure actuelle, certains additifs et les composés NSO ne sont pas pris en compte dans le cadre des études et travaux réalisés dans le domaine des Sites et Sols Pollués.

L'objectif de ce rapport est de :

- présenter un état des connaissances disponibles sur les additifs oxygénés et les composés NSO susceptibles d'être présents dans les carburants fabriqués et / ou utilisés sur le territoire français et d'avoir impacté des milieux sol et eaux souterraines en relation avec une pollution ;
- sur la base de cet état des lieux, proposer des recommandations en termes de composés à rechercher dans le cadre des diagnostics environnementaux.

Pour satisfaire cet objectif, le présent document intègre :

- un important travail de collecte et de hiérarchisation des informations sur la présence des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants (en termes de fréquence d'utilisation et de teneurs) ;
- un ensemble de données sur les caractéristiques et propriétés de ces composés afin d'évaluer leur comportement dans l'environnement ;
- une collecte d'informations sur les enjeux (toxicologiques, organoleptiques et vis-à-vis de la ressource en eau) associés à la présence de ces composés dans les milieux ;
- une synthèse des informations disponibles dans la littérature relatives à la capacité à gérer des pollutions par ces substances (diagnostic, analyses et traitement).

Sur la base de ces éléments, ce rapport propose, d'une part, une démarche de sélection des additifs oxygénés et composés NSO à rechercher dans le cadre des diagnostics environnementaux et, d'autre part, des recommandations en termes de connaissances à acquérir afin de mieux évaluer les pollutions associées à ces produits.

# 2. Périmètre de l'étude

Le présent rapport évalue la prise en compte, dans le cadre de la gestion des sites et sols pollués, des additifs oxygénés et composés NSO associés à des hydrocarbures de type carburant et, plus particulièrement, aux :

- essences ;
- diesels ;
- carburants pour l'aviation.

En revanche, les autres produits dérivés du pétrole (par exemple les huiles de lubrification ou le fioul destiné au chauffage), les additifs azotés, les dérivés du plomb et les substances halogénées associées (notamment le 1,2-dichloroéthane) n'ont pas été considérés dans le cadre de cette présente étude.

Du fait de :

- la multiplicité des additifs et des composés NSO présents dans les carburants (cf. Annexes 1 et 2) ;
- la diversité des compositions des produits commercialisés spécifiques à chaque société pétrolière.

Un nombre restreint de substances a nécessairement dû être sélectionné. Ainsi, les substances considérées dans le présent rapport (cf. Tableau 1) sont :

- les substances, dont la norme NF ISO 11504 de juillet 2012 sur l'évaluation de l'impact des sols pollués par des hydrocarbures pétroliers recommande la prise en compte dans les diagnostics et dans les évaluations du risque ;
- les substances usuellement prises en compte aux États-Unis, au Danemark et en Suède car la norme NF ISO 11504 indique que ces trois pays considèrent certaines substances comme des paramètres indicateurs dans la gestion des sites contaminés par des hydrocarbures pétroliers :
    - les contacts pris au Danemark et en Suède n'ont pas conduit à ajouter de substances à la liste de la norme,
    - le résultat d'une enquête menée auprès des différents états américains sur leurs pratiques en termes de gestion des sites pollués par des produits pétroliers (NEIWPCC, 2006) a permis d'ajouter deux substances à la liste (le tert-amyl alcool et le tert-butyl formate).

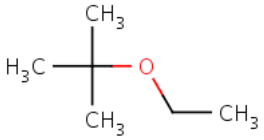
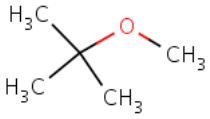
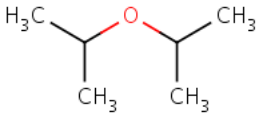
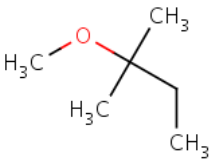
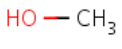
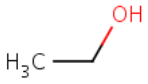
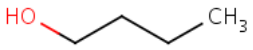
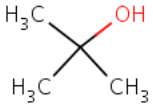
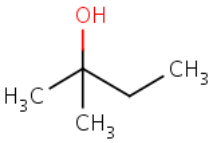
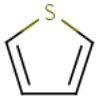
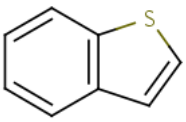
| | N° CAS | Substance | Formule développée | Sélection |
|---|---|---|---|---|
| **Additifs oxygénés de type éthers** | 637-92-3 | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| | 1634-04-4 | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| | 108-20-3 | Éther diisopropylique (DIPE) |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| | mélange | Esters méthyliques d'acides gras (FAME) | | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 994-05-8 | Tert-amyl méthyl éther (TAME) |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| **Additifs oxygénés de type alcools** | 67-56-1 | Méthanol |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 64-17-5 | Éthanol |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| | 71-36-3 | Butanol |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 75-65-0 | Alcool butylique tertiaire (TBA) |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 + pratiques aux États-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| | 78-85-4 | tert-amyl alcool (TAA) |  | Pratiques aux Etats-Unis (NEIWPCC, 2006) |
| **Composés NSO** | 110-02-1 | Thiophène |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 95-15-8 | Benzo(b)thiophène |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |

*Tableau 1 : Substances considérées dans le cadre de l'étude.*

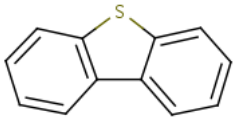
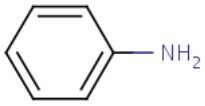
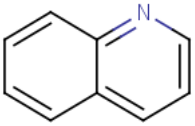
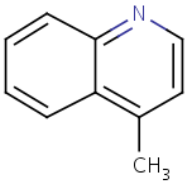
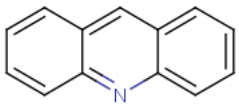
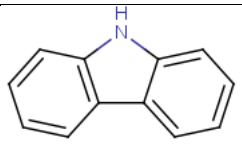
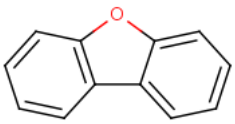
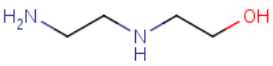
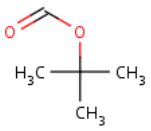
| | N° CAS | Substance | Formule développée | Sélection |
|---|---|---|---|---|
| **Composés NSO** | 132-65-0 | Dibenzothiophène |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 624-92-0 | Diméthyl disulfure | | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 62-53-3 | Aniline |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 106-49-0 | 4-Méthylaniline | | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 91-22-5 | Quinoline |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 491-35-0 | 4-Méthylquinoline |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 260-94-6 | Acridine |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 86-74-8 | Carbazole |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 132-64-9 | Dibenzofurane |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| **Autres** | 111-41-1 | Amino-éthyl éthanolamine |  | Norme NF ISO 11504 de juillet 2012 |
| | 762-75-4 | tert-butyl formate (TBF) |  | Pratiques aux Etats-Unis (NEIWPCC, 2006) |

*Tableau 1 (suite) : Substances considérées dans le cadre de l'étude.*

# 3. Présence (fréquence d'utilisation et teneurs) des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants

Un important travail de collecte et de hiérarchisation des informations sur la présence des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants a été réalisé dans le cadre de cette étude.

Les résultats de ces recherches sont présentés de manière exhaustive en Annexe 3. Le paragraphe ci-après les résume.

## 3.1. LES ADDITIFS OXYGÉNÉS DES ESSENCES

Ce paragraphe porte principalement sur les carburants routiers (essences et diesels) pour lesquels des données sur la fréquence d'utilisation et la teneur des additifs oxygénés (éthers et alcools) sont disponibles[14].

Une part importante des informations présentées ci-après sont issues des travaux publiés par CONCAWE[15], une organisation regroupant 43 compagnies pétrolières disposant de capacités de raffinage en Europe, qui mène des travaux de recherche sur les problématiques environnementales, sanitaires et de sécurité associées à l'industrie pétrolière.

Concernant les carburants d'aviation, les données collectées, présentées en Annexe 2, ne mettent pas en évidence l'éventuelle utilisation des additifs ciblés dans le paragraphe « 2. Périmètre de l'étude ».

### 3.1.1. Le remplacement du plomb dans les essences

Les alkyles de plomb (plomb-tétraméthyl, plomb-triméthyléthyl, plomb-diméthyldiéthyl, plomb-méthyltriéthyl et plomb-tétraéthyl) sont utilisés dans les essences depuis les années 1920 afin d'augmenter leur indice octane et ainsi améliorer l'efficacité de la combustion dans les moteurs et éviter les phénomènes de détonation. Ils étaient utilisés conjointement avec d'autres additifs contenant du brome et du chlore (dénommés « lead scavengers » dans la littérature : notamment 1,2-dibromoéthane 1,2-dichloroéthane) permettant d'éviter les dépôts d'oxydes de plomb dans les moteurs (US-EPA, 2013 ; Hester et Harrison, 2008).

Dans les années 1970, les impacts des émissions des véhicules ont fait l'objet de nombreuses études, qui ont démontré les effets néfastes du plomb sur l'environnent et

[14] Dans la suite du document, les données de proportion des composés dans les carburants, fournies en mg/kg, pourcentage massique ou pourcentage volumique, seront qualifiées de manière générique de « teneurs ». En effet, bien qu'une teneur corresponde strictement à un rapport de masses (au sens du géologue minier), la règlementation relative à la qualité des carburants désigne également par ce terme les proportions exprimées en pourcentage volumique ; d'où le choix de cette terminologie.

[15] The oil companies' European association for environment, health and safety in refining and distribution

surtout sur la santé humaine (effets sur le système nerveux central, la synthèse de l'hémoglobine, la reproduction, etc.). En conséquence, les alkyles de plomb ont progressivement été éliminés de la plupart des essences en Europe.

En parallèle de l'élimination progressive, puis l'interdiction de l'utilisation du plomb (intervenue au plus tard au 1er janvier 2000 dans l'union européenne), plusieurs additifs oxygénés ont été introduits dans les essences européennes en remplacement de ces produits : le MTBE, l'ETBE, le TAME, le DIPE, les alcools … Les principaux additifs oxygénés sont listés dans le Tableau 2 (CONCAWE, 2012).

| **Éther-oxydes** | | | |
|---|---|---|---|
| Méthyl éthers | | Éthyl éthers | Propyl éthers |
| MTBE : Méthyl ter-butyl éther | | ETBE: Éthyl tert-butyl éther | DIPE: Éther diisopropylique |
| TAME : Tert-amyl méthyl éther | | TAEE: tert amyl éthyl éther | |
| THxME : tert-hexyl méthyl éther | | THxEE : ter-hexyl éthyl éther | |
| **Alcools** | | | |
| Méthanol | Éthanol | Butanol | TBA : Alcool butylique tertiaire |

*Tableau 2 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe.*

On considère ainsi que l'utilisation des éthers (du MTBE et de l'ETBE notamment) a permis de réduire fortement en quelques décennies les émissions automobiles de plomb en Europe.

En Europe, la production de MTBE a débuté en Italie en 1973. Le MTBE a été ajouté aux essences à partir de la seconde moitié des années 1970, initialement dans des proportions faibles (2 à 5 % massique), afin d'augmenter l'indice octane des essences sans plomb. Plus tardivement, le MTBE a été ajouté à des teneurs plus importantes en Amérique du Nord et dans certaines parties de l'Europe (11 à 15 % vol.) afin d'augmenter l'efficacité de la combustion de l'essence dans les moteurs et améliorer la qualité de l'air (CONCAWE, 2012).

L'ETBE a été utilisé pour la première fois en France en 1992 (CONCAWE, 2012).

Les données collectées sur l'utilisation des additifs présentées ci-après sont synthétisées dans le Tableau 3. au paragraphe 3.1.5.

*Remarque : chaque pays a produit/importé et utilisé des additifs spécifiques de telle sorte que les problématiques environnementales associées à ces additifs rencontrées à l'heure actuelle dans chacun ne sont pas transposables aux autres.*

### 3.1.2. Production et importation des additifs en France

Les additifs du type éthers sont produits par des compagnies pétrolières dans des unités spécifiques sur le site de raffineries, ainsi que par des firmes de l'industrie chimique (témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière ; CONCAWE, 2012).

Aucune donnée de production ou d'importation d'additifs antérieure à 2000 n'a été retrouvée.

Depuis au moins 2000, la France ne produit pas de MTBE et est un important producteur d'ETBE au sein de l'union Européenne. En 2010, 4 sites de production d'additifs oxygénés de type éthers sont recensés en France. Tous produisent de l'ETBE. Il s'agit des sites de :

- Dunkerque (capacité de production de 65 ktonne/an) ;
- Feyzin (capacité de production de 84 ktonne/an) ;
- Fos-sur-Mer (capacité de production de 612 ktonne/an) ;
- Gonfreville (capacité de production de 75 ktonne/an).

Les importations d'additifs sur le territoire français ne sont pas connues, mais on ne peut exclure la possibilité que du MTBE ait pu être importé dans les années 2000.

### 3.1.3. Ajout des additifs dans les dépôts secondaires

L'opération d'ajout des additifs aux essences est effectuée au niveau des dépôts secondaires (témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière).

Globalement, le fonctionnement de ces dépôts est le suivant :

- plusieurs carburants banalisés (sans additif) sont stockés dans un dépôt secondaire ;
- des pompes amènent les carburants jusqu'aux postes de chargement où ils sont additivés au moyen de platines d'injection installées au niveau des postes de chargement ;
- à chaque client ou demande client, le dépôt associe un poste de chargement prédéfini vers lequel sont acheminés le carburant et les additifs demandés. La nature des additifs stockés sur le dépôt et incorporés dans les carburants dépend des exigences des clients du dépôt (grandes surfaces, compagnie pétrolière) : certains clients demandent du carburant banalisé ou peu additivé, d'autres ont des exigences propres sur le panel (nombre, nature et teneur) des additifs qu'ils veulent voir incorporés à leurs carburants ;
- certains additifs peuvent être fabriqués par l'opérateur du dépôt sur un de ses sites de production, d'autres seront achetés dans le commerce à un producteur tiers de manière à répondre à la demande spécifiée par le client.

Les teneurs des différents additifs ajoutés à chaque type de carburant commercialisé relèvent du secret industriel de chaque compagnie. Ces données ne sont donc pas accessibles. Du fait de cessions acquisitions, de fusions de compagnies pétrolières, les dépôts ont pu être exploités par des opérateurs différents au cours de leur histoire, chacun ayant utilisé des additifs spécifiques visant à répondre aux multiples demandes de leur clientèle, clientèle dont les besoins ont également évolué au cours du temps. De ce fait, les pollutions des dépôts par des additifs peuvent êtres multiples et complexes.

De plus, il faut rappeler que, d'un pays à l'autre, une même compagnie peut utiliser des additifs différents afin de répondre à leurs besoins propres (additifs différents selon le climat, les règlementations, etc.).

### 3.1.4. Teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France et dans l'Union Européenne

Les données relatives à la teneur des additifs oxygénés dans les essences présentées dans cette section sont issues :

- du contrôle de la qualité des carburants réalisé entre 2006 et 2012 par la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie sur le territoire français ;
- d'une enquête CONCAWE et Société Générale de Surveillance (2012) réalisée sur une période allant de l'hiver 2000 à l'été 2009 dans les 27 pays de l'Union Européenne, la Norvège, la Suisse et la Turquie.

Ces données sont donc relativement récentes. Aucune donnée antérieure à 2000 n'a pu être collectée dans le cadre de la présente étude.

#### a) *Résultats du contrôle de la qualité des carburants en France par la Direction Générale de l'Énergie*

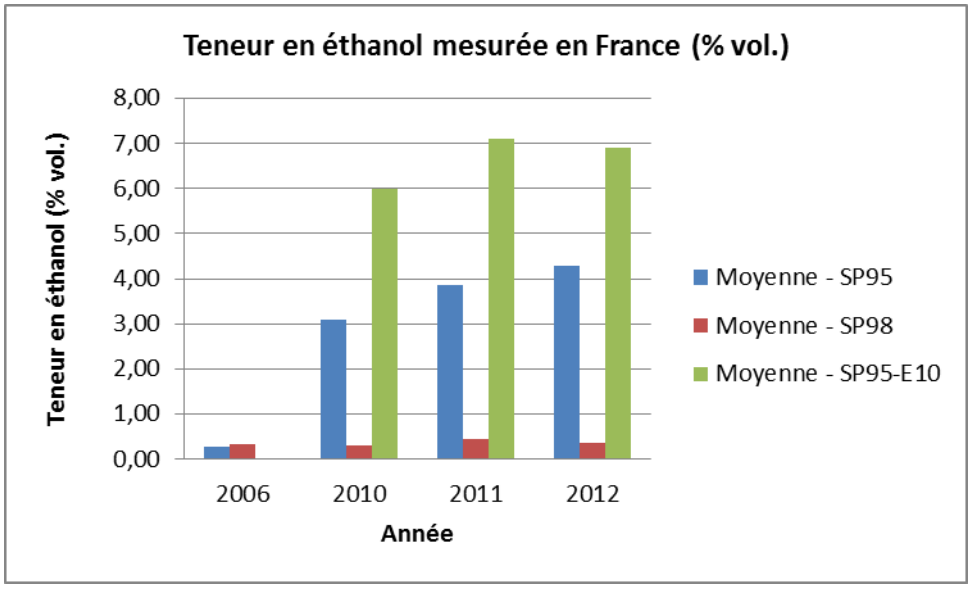
En application de la directive 2003/17/CE (mise en place du Fuel Oil Monitoring System), la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Énergie (DGE) contrôle la qualité des carburants de type essences et diesel commercialisés en France.

Les résultats de ces contrôles présentés ci-après correspondent à la période 2006 - 2012. Ils sont issus des fichiers de résultats de 2006, 2010, 2011 et 2012 transmis par la DGE pour les besoins de cette étude. Ces résultats portent sur les additifs réglementés, à savoir le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique tertiaire (TBA), l'alcool isobutylique et les éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule :

- en ce qui concerne le méthanol : Le méthanol n'a pas été quantifié en 2006, 2010, 2011 et 2012 dans les essences SP95[16], SP98[16] et SP95-E10[16], hormis très ponctuellement à une teneur maximale de 0,2 % vol. ;
- en ce qui concerne l'éthanol : les résultats, présentés en Figure 1, montrent que l'utilisation de l'éthanol s'est fortement développée, d'une part dans le SP95 entre 2006 et 2010 et d'autre part avec l'apparition dans les stations-service françaises du SP95-E10 à partir de 2009. En revanche, pour le SP98, la fraction moyenne d'éthanol ajoutée est restée globalement stable pendant la période 2006-2010 ;

[16] Abréviations :

- SP95 : Essence sans plomb SP95 (Unleaded RON95, Premium UnLeaded gasoline)
- SP98 :Essence sans plomb SP98 (Unleaded RON98, Super Premium UnLeaded gasoline)
- SP95-E10 : Essence sans plomb 95 pouvant contenir jusqu'à 10 % vol. d'éthanol




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009.

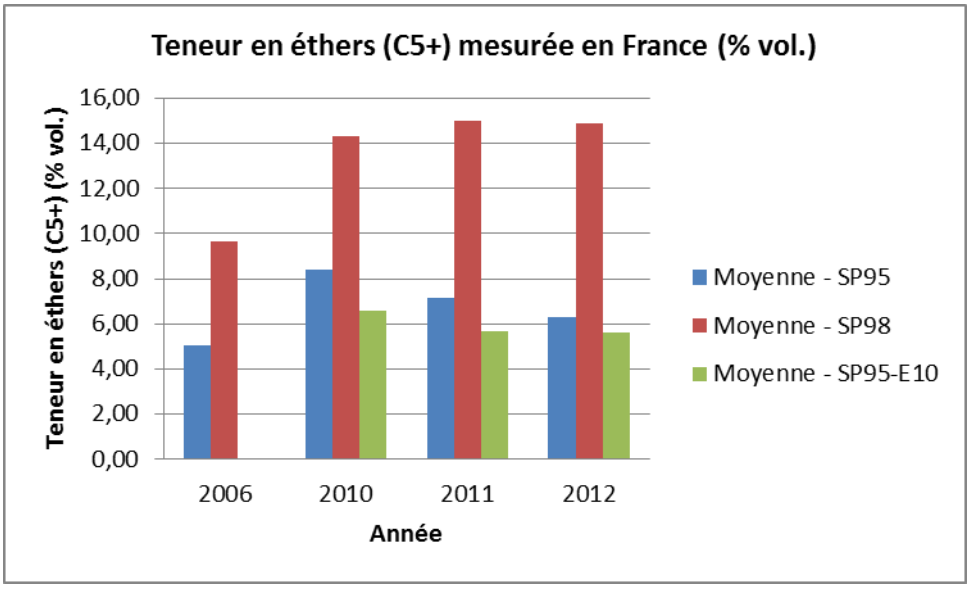
*Figure 1 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthanol).*

- en ce qui concerne l'alcool isopropylique : les résultats montrent la présence régulière depuis 2010 de ce composé dans les essences :
  - SP95 (teneur moyenne comprise entre 0,05 à 0,1 % vol.),
  - SP98 (teneur moyenne entre 0,1 et 0,15 % vol.),
  - SP95-E10 (teneur moyenne de 0,06 % vol. au maximum).

  Les proportions maximales d'alcool isopropylique mesurées sont de l'ordre de 0,4 % vol. Ce composé n'a été quantifié dans aucun échantillon en 2006 ;

- en ce qui concerne l'alcool butylique tertiaire (TBA) : les résultats montrent que ce composé n'est pas systématiquement présent dans les essences en France ; il n'a jamais été quantifié dans l'essence SP95-E10 en 2010, 2011 et 2012 et il n'a été quantifié dans les essences SP95 et SP98 qu'en 2006 et 2011 (non quantifié en 2010 et 2012). Dans ce cas, les teneurs moyennes en TBA sont faibles dans le SP95 (0,001 et 0,004 % vol.) et le SP98 (0,003 et 0,078 % vol.) ;
- en ce qui concerne l'alcool isobutylique : L'alcool isobutylique n'a pas été quantifié en 2006, 2010, 2011 et 2012 dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10, hormis très ponctuellement à une teneur maximale de 0,1 % vol. ;
- en ce qui concerne les éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule[17] : les résultats sont présentés en Figure 2.

[17] Il s'agit par exemple du MTBE, de l'ETBE, du TAME, du DIPE.




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009.

*Figure 2 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule).*

### *b) Campagne européenne CONCAWE/SGS sur la période 2000-2009*

CONCAWE (2012) a obtenu de la Société Générale de Surveillance (SGS) des données de composition en additifs oxygénés dans six types d'essences commercialisées dans les 27 pays de l'Union Européenne, la Norvège, la Suisse et la Turquie sur une période allant de l'hiver 2000 à l'été 2009. Durant cette période, des échantillons d'essence ont été prélevés et analysés deux fois par an. La base de données résultant comporte des informations sur les teneurs en MTBE, ETBE et TBA pour 1 239 échantillons et sur les teneurs en TAME et DIPE pour 650 échantillons.

Les données relatives à la France sont présentées ci-après.

Sur cette période, le marché de l'essence en France se partage entre l'essence SP95 (PUL : premium unlead gasoline - RON95) qui représente environ 75 % de la demande et l'essence SP98 (PULP : super premium unlead gasoline - RON98) qui représente environ 25 % de la demande (chiffres de l'année 2007).

Dans le cadre de l'enquête CONCAWE/SGS, ces deux types de carburants, représentatifs de la demande, ont été échantillonnés en France :

- 20 échantillons d'essence SP95 (PUL) prélevés et analysés entre 2004 et 2009 ;
- 20 échantillons d'essence SP98 (PULP) prélevés et analysés entre 2000 et 2004.

Les résultats obtenus sur ces échantillons sont les suivants :

- **en ce qui concerne l'essence SP95 (PUL : premium unlead gasoline - RON95)**, l'ETBE, le MTBE et le TBA ont été quantifiés régulièrement. Le TAME et le DIPE n'ont

pas été quantifiés. Les teneurs moyennes mesurées chaque année sont présentées dans la Figure 3.

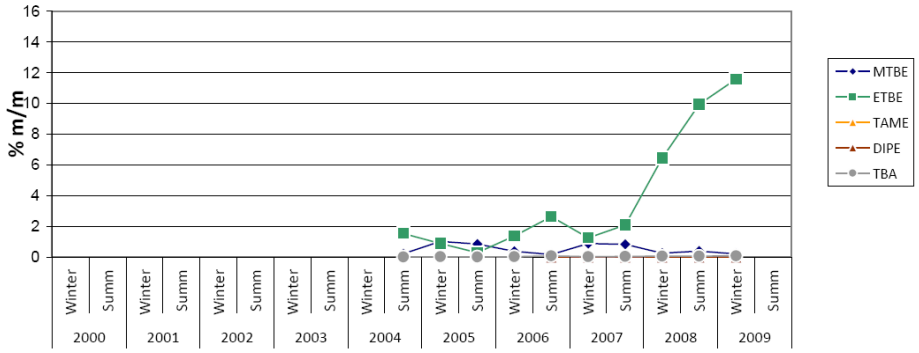



*Figure 3 : Évolution des proportions moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP95 commercialisées en France entre 2000 et 2009.*

Dans les essences SP95 :

- les teneurs moyennes en ETBE varient de 0,28 à 11,6 % massique entre 2004 et 2009, avec une augmentation nette à partir de 2007,
- les teneurs moyennes en MTBE varient de 0,15 à 1,02 % massique entre 2004 et 2009,
- les teneurs moyennes en TBA sont inférieures à 0,07 % massique ;

- **en ce qui concerne l'essence SP98 (PUL : super premium unlead gasoline - RON98),** les mêmes remarques peuvent être formulées. Le MTBE, l'ETBE et le TBA ont été quantifiés régulièrement. Le TAME et le DIPE n'ont pas été quantifiés sur la période considérée (2000-2004). Les teneurs moyennes mesurées chaque année sont présentées dans la Figure 4.

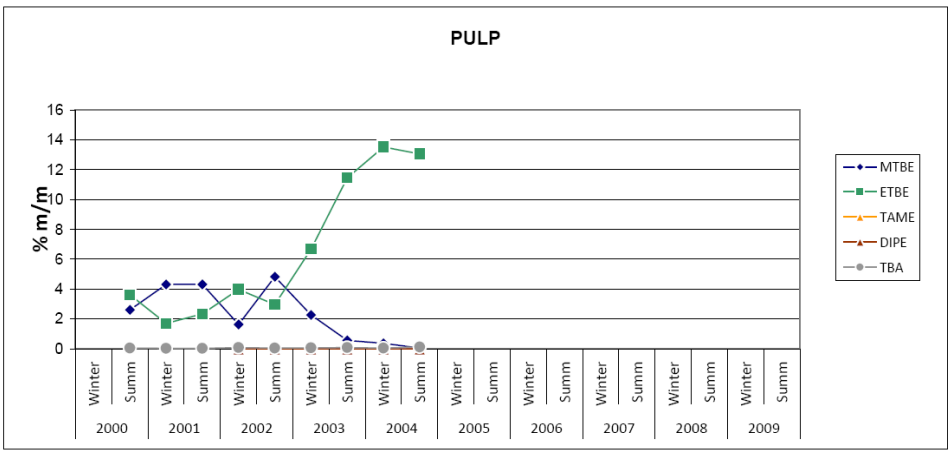



*Figure 4 : Évolution des teneurs moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP98 commercialisées en France entre 2000 et 2009.*

Dans les essences SP98 :

- les teneurs moyennes en ETBE varient de 1,71 à 13,51 % massique entre 2000 et 2004, avec une augmentation nette des teneurs à partir de 2003,
- les teneurs moyennes en MTBE dans les essences SP98 varient de 0,06 à 4,83 % massique entre 2000 et 2004,
- les teneurs moyennes en TBA sont inférieures à 0,13 % massique.

**Les données disponibles sur les teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France sont parcellaires et exclusivement postérieures à 2000. Elles révèlent que les substances les plus fréquemment utilisées et présentes en plus forte teneur dans les essences sont l'ETBE, l'éthanol et, dans une moindre mesure, le MTBE.**

### 3.1.5. Conclusion

Le Tableau 3 présente une synthèse des informations collectées relatives à la présence des additifs oxygénés (présentés en section « 2. Périmètre de l'étude ») dans les carburants et propose une appréciation qualitative de leur fréquence et de leur teneur dans ces produits.

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Fréquence d'utilisation dans les carburants | Teneurs dans les carburants en France | Appréciation fréquence | Appréciation teneur |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Additifs oxygénés de type éthers | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | Pas utilisé avant 1992.<br><br>Fréquent dans les essences en France depuis 1992.<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) : systématiquement quantifié dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10 en 2006, 2010, 2011 et 2012. | Entre 2004 et 2009 : les teneurs moyennes en ETBE dans les essences SP95 varient de 0,28 à 11,6 % massique, avec une augmentation nette des teneurs à partir de 2007 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Entre 2000 et 2004 : les teneurs moyennes en ETBE dans les essences SP98 varient de 1,71 à 13,51 % massique, avec une augmentation nette des teneurs à partir de 2003 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) :<br>- dans l'essence SP95 : teneur moyenne de 5 à 8 % vol. en 2006, 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 15 % vol.<br>- dans l'essence SP98 : teneur moyenne à 10 % vol. en 2006, puis à 14 - 15 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 16 %.<br>- dans l'essence SP95-E10 : teneur moyenne à 5 - 6 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 20 %. | Forte | Forte |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | Fréquent dans les essences en France depuis le milieu des années 1970.<br><br>Régulièrement quantifié dans les essences entre 2000 et 2009 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) : systématiquement quantifié dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10 en 2006, 2010, 2011 et 2012. | A partir de 1975 : 2 à 5 % massique<br><br>Entre 2004 et 2009 : les teneurs moyennes en MTBE dans les essences SP95 varient de 0,15 à 1,02 % massique (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Entre 2000 et 2004 : les teneurs moyennes en MTBE dans les essences SP98 varient de 0,06 à 4,83 % massique (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) :<br>- dans l'essence SP95 : teneur moyenne de 5 à 8 % vol. en 2006, 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 15 % vol.<br>- dans l'essence SP98 : teneur moyenne à 10 % vol. en 2006, puis à 14 - 15 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 16 %.<br>- dans l'essence SP95-E10 : teneur moyenne à 5 - 6 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 20 %. | Forte | Forte |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | Non quantifié dans le SP95 entre 2004 et 2009 et le SP98 entre 2000 et 2004 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br>En UE : teneur moyenne nulle, maximum de 0,88 % massique mesuré en Grèce (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) : systématiquement quantifié dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10 en 2006, 2010, 2011 et 2012.<br>- dans l'essence SP95 : teneur moyenne de 5 à 8 % vol. en 2006, 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 15 % vol.<br>- dans l'essence SP98 : teneur moyenne à 10 % vol. en 2006, puis à 14 - 15 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 16 %.<br>- dans l'essence SP95-E10 : teneur moyenne à 5 - 6 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 20 %. | | Faible | ND en France<br><br>(Faible en UE) |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | Non quantifié dans le SP95 entre 2004 et 2009 et le SP98 entre 2000 et 2004 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br>En UE : teneur moyenne de 0,29 % massique, maximum de 11,2 % massique mesuré en Finlande (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Esters comportant plus de 5 atomes de C (contrôles DGE) : systématiquement quantifié dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10 en 2006, 2010, 2011 et 2012.<br>- dans l'essence SP95 : teneur moyenne de 5 à 8 % vol. en 2006, 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 15 % vol.<br>- dans l'essence SP98 : teneur moyenne à 10 % vol. en 2006, puis à 14 - 15 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 16 %.<br>- dans l'essence SP95-E10 : teneur moyenne à 5 - 6 % vol. en 2010, 2011 et 2012 ; maximum à 20 %. | | Faible | ND en France<br><br>(Moyenne en UE) |

ND : Absence de donnée permettant une appréciation.

*Tableau 3 : Synthèse des données relatives à la présence des additifs oxygénés dans les carburants : appréciation de leur fréquence et de leur teneur*

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Fréquence d'utilisation dans les carburants | Teneurs dans les carburants en France | Appréciation fréquence | Appréciation teneur |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Additifs oxygénés de type alcools | Méthanol | 67-56-1 | Identifié comme additif des essences par CONCAWE (2012) et Miljøstyrelsen (2001).<br><br>Le méthanol n'a pas été quantifié en 2006, 2010, 2011 et 2012 dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10, hormis très ponctuellement à une teneur maximale de 0,2 % vol. (contrôles DGE). | | Faible | Moyenne |
| | Éthanol | 64-17-5 | L'utilisation de l'éthanol s'est fortement développée entre 2006 et 2010. | En 2006 (contrôles DGE) : teneurs moyennes de l'ordre de 0,3 % vol. et maximum de l'ordre de 4,8 % vol. dans le SP95 et SP98.<br><br>En 2010, 2011 et 2012 (contrôles DGE) :<br>- teneurs moyennes de l'ordre de 3 - 4 % vol. dans le SP95, maximum à 7 %.<br>- teneurs moyennes de l'ordre de 0,3 - 0,4 % vol. dans le SP98, maximum à 6 %.<br>- teneurs moyennes de l'ordre de 6 - 7 % vol. dans le SP95-E10, maximum à 10 %. | Forte | Forte |
| | Butanol | 71-36-3 | Identifié comme additif des essences par CONCAWE (2012) et Miljøstyrelsen (2001).<br>Absence de donnée de quatification de l'utilisation en termes de fréquence et de teneur. | | ND | ND |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | Régulièrement quantifié dans les essences entre 2000 et 2009 (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>En 2006, 2010, 2011 et 2012 : pas systématiquement présent dans les essences en France (contrôles DGE) :<br>- quantifié dans les essences SP95 et SP98 qu'en 2006 et 2011,<br>- jamais quantifié dans l'essence SP95-E10). | Entre 2004 et 2009 : les teneurs moyennes en TBA dans les essences SP95 sont inférieures à 0,07 % massique (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Entre 2000 et 2004 : les teneurs moyennes en TBA dans les essences SP98 sont inférieures à 0,13 % massique (campagne européenne CONCAWE/SGS).<br><br>Lorsqu'il est quantifié en 2006 et 2011 (contrôles DGE) : les teneurs moyennes en TBA sont faibles dans le SP95 (0,001 et 0,004 % vol.) et le SP98 (0,003 et 0,078 % vol.) | Moyenne | Faible à Moyenne |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | Aucune donnée d'utilisation identifiée.<br>Remarque : le TAA est un produit de dégradation du TAME. | | ND | ND |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | Aucune donnée d'utilisation identifiée. | | ND | ND |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | Aucune donnée d'utilisation identifiée.<br>Remarque : le TBF est un produit de dégradation de certains éthers. | | ND | ND |

ND : Absence de donnée permettant une appréciation.

*Tableau 3 (suite) : Synthèse des données relatives à la présence des additifs oxygénés dans les carburants : appréciation de leur fréquence et de leur teneur*

## 3.2. LES ADDITIFS OXYGÉNÉS DES DIESELS : LES ESTERS MÉTHYLIQUES D'ACIDES GRAS (EMAG)

### 3.2.1. Que sont les EMAG ?

Les esters méthyliques d'acides gras (EMAG) regroupent les produits suivants, en fonction de la matière première utilisée (site internet du MEDDE[18]) :

- les EMHV (ester méthylique d'huile végétale), issus d'huiles extraites de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja, ...) ;
- les EMHA (ester méthylique d'huile animale), issus de graisses animales ;
- les EMHU (ester méthylique d'huile usagée), issus d'huiles végétales alimentaires usagées et récupérées par un circuit de collecte identifié.

En France, c'est principalement le colza qui est utilisé (avec une faible part de tournesol) pour la fabrication des EMHV.

Les EMAG sont produits par trans-estérification. Cette réaction consiste à faire réagir un corps gras (les triglycérides contenus dans les huiles ou les graisses) avec le méthanol pour obtenir un ester d'acide gras.

### 3.2.2. Utilisation et teneurs en EMAG dans les carburants diesel français

Les EMAG sont utilisés en mélange dans les carburants diesel. La date de début d'utilisation des EMAG n'a pas été retrouvée. Elle est néanmoins antérieure à 2000 (d'après un témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière).

En application de la directive 2003/17/CE (mise en place du Fuel Oil Monitoring System), la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie (DGE) contrôle la qualité des carburants de type diesel commercialisés en France. Les résultats de ce contrôle sur les années 2006, 2010, 2011 et 2012, transmis par la DGE pour les besoins de cette étude, montrent que :

- la teneur moyenne en EMAG incorporés dans les diesels distribués en France est d'environ 6 % vol. depuis 2010 ;
- la teneur en EMAG dans les diesels français a connu une nette augmentation entre 2006 et 2010, la moyenne étant passé de 2,3 à 6 % vol.

Aucune donnée relative aux teneurs en EMAG dans les carburants diesel antérieure à 2010 n'a été retrouvée que ce soit au niveau français ou au niveau européen.

[18] http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-EMAG-esters-methyliques-d.html

### 3.2.3. Conclusion

Les informations collectées révèlent une fréquence d'utilisation des EMAG et des teneurs dans les carburants diesels fortes. Toutefois, chimiquement, ces composés sont des esters d'acides gras produits majoritairement à partir d'huile de colza et dans une moindre de mesure d'huile de tournesol. Aucune documentation consultée ne fait état d'enjeux environnementaux ou sanitaires associés à la présence de ces composés dans les milieux. **Ce constat nous conduit à les exclure du champ de l'étude.**

## 3.3. LES COMPOSÉS NSO

Des composés contenant de l'azote, du soufre ou de l'oxygène (composés NSO) sont présents naturellement dans les pétroles bruts et peuvent persister de manière résiduaire dans les produits pétroliers après raffinage. Des informations sont disponibles sur :

- les teneurs en N, S et O dans les pétroles bruts ;
- les teneurs en S et O dans les carburants.

En revanche, les informations collectées relatives à l'identification et la teneur des multiples molécules azotées, soufrées et oxygénés présentes dans les bruts et les carburants sont très parcellaires.

Ce manque d'information s'explique par la diversité des composés NSO présents dans les pétroles bruts, ainsi que par les mélanges et les procédés de traitement que subissent ces produits dans les raffineries.

En effet, selon la norme NF ISO 11504 de juillet 2012, de l'ordre de 14 000 composés NSO appartenant à des groupes hétéro-atomiques différents seraient dénombrés dans les pétroles bruts. De plus, chaque brut présente une composition propre en fonction de son origine, son évolution et son histoire thermique.

Ces bruts, caractérisé chacun par un spectre de composés NSO propre, sont ensuite mélangés dans les raffineries dans des proportions variables. Ils sont transformés selon divers procédés de raffinage affectant de manière spécifique les teneurs de chaque composé NSO. L'objectif de ces mélanges et procédés de raffinage est d'obtenir des produits commercialisables (diesel, essences, etc.) répondant à la demande du marché, à un instant t. Ainsi, la composition des produits pétroliers commercialisés répondra toujours aux spécifications réglementaires européennes (teneur en O, teneur en S), qui constituent un cadre minimal, mais la nature des composés NSO et leurs teneurs seront très variables d'une compagnie pétrolière à l'autre, d'une raffinerie à l'autre, et pour une même raffinerie dans le temps, en fonction des bruts utilisés, de leur mélange et des procédés de raffinage mis en œuvre pour répondre aux besoins du marché.

Les données collectées relatives à la présence (fréquence, teneur) des 11 composés NSO de la liste initiale (cf. section « 2. Périmètre de l'étude ») dans les carburants, présentées de manière exhaustive en Annexe 3 (paragraphe 3), sont synthétisées dans le Tableau 4.

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Fréquence dans les carburants | Teneurs dans les carburants en France | Appréciation fréquence | Appréciation teneur |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composés NSO | Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | Le soufre est l'hétéro-élément le plus présent dans les pétroles bruts. Sa teneur peut varier de 0,1 % à plus de 8 % masse dans certains résidus de distillation sous vide de bruts lourds (Wang et Stout, 2007 ; Wauquier, 1994).<br><br>Après distillation, les benzothiophènes, le dibenzothiophène et les dibenzothiophènes alkylés sont concentrés dans les fractions de distillation moyennes. Ils peuvent alors représenter jusqu'à 70% du soufre présent dans les diesels.<br>Identification du dibenzothiophène (DBT) et de plusieurs dérivés alkylés dans le diesel aux Etats-Unis (teneur moyenne du DBT sur 5 échantillons de 150 mg/kg).<br>Pas de benzothiophène identifié (TPHCWG, 1998).<br><br>Soufre systématiquement quantifié dans les essences et le diesel en 2006, 2010, 2011 et 2012 (contrôles DGE).<br>Forte réduction des teneurs maximales autorisées en S dans les carburants entre 1994 et 2009 (limite maximum à 1000 et 2000 mg/kg dans les essences et les diesels en 1994 ; limite maximum à 10 mg/kg en 2009). | | Forte | ND<br>pour le benzo(b)thiophène.<br><br>Moyenne<br>pour les benzothiophènes (BTs), le dibenzothiophène (DBT) et les dibenzothiophènes alkylés (DBTs). |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | | | Forte | Faible<br>pour le dibenzothiophène.<br><br>Moyenne<br>pour les benzothiophènes (BTs), le dibenzothiophène (DBT) et les dibenzothiophènes alkylés (DBTs). |
| | Thiophène | 110-02-1 | Le soufre est l'hétéro-élément le plus présent dans les pétroles bruts. Sa teneur peut varier de 0,1 % à plus de 8 % masse dans certains résidus de distillation sous vide de bruts lourds (Wang et Stout, 2007 ; Wauquier, 1994).<br><br>Comparativement aux thiols, sulfures et disulfures, les composés thiocycliques constituent la famille de composés soufrés la plus abondante dans les bruts (Monot et Warzywoda, 2005 ; Wang et Stout, 2007).<br><br>Forte réduction des teneurs maximales autorisées en S dans les carburants entre 1994 et 2009 (limite maximum à 1000 et 2000 mg/kg dans les essences et les diesels en 1994 ; limite maximum à 10 mg/kg en 2009).<br>Après distillation, les sulfures et thiophènes sont concentrés dans les produits du type essence (Strumpf et al., 1998, dans Wang et Stout, 2007). | Aucune donnée identifiée. | Présence possible | ND |
| | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | | Aucune donnée identifiée. | Présence possible | ND |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | Les pétroles bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre (teneur en oxygène entre 0,3 et 1,9 % massique).<br>Aucune donnée de teneur en benzofurane dans les carburants identifiée.<br>Le dibenzofurane serait présent dans les gaz d'échappement des moteurs diesel. | | ND | ND |
| | Aniline | 62-53-3 | A la suite de certains procédés de raffinage, une fraction notable de l'azote pourra se retrouver dans les coupes légères et en détériorer la qualité (Wauquier, 1994). | Aucune donnée identifiée. | Présence possible | ND |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | | | | |
| | Quinoline | 91-22-5 | | | | |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | | | | |
| | Acridine | 260-94-6 | | | | |
| | Carbazole | 86-74-8 | | Les carbazoles représentent 70 à 75 % des composés azotés dans les pétroles bruts (Monot et Warzywoda, 2005)<br><br>Identification de 9 dérivés du carbazole dans le diesel aux Etats-Unis (à des teneurs moyennes comprises entre 3 et 150 mg/kg selon les composés), mais pas le carbzole lui même (5 échantillons - TPHCWG, 1998) | Présence possible | ND |

ND : Absence de donnée permettant une appréciation

*Tableau 4 : Synthèse des données relatives à la présence des composés NSO dans les carburants : appréciation de leur fréquence et de leur teneur.*

# 4. Comportement et présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Après avoir traité des sources des additifs oxygénés et composés NSO (cf. section 3), ce paragraphe s'attache à caractériser les transferts de ces substances dans les milieux et leur présence dans l'environnement. Les différents résultats obtenus sont présentés ici de manière synthétique. Les Annexes 4 et 5 présentent ces résultats de manière plus détaillée.

## 4.1. COMPORTEMENT

Le Tableau 5 propose une appréciation qualitative des propriétés physico-chimiques des principaux additifs des carburants, synthétisant le comportement de ces composés dans l'environnement.

En complément de ce tableau, l'Annexe 6 présente les valeurs des propriétés physico-chimiques de chaque composé.

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Solubilisation | Sorption | Volatilisation à partir de la phase non miscible | Volatilisation à partir de la phase dissoute | Dégradation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Additifs oxygénés | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | Soluble | hydrophile | volatil | volatil | faible |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | faible |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | Soluble | hydrophile | volatil | volatil | faible |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | Soluble | hydrophile | volatil | volatil | faible |
| | Méthanol | 67-56-1 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | forte |
| | Éthanol | 64-17-5 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | forte |
| | Butanol | 71-36-3 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | forte |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | très soluble | hydrophile | volatil | faiblement volatil | faible |
| Composés NSO | Thiophène | 110-02-1 | Soluble | moyennement hydrophile | volatil | volatil | faible |
| | Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | peu soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | ND |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | peu soluble | hydrophobe | non volatil | faiblement volatil | moyenne |

*Tableau 5 : Synthèse du comportement des principaux additifs de carburants.*

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Solubilisation | Sorption | Volatilisation à partir de la phase non miscible | Volatilisation à partir de la phase dissoute | Dégradation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composés NSO | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | Soluble | moyennement hydrophile | volatil | faiblement volatil | ND |
| | Aniline | 62-53-3 | très soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | forte |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | Soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | forte |
| | Quinoline | 91-22-5 | Soluble | hydrophile | non volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | peu soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | peu soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | Acridine | 260-94-6 | peu soluble | hydrophobe | non volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | Carbazole | 86-74-8 | peu soluble | moyennement hydrophile | non volatil | faiblement volatil | forte |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | très soluble | hydrophile | non volatil | faiblement volatil | moyenne |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | Soluble | hydrophile | volatil | volatil | ND |

*Tableau 5 (suite) : Synthèse du comportement des principaux additifs de carburants.*

Légende :

Solubilisation (S : Solubilité) :
- peu soluble: S < 150 mg/L
- soluble : 150 < S < 10 000 mg/L
- très soluble : S > 10 000 mg/L

Sorption (Koc : coefficient de partage carbone organique/eau) :
- hydrophobe: logKoc > 4
- moyennement hydrophile: 2 < logKoc < 4
- hydrophile: logKoc < 2

Volatilisation à partir de la phase non miscible (Pv : Pression de vapeur) :
- non volatil: Pv < 133 Pa
- volatil: Pv > 133 Pa

Volatilisation à partir de la phase dissoute (H : constante de Henry) :
- faiblement volatil: H < 100 Pa.m3.mol-1
- volatil: 100 < H < 500 Pa.m3.mol-1
- très volatil: H > 500 Pa.m3.mol-1

Dégradation : Évaluée qualitativement
ND : Non déterminée

### 4.1.1. Composés oxygénés de type éthers

#### *a) Au niveau d'une source de pollution*

Les sources de pollution associées aux additifs oxygénés de type éther ne sont pas nécessairement les mêmes que les sources de pollution associées aux autres hydrocarbures. Les panaches de BTEX proches de la surface sont typiquement liés à la présence de grandes surfaces de produit non miscible (NAPL), tels que celles associées aux fuites de stockages ou de pipelines. Les petites surfaces de NAPL sont peu susceptibles de constituer des sources de BTEX secondaires importantes, car les BTEX sont dégradés relativement facilement. En revanche, les éthers étant dégradés moins facilement, même les petits déversements de carburant oxygéné peuvent affecter la qualité des eaux souterraines peu profondes. Ce facteur peut grandement accentuer la difficulté d'identification de la source de pollution et limiter la pertinence du diagnostic.

L'identification d'une source de pollution par des éthers est également compliquée par le potentiel de migration de la phase vapeur vers les eaux souterraines. Cette migration n'a pas été considérée comme importante pour les BTEX car ils ont de plus faibles pressions partielles dans la phase organique (produit pur) que les éthers et sont biodégradés relativement rapidement dans les sols en conditions aérobies. Toutefois, cela peut représenter une voie importante de migration du MTBE et des autres composés oxygénés de type éther, étant donné que ces composés ont des pressions partielles relativement élevées et sont biodégradés moins facilement (Stockage et al, 1999; Lahvis et Rehmann, 1999). En d'autres termes, les vapeurs de MTBE sont susceptibles de migrer depuis les réservoirs souterrains vers les eaux souterraines sous-jacentes, soit via la phase vapeur, soit via la phase dissoute dans l'humidité du sol, soit via les deux.

#### *b) Dans les gaz du sol*

Le MTBE et les autres composés oxygénés de type éther possèdent une pression de vapeur relativement forte et ont donc tendance à se volatiliser facilement à partir d'une phase non miscible (LNAPL). D'autre part, ces composés possèdent une constante de Henry relativement faible et sont donc fortement répartis dans l'humidité du sol. La migration en phase vapeur sera donc beaucoup plus rapide dans un sol sec que dans un sol humide.

Les éthers ayant peu tendance à se volatiliser à partir des eaux souterraines, les concentrations attendues dans les gaz du sol à proximité d'un panache en phase dissoute seront faibles voire inférieures aux limites de détection. La volatilisation sera particulièrement faible si la pluie efficace est importante. Dans ce cas, de l'eau non contaminée s'accumulera dans la partie supérieure du panache en phase dissoute (Rivett, 1995) et seule la diffusion vers le haut du panache permettra la volatilisation des molécules dissoutes. Ce processus étant un phénomène très lent, la volatilisation pourra n'avoir lieu qu'après plusieurs décennies (API, 2000).

#### *c) Dans les eaux souterraines :*

Sur la base des propriétés physico-chimiques et du retour d'expérience disponible, trois étapes de développement d'un panache de MTBE (pris comme exemple parmi les différents éthers) peuvent être distinguées (Stupp, 2007) :

- étape 1 : le développement du panache de MTBE correspond quasiment à celui du panache des BTEX ;
- étape 2 : le développement du panache de MTBE est en avance par rapport à celui du panache des BTEX. Ceci reflète le fait que l'affinité du MTBE pour la matrice solide est plus faible que celle des BTEX et donc que la vitesse de transport du MTBE dans les eaux souterraines est plus importante que celle des BTEX ;
- étape 3 : la concentration la plus élevée en MTBE a quitté la zone source tandis que le cœur du panache des BTEX est encore présent au niveau ou à proximité de la zone source (« panache détaché »). Ceci reflète le fait que la zone source va plus rapidement s'épuiser en MTBE qu'en BTEX car le MTBE est plus soluble et présent en moins grande proportion dans les essences que les BTEX.

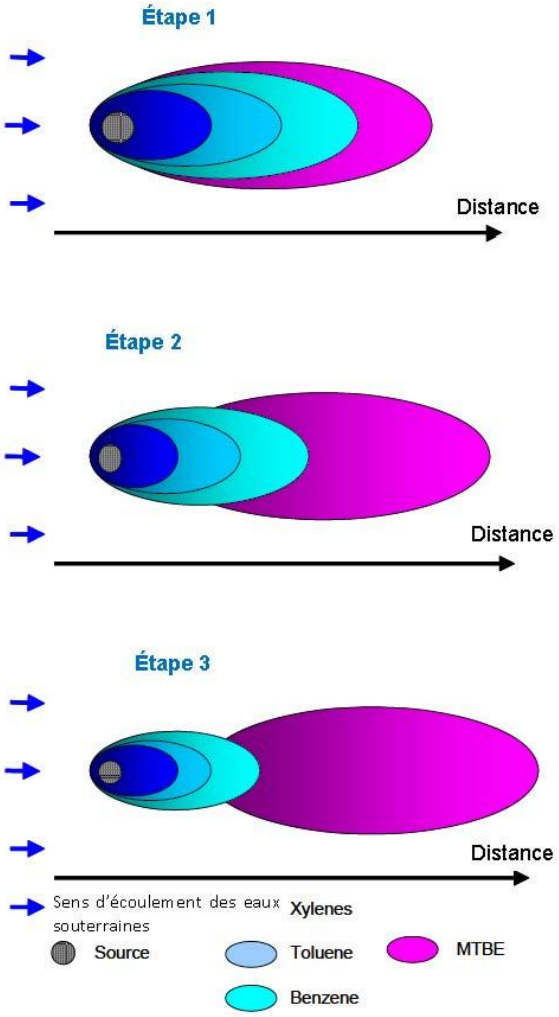



*Figure 5 : Représentation schématique des différentes étapes d'extension d'un panache de MTBE, benzène, toluène et xylènes dans les eaux souterraines, suite à un déversement d'essence sans plomb (Stupp, 2007).*

Le MTBE forme généralement des panaches plus longs que les panaches de BTEX mais plus courts que les panaches d'hydrocarbures chlorés volatils légers (par exemple tétra et trichloroéthylène et leurs produits de désintégration) en conditions aérobies (Stupp et al, 2007).

Si le déversement de BTEX est antérieur à celui des composés oxygénés de type éther, le panache de BTEX peut être aussi long (voire plus long) que le panache des composés oxygénés. Dans ce cas, le panache des BTEX étant plus âgé, celui-ci est davantage susceptible d'avoir été influencé par des modifications de direction d'écoulement ou de fluctuation des niveaux d'eau. Compte tenu de ces facteurs, le panache de BTEX peut être plus large que le panache des éthers. Ainsi, le panache des éthers peut être plus difficile à détecter et à délimiter, même lorsque sa longueur est similaire à celle du panache de BTEX associé.

### 4.1.2. Composés oxygénés de type alcools

L'ensemble des données précédentes mettent en évidence le caractère très soluble, hydrophile et volatil des alcools. Ils présentent donc une forte mobilité dans les eaux souterraines et l'air, mais leurs possibilités de transfert sont limitées par leur dégradation.

Il est à noter que, à première vue, l'éthanol ne pose aucun problème environnemental car il se dégrade facilement en toute condition et aucun de ses produits intermédiaires n'est toxique. Cependant, sa présence peut avoir un impact sur la biodégradation des hydrocarbures.

Suivant la chimie de l'aquifère et les conditions rédox, l'éthanol peut stimuler la croissance des micro-organismes car des agrégats de cellules et des biofilms peuvent se former. Aussi, une diminution de la perméabilité du milieu peut s'observer. De plus, une autre conséquence peut être la production de bulles de gaz qui contribuera également à la diminution de la perméabilité et qui fera augmenter la pression et donc réduire la vitesse de la nappe. Ces phénomènes peuvent donc contribuer à la stabilisation du panache de contamination.

Par ailleurs, la dégradation de l'alcool va se faire préférentiellement, ce qui peut inhiber celle des hydrocarbures par consommation des accepteurs d'électrons et des nutriments. L'éthanol étant dégradé en premier, la dégradation des hydrocarbures ne pourra commencer tant que l'éthanol est présent ; ce qui augmente donc le temps d'atténuation naturelle par rapport à un carburant sans éthanol.

Si l'éthanol est présent en petite quantité, sa dégradation et celle des hydrocarbures peuvent être simultanées. L'impact de l'éthanol sur la biodégradation des composés des carburants est donc modéré, compte tenu des proportions en éthanol dans les essences.

Lors de la dégradation anaérobie de l'éthanol, des acides gras volatils (acide acétique, acide propionique, acide butyrique) sont formés. Sans transfert de $H_2$, ces acides gras volatils (VFA) peuvent s'accumuler et en conséquence diminuer le pH, et donc diminuer la vitesse de dégradation des autres composés. Il est à noter que, dans la plupart des cas, les VFA sont facilement dégradés sous conditions dénitrifíantes, sulfato-réductrices, ou ferro-réductrices.

### 4.1.3. Composés NSO

Les composés NSO ne constituent pas une famille homogène en termes de comportement dans l'environnement. Ils présentent des comportements contrastés d'un composé à l'autre : peu solubles à très solubles, hydrophobes à hydrophiles, volatils à non volatils, peu à très dégradables. De ce fait, l'évaluation des possibilités de migration de ces composés est à mener substance par substance.

## 4.2. PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

L'Annexe 5 présente les données disponibles concernant la présence des additifs oxygénés de type éthers dans les différents compartiments de l'environnement (eaux souterraines, eau potable, eaux superficielles, eaux de ruissellement, neige, air et sol).

Concernant l'eau destinée à la consommation humaine, différents épisodes de quantification de l'ETBE dans l'eau, à des concentrations proches des seuils organoleptiques de détection, ont été recensés en France[19] :

- en octobre 2008, des autocontrôles réalisés sur le site de production de Châteauneuf-de-Gadagne dans le Vaucluse ont montré que l'eau de source utilisée pour produire de l'eau en bouteilles était contaminée en ETBE jusqu'à des niveaux de 5 µg/L. Un retrait du marché des lots de bouteilles contaminées a été effectué ;
- en juin 2009, une contamination du réseau d'eau potable de la communauté urbaine de Bordeaux par l'ETBE a été identifiée avec des concentrations comprises entre 1 et 5 µg/L. La pollution est a priori liée à une fuite d'essence sans plomb, contenant de l'ETBE, au niveau du sol d'une station-service proche du site de pompage. Ce constat a entraîné une restriction d'usage pour 106 000 habitants durant 24 heures et l'arrêt de l'exploitation de la ressource contaminée ;
- en juillet 2009, la détection d'ETBE à une concentration d'environ 0,1 µg/L dans le forage de la ville de Châteauneuf-de-Gadagne dans le Vaucluse a conduit à la mise en place d'une restriction d'usage de l'eau et d'une distribution d'eau en bouteille. La restriction d'usage de l'eau potable sur la commune a été levée par arrêté du 14 août 2009, la Ddass « considérant que la pollution aux hydrocarbures (ETBE – Éthyl tertio butyl éther) observée sur le captage communal dit du Moulin alimentant la commune de Châteauneuf est stable à un niveau très faible », et que « la commune s'est engagée à réaliser une connexion à un réseau exempt de pollution dans les meilleurs délais (3 mois), et donc que la durée d'exposition sera limitée dans le temps ».

Pour les autres composés (additifs oxygénés de type alcools et composés NSO), les données disponibles sont trop peu nombreuses pour avoir une vision représentative de leur répartition dans les différents milieux.

[19] Saisine de l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) n° 2009-SA-0235

# 5. Identification des enjeux associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Après avoir traité successivement des sources des additifs oxygénés et composés NSO (cf. section 3), des transferts de ces substances dans les milieux (cf. section 4), ce paragraphe s'attache à identifier les enjeux associés à leur présence dans l'environnement. Cette étape ultime de la construction de tout schéma conceptuel est documentée, pour chaque substance de la liste initiale retenue (cf. section 2), par le recensement des propriétés ou valeurs de gestion susceptibles de contraindre le libre usage des milieux. Dans ce cadre, ont été collectées :

- des données sur les propriétés toxicologiques disponibles : pour les voies d'administration orale et inhalation ;
- des données sur les propriétés organoleptiques : identification des seuils de goût et d'odeur ;
- des valeurs guides ou de gestion existantes à l'étranger sur les milieux eau, air et sol.

## 5.1. PROPRIÉTÉS TOXICOLOGIQUES

Le Tableau 6 et le Tableau 7 présentent un état des lieux succinct des connaissances toxicologiques disponibles respectivement pour les additifs oxygénés et les composés NSO. Pour chaque substance sont présentés les classements de cancérogénicité, la disponibilité de valeurs toxicologiques de références (VTR) et la nature des effets sanitaires, cancérigènes ou non, induits.

En complément de ces deux tableaux, l'Annexe 7 présente les VTR identifiées dans le cadre de la présente étude pour chaque composé (revue effectuée début novembre 2013) et explicite les abréviations et acronymes utilisés.

| | | Classement de cancérogénicité | | | Existence de VTR chronique à seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique à seuil inhalation ? | Effets sanitaires chroniques / organes cibles | Existence de VTR chronique sans seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique sans seuil inhalation ? | Nature des cancers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | US-EPA | CIRC | UE (ESIS) | | | | | | |
| 637-92-3 | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | - | - | - | Oui (AFSSA, RIVM) | Oui (RIVM) | Effets rénaux, hépatiques, dégénérescence des spermatocytes, augmentation du poids du cœur, hypérémie de la moelle osseuse (AFSSA, 2010) | Non | Non | Une seule étude sur les effets cancérogènes est disponible. Elle présente des insuffisances méthodologiques (AFSSA, 2010). |
| 1634-04-4 | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | - | 3 | - | Oui (ATSDR, Santé Canada, RIVM) | Oui (IRIS - US-EPA, ATSDR, OEHHA, Santé Canada, RIVM) | Effets sur le système nerveux central, irritation du tractus gastro-intestinal, effets hématopoïétiques, néphropathie chronique, effets hépatiques (AFSSA, 2010) | Oui (OEHHA) | Oui (OEHHA) | Chez l'animal : lymphomes, adénomes testiculaires par voie orale ; adénomes et carcinomes hépatiques et rénaux, adénomes testiculaires par inhalation (AFSSA, 2010) |
| 108-20-3 | Éther diisopropylique (DIPE) | - | - | - | Non | Valeur provisoire (PPRTV - US-EPA) | Effets sur le développement, augmentation du poids du foie, effets neurologiques sporadiques et mineurs (PPRTV - US-EPA, 2011) | Non | Non | Un nombre limité d'essais de génotoxicité a produit des résultats négatifs (PPRTV - US-EPA, 2011). |
| 67-56-1 | Méthanol | - | - | - | Oui (IRIS - US-EPA) | Oui (IRIS - US-EPA, OEHHA) | Effets sur le développement et la reproduction, sur le foie (dégénérescence focale du cytoplasme, gonflement de cellules, modifications d'activité de certaines enzymes microsomales) et sur le système nerveux central (IRIS - US-EPA, 2013 ; OEHHA, 2000 ; INRS - FT5, 2009) | Non | Non | Les résultats des essais de mutagénicité disponibles sont contradictoires. *In vivo*, le méthanol augmente la fréquence des aberrations chromosomiques (INRS - FT5, 2009). |
| 64-17-5 | Éthanol | - | 1 | - | Non | Non | Faible toxicité par une exposition répétée par voie orale et respiratoire. Effets sur le foie, sur le système hématopoïétique à des doses élevées. Effets sur les fonctions reproductrices. Ralentissements neuropsychiques, effets cardiovasculaires. Effets comportementaux, malformations, diminution de la viabilité et retards de croissance dans la descendance (INRS - FT48, 2011) | Non | Non | Augmentation des risques de tumeurs tractus digestif, tumeurs hépatiques, tumeurs du sein, tumeurs colorectales (INRS - FT48, 2011) |

*Tableau 6 : Données toxicologiques chroniques disponibles pour les additifs oxygénés.*

| | | Classement de cancérogénicité | | | Existence de VTR chronique à seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique à seuil inhalation ? | Effets sanitaires chroniques / organes cibles | Existence de VTR chronique sans seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique sans seuil inhalation ? | Nature des cancers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | US-EPA | CIRC | UE (ESIS) | | | | | | |
| 71-36-3 | Butanol | D | - | - | Oui (IRIS - US-EPA) | Non | Ataxie, hypoactivité, effets hématologiques, thyroïdiens (IRIS - US-EPA, 1990)<br>Toxicité neurologique, effets sur le développement (légère toxicité fœtal en présence d'une forte toxicité maternelle), effets hématologiques légers (INRS - FT80, 2011). | Non | Non | Résultats d'études de cancérogénicité et mutagénicité chez l'animal contradictoires (IRIS - US-EPA, 1991)<br>Composé non génotoxique dans les tests pratiqués in vivo et in vivo (INRS - FT80, 2011). |
| 75-65-0 | Alcool butylique tertiaire (TBA) | - | - | - | Oui (NSF International) | Non | Effets sur le rein et sur la thyroïde (NSF International : http://www.techstreet.com/direct/nsf/t-Butanol_Exec_Summ_081204.pdf) | Non | Non | Composé non génotoxique. Carcinome de la thyroïde chez la souris, mais effet non extrapolable à l'homme (NSF International : http://www.techstreet.com/direct/nsf/t-Butanol_Exec_Summ_081204.pdf) |
| 994-05-8 | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | - | - | - | Non | Non | Effets sur les reins, les glandes surrénales et le foie chez l'animal (HSDB) | Non | Non | Non mutagène (HSDB) |
| 111-41-1 | Amino-éthyl éthanolamine | - | - | Repro 1B | Non | Non | Effets sur le développement (forte embryotoxicité chez l'animal : létalité, malformations graves des vaisseaux) (INRS - DEM068, 2010) | Non | Non | - |
| 762-75-4 | tert-butyl formate (TBF) | - | - | - | Non | Non | - | Non | Non | - |
| 75-85-4 | tert-amyl alcool (TAA) | - | - | - | Non | Valeur provisoire (PPRTV - US-EPA) | Effets hépatiques (PPRTV - US-EPA, 2013) | Non | Non | - |

*Tableau 6 (suite) : données toxicologiques chroniques disponibles pour les additifs oxygénés.*

| | | Classement de cancérogénicité | | | Existence de VTR chronique à seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique à seuil inhalation ? | Effets sanitaires chroniques / organes cibles | Existence de VTR chronique sans seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique sans seuil inhalation ? | Nature des cancers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | US-EPA | CIRC | UE (ESIS) | | | | | | |
| 110-02-1 | Thiophène | - | - | - | Non | Non | Absence de données toxicologiques spécifiques. La toxicité du thiophène et de ses dérivés pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. | Non | Non | Absence de données toxicologiques spécifiques. La toxicité du thiophène et de ses dérivés pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. |
| 624-92-0 | Diméthyl disulfure | - | - | - | Non | Non | Effets hématologiques, effets sur le foie (HSDB). | Non | Non | - |
| 62-53-3 | Aniline | B2 | 3 | Carc. 3, Muta. 3 | Oui (Santé Canada, PPRTV - US-EPA) | Oui (IRIS - US-EPA) | Effets hématologiques, augmentation du taux de méthémoglobine, effets sur la rate (IRIS - US-EPA, 1993 ; Jenkins et al., 1972) | Oui (IRIS - US-EPA, OEHHA) | Oui (OEHHA) | Induction de tumeurs, notamment de la rate, chez l'animal. Quelques preuves de toxicité génétique (IRIS - US-EPA, 1994) |
| 106-49-0 | 4-Méthylaniline | - | - | Carc. 3 | Non | Non | Toxicité proche de celle de l'aniline : effets hématologiques, augmentation du taux de méthémoglobine. Effets hépatiques (HSDB). | Non | Non | Cancer du foie chez l'animal. Cancer de la vessie chez l'homme exposé à un mélange d'amines aromatiques (HSDB). |
| 91-22-5 | Quinoline | - | - | Carc. 2, Muta. 3 | Non | Non | Effets hépatiques (IRIS - US-EPA, 2001) | Oui (IRIS - US-EPA, NSF International) | Non | Augmentation de l'incidence de tumeurs malignes chez l'animal : cancérogénicité hépatique (carcinomes hépatocellulaires, hémangiosarcomes et hémangioendothéliomes, tumeurs vasculaires) Composé génotoxique (IRIS - US-EPA, 2001) |
| 95-15-8 | Benzo(b)thiophène | - | - | - | Non | Non | Absence de données toxicologiques spécifiques. La toxicité du thiophène et de ses dérivés pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. | Non | Non | Absence de données toxicologiques spécifiques. La toxicité du thiophène et de ses dérivés pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. |

*Tableau 7 : données toxicologiques chroniques disponibles pour les composés NSO.*

| | | Classement de cancérogénicité | | | Existence de VTR chronique à seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique à seuil inhalation ? | Effets sanitaires chroniques / organes cibles | Existence de VTR chronique sans seuil ingestion ? | Existence de VTR chronique sans seuil inhalation ? | Nature des cancers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | US-EPA | CIRC | UE (ESIS) | | | | | | |
| 491-35-0 | 4-Méthyl-quinoline | - | - | - | Non | Non | - | Non | Non | Développement de tumeurs du foie chez la souris male. Rôle d'initiation/promotion des cancers démontré dans deux études chez la souris femelle. Des essais à court terme de génotoxicité cellulaires montrent des résultats positifs (OEHHA, 2000 : http://ntp-server.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/Methylquinoline4_508.pdf) |
| 132-64-9 | Dibenzofurane | D | - | - | Valeur subchronique et provisoire (PPRTV - US-EPA) | Non | Modifications hématologiques, effets sur le rein, diminution de la taille et du poids de certains organes, excès de graisse abdominale chez le rat (PPRTV - US-EPA, 2007) | Non | Non | Non mutagène (IRIS - US-EPA, 1990) |
| 132-65-0 | Dibenzo-thiophène | - | - | - | Valeur provisoire (PPRTV - US-EPA) | Non | Effets hépatiques (PPRTV - US-EPA, 2013) La toxicité du dibenzothiophène pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. | Non | Non | Les essais de mutagénicité identifiés ont produit des résultats négatifs (PPRTV - US-EPA, 2013) La toxicité du dibenzothiophène pourrait s'apparenter à la toxicité des HAP classiques. |
| 260-94-6 | Acridine | - | - | - | Non | Non | Photosensibilisation de la peau, effets oculaires (HSDB) | Non | Non | - |
| 86-74-8 | Carbazole | - | - | - | Non | Non | Lésions du foie et de l'appareil digestif (HSDB) | Oui (HEAST) | Non | Tumeur du foie chez l'animal (HEAST : http://rais.ornl.gov/epa/heast/Carbazole.html#sfo0000867 48) |

*Tableau 7 (suite) : données toxicologiques chroniques disponibles pour les composés NSO.*

Ces données montrent que :

- sept substances possèdent une valeur toxicologique de référence (VTR) validée pour l'ingestion[20] ;

- quatre substances possèdent une VTR validée pour l'inhalation[21] ;

- dix substances ne possèdent aucune VTR, ni pour l'ingestion ni pour l'inhalation, que celle-ci soit validée ou provisoire.

## 5.2. PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES

Les paramètres « odeur » et « saveur » font l'objet de références de qualité pour les eaux destinées à la consommation humaine en France (article R1321-2 et annexe 13-1 du Code de la Santé Publique). De ce fait, dans le cadre de l'identification des enjeux associés aux additifs oxygénés et composés NSO, les propriétés organoleptiques des substances de la liste initiale (cf. section 2) ont été recherchées.

Le Tableau 8 résume les seuils de détection de goût et d'odeur respectivement pour le MTBE et l'ETBE dans l'eau.

| MTBE | | | ETBE | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Seuil de détection de goût (µg/L)** | **Seuil de détection d'odeur (µg/L)** | **Référence** | **Seuil de détection de goût (µg/L)** | **Seuil de détection d'odeur (µg/L)** | **Référence** |
| 15 | 7 | Van Wesel *et al.*, 2009 | 2 | 1 | Van Wesel *et al.*, 2009 |
| 48 | 34 (moyenne géométrique)<br>15 (borne inférieure) | Young *et al.*, 1996 | 50 | 50 | Vetrano, 1993 |
| 24-37 | 43-71 | Dale *et al.*, 1997 | 47 | 13 | US EPA, 1999 |
| 15 | 15 | Pirnie, 1998 ; Stocking et al., 2001 | - | 5 | Durand et Dietrich, 2007 |
| 7,3 | 7,4 | Danish EPA, 2000 | | | |
| - | 180 | Prah *et al.*, 1994 | | | |
| - | 18 | Campden, 2003 in Suffet, 2007 | | | |
| 39 | 45 | American Petroleum Inst., 1993 | | | |

*Tableau 8 : Seuils de détection du goût et de l'odeur pour le MTBE et l'ETBE dans l'eau (AFSSA, 2010).*

[20] 10 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

[21] 6 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

Pour les autres substances, les propriétés organoleptiques disponibles dans la littérature présentent une plage de variation de plusieurs ordres de grandeur car leur valeur dépend des conditions de réalisation des essais (dureté de l'eau, panel d'individus participant aux tests, etc.). De ce fait, les données collectées ne permettent pas d'apprécier des seuils représentatifs de goût et d'odeur.

## 5.3. VALEURS GUIDES ET DE GESTION EXISTANTES À L'ÉTRANGER

Afin de compléter l'évaluation des enjeux associés aux substances de la liste, l'existence de valeurs guides ou de gestion pour ces substances a été recherchée.

**Il faut noter qu'à l'heure actuelle, ces substances s'avèrent ne faire l'objet d'aucune valeur réglementaire en France,** que ce soit dans les eaux (tout usage confondu), l'air ou les denrées alimentaires (rapport INERIS DRC-12-115719-00099B du 30/01/2013).

Les recherches ont donc été étendues à un certain nombre de pays étrangers. Les données collectées pour chaque substance dans chaque milieu (eau, sol, air[22]) sont compilées en Annexe 8. Le Tableau 9 synthétise ces données en proposant une appréciation de l'abondance et/ou la diversité des valeurs recensées. Il est rappelé que ces valeurs disponibles à l'étranger ne sont pas directement utilisables en France.

[22] Air respiré, par opposition aux gaz du sol.

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Appréciation de l'abondance et/ou du caractère contraignant des valeurs guides ou de gestion à l'étranger | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | eau | air | sol |
| Additifs oxygénés | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | Forte | Nulle | Nulle |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | Forte | Moyenne | Moyenne |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | Forte | Moyenne | Faible |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | Forte | Nulle | Faible |
| | Méthanol | 67-56-1 | Forte | Moyenne | Moyenne |
| | Éthanol | 64-17-5 | Forte | Faible | Faible |
| | Butanol | 71-36-3 | Forte | Faible | Moyenne |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | Forte | Faible | Faible |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | Nulle | Nulle | Nulle |
| composés NSO | Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | Nulle | Nulle | Nulle |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | Nulle | Nulle | Nulle |
| | Thiophène | 110-02-1 | Nulle | Nulle | Faible |
| | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | Faible | Nulle | Nulle |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | Moyenne | Faible | Faible |
| | Aniline | 62-53-3 | Forte | Moyenne | Moyenne |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | Forte | Faible | Moyenne |
| | Quinoline | 91-22-5 | Moyenne | Faible | Moyenne |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | Nulle | Faible | Nulle |
| | Acridine | 260-94-6 | Faible | Nulle | Nulle |
| | Carbazole | 86-74-8 | Forte | Nulle | Moyenne |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | Nulle | Faible | Nulle |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | Nulle | Nulle | Nulle |

*Tableau 9 : Appréciation de l'abondance et/ou du caractère contraignant des valeurs guides ou de gestion existantes à l'étranger.*

**Légende :**

En ce qui concerne le milieu « eau » :

- Nulle : Absence de valeur identifiée.
- Faible : Existence de valeur pour protéger des usages des eaux autres que la consommation humaine.
- Moyenne : Existence de valeur guide pour l'usage "consommation humaine" (déclenchant des études complémentaires).
- Forte : Existence d'au moins une valeur de gestion pour protéger l'usage "consommation humaine".

En ce qui concerne le milieu « air » :

- Nulle : Absence de valeur identifiée.
- Faible : Appartenance de la substance à une liste des polluants dangereux dans l'air.
- Moyenne : Existence de valeur guide (déclenchant des études complémentaires).

En ce qui concerne le milieu « sol » :

- Nulle : Aucun pays ne propose de valeur guide ou de gestion dans les sols.
- Faible : Un pays propose une valeur guide ou de gestion dans les sols.
- Moyenne : Plus d'un pays propose une valeur guide ou de gestion dans les sols.

En ce qui concerne les éthers et alcools, ce tableau révèle l'existence de valeurs de gestion dans les eaux destinées à la consommation humaine pour l'ensemble des composés considérés à l'exclusion du TAA. Des valeurs guides ont également été identifiées dans l'air respiré uniquement pour le MTBE, le DIPE et le méthanol et dans les sols pour tous les éthers et les alcools, à l'exception de l'ETBE et du TAA.

En ce qui concerne les autres composés, des valeurs de gestion dans les eaux destinées à la consommation humaine sont définies pour l'aniline, la 4-méthylaniline et le carbazole. En revanche, aucune valeur guide ou de gestion n'a été identifiée pour le dibenzothiophène, le benzo(b)thiophène, la 4-méthylquinoline, l'amino-éthyl éthanolamine et le TBF et ce, quel que soit le milieu considéré (sols, eaux et air).

# 6. Synthèse des données sur la gestion de ces composés

L'objet de cette partie est de synthétiser les informations disponibles dans la littérature sur la capacité à gérer des pollutions par les composés ciblés en section 2 (Périmètre de l'étude) :

- Sommes-nous capables de diagnostiquer ces composés dans les différents milieux ?
- Sommes-nous capables de les traiter ?

Cette partie ne propose pas de préconisation sur les techniques à mettre en œuvre. En revanche, un groupe de travail national, associant le BRGM, le ministère de l'écologie, des établissements publics (ADEME, INRA, INERIS, ADEME), des représentants des métiers de la dépollution (UPDS), des représentants d'organismes de normalisation et d'accréditation (AFNOR , COFRAC) et des représentants de 6 laboratoires travaillant dans le domaine des sites et sols pollués, mène actuellement des travaux visant à recommander des méthodes de conditionnement (stabilisation notamment) et d'analyse pour un certain nombre de substances, dont certaines font partie du périmètre de la présente étude.

## 6.1. À L'ÉTAT DU DIAGNOSTIC

### 6.1.1. Où les rechercher ? Comment ?

#### *a) Additifs oxygénés de type éther*

- **Où les rechercher?**

Les fortes concentrations en composés de type éther dans les eaux souterraines sont généralement associées à des sources ponctuelles de carburants, tels que les réservoirs de stockage ou les pipelines. Les sources d'émission sont potentiellement les phases non miscibles provenant de réservoirs souterrains ou de canalisations fuyardes, les phases non miscibles provenant de déversements de surface et les gaz du sol provenant de réservoirs souterrains (API, 2000).

Les installations concernées peuvent être les suivantes :

- les raffineries ;
- les sites de fabrication de produits chimiques ;
- les dépôts pétroliers ;
- les stations-services ;
- les installations connexes : postes de dépotage et distribution, pipelines, séparateurs,…

Les émissions de MTBE sont le plus souvent associées à des stockages de carburants âgés mais peuvent également provenir de systèmes défaillants plus récents. Il est prouvé que

même de faibles émissions de carburants oxygénés peuvent conduire à des concentrations de MTBE mesurables dans les eaux souterraines peu profondes (Bureau de la Santé du Maine, 1998).

Des sources diffuses de composés oxygénés peuvent également affecter les eaux souterraines peu profondes, en particulier dans les zones urbaines. Plusieurs études ont mis en évidence des concentrations détectables en MTBE dans les eaux de pluies, les eaux pluviales de ruissellement (provenant en particulier des réseaux routiers et autoroutiers) et les eaux de surface (rivières, réservoirs et lacs). Les données disponibles suggèrent que l'infiltration d'eau affectée par de telles sources diffuses pourrait conduire à de faibles concentrations de composés oxygénés dans les eaux souterraines peu profondes (Pankow *et al.,* 199; Zogorski *et al.,* 1997) (cf. Annexe 5) et ainsi constituer une forme de « bruit de fond » pour ces composés.

- **Comment ?**

*Étude historique et documentaire*

La caractérisation de la zone source doit commencer le plus tôt possible par un examen attentif des données bibliographiques disponibles, telles que :

- les caractéristiques des réservoirs (existants et anciens) ;
- la période d'exploitation du site et l'historique relatif à l'utilisation des différents types de carburants ;
- les rapports d'intégrité des réservoirs et de la tuyauterie associée (dépotage et distribution) ;
- les informations fournies par les employés ;
- les données concernant les systèmes de canalisations (tels que les égouts ou les conduites de vidange) et conduites d'aération ;
- les plans des installations avec les éventuelles modifications apportées au cours du temps.

Les informations collectées dans le cadre de la présente étude (cf. section 3) permettent de préciser les dates à partir desquelles les éthers ont été utilisés dans les essences :

- pour le MTBE depuis le milieu des années 1970 en Europe ;
- Pour l'ETBE depuis 1992 en France.

*Rappel : les instruments de géophysique de surface, allant du détecteur de métaux simples aux géoradars plus sophistiqués, sont souvent utiles pour définir la disposition des réservoirs souterrains, systèmes de canalisations, systèmes d'évents et réseaux électriques, en particulier lorsque les documents de construction sont pauvres en information ou indisponibles (API, 2000).*

*Présence de phase pure*

Compte tenu de l'affinité de ces produits pour les eaux souterraines, une attention toute particulière doit être portée tout au long du diagnostic pour investiguer ce milieu. Ces composés ayant une densité inférieure à celle de l'eau (densité de 0,7-0,8 – cf. Annexe 6), ils auront tendance à rester davantage en surface de nappe et éventuellement former une lentille de flottant (LNAPL : Light Non Aqueous Phase Liquid). Ainsi, l'appréciation et la description des contextes géologique et hydrogéologique locaux doit être réalisée avec le maximum de précision, afin de positionner et équiper correctement les ouvrages de contrôle. Le positionnement des crépines devra être particulièrement étudié et soigné notamment au regard des conditions hydrogéologiques (hautes et basses eaux).

Si malgré ces précautions, aucune phase non miscible n'est détectée dans les ouvrages alors même que sa présence est fortement suspectée, cela peut s'expliquer par le fait que la phase non miscible est présente mais n'est pas mobile (concentration inférieure à la concentration résiduelle) et ne peut donc pas s'écouler jusqu'à un puits de surveillance.

La présence ou l'absence de phase non miscible est un facteur important sur les sites concernés par la présence de composés oxygénés de type éther. S'il n'y a pas ou peu de phase non miscible résiduelle, alors il n'y aura pas une masse importante de composés oxygénés pour « nourrir » le panache en phase dissoute (API, 2000). La sorption des éthers dans le sol n'est généralement pas un facteur important, puisque contrairement aux BTEX, les éthers ne sont pas adsorbés de manière significative sur la matière organique dans la matrice de l'aquifère.

Si une phase non miscible est présente dans des ouvrages, des échantillons doivent être prélevés et analysés. L'analyse permet de déterminer si les éthers sont présents dans la phase organique, et si c'est le cas, l'analyse doit estimer leur fraction molaire dans la phase organique. Une faible fraction molaire peut indiquer que la plupart des composés oxygénés ont déjà été lessivés ou volatilisés à partir de la phase organique, ou bien, cela peut indiquer que la phase organique provient d'un carburant plus ancien qui ne contient que de petites quantités de composés oxygénés. Les recherches historiques doivent aider à identifier l'hypothèse la plus probable.

Sur des sites de grande étendue (dépôts, raffineries, …), étant donné leur complexité et le fait que de petits déversements, pas nécessairement connus, ont pu se produire, les éthers peuvent être présents en phase organique dans une partie du site et absents dans une autre partie du même site. Ainsi, les éthers peuvent être présents en phase organique dans une zone réduite où le déversement le plus récent s'est produit. Les recherches historiques doivent aider à définir les zones source potentielles de ces composés.

*Modalités de prélèvements*

- Sols

Pour les échantillons de sol prélevés hors zone présentant du produit pur, **la teneur en eau dans les sols a une influence importante** sur les résultats d'analyse. **Le MTBE et les autres composés oxygénés ayant une solubilité élevée et une valeur de Koc faible par**

**rapport aux hydrocarbures de type BTEX (cf. Annexes 4 et 6), ils sont davantage susceptibles d'être détectés dans les sols à forte teneur en eau.**

Toutefois, le prestataire en charge du diagnostic devra intégrer le fait que les teneurs peuvent être biaisées par des facteurs lithologiques. En effet, des sols à granulométrie grossière seront davantage susceptibles de voir leur humidité diminuer (et donc les éthers dissous également) lors de la collecte et la préparation des échantillons, que des sols à granulométrie fine (API, 2000).

- Eaux souterraines

La vitesse de transport des éthers dans les eaux souterraines étant plus importante que celle des BTEX, la recherche de leur présence en nappe doit être suffisamment rapide avant que le panache de pollution associé ne soit trop important ou ne se soit déplacé en aval à une distance trop importante.

Pa ailleurs, sur de nombreux sites, la présence d'éthers dans les eaux souterraines peut être suspectée mais non documentée sans investigations spécifiques. Dans de tels cas, en première approche, les échantillons d'eaux souterraines doivent être prélevés immédiatement en aval de la zone suspectée d'émission afin de déterminer si les eaux souterraines ont été touchées et afin d'estimer l'ampleur de cette émission. Ces échantillons d'eaux souterraines doivent être prélevés au plus près de la surface de la nappe et en aval direct de l'emplacement présumé de la source (API, 2000).

Les panaches d'éthers en phase dissoute pouvant être relativement étroits, un réseau densifié d'ouvrages peu éloignés peut être nécessaire pour les détecter et les délimiter spatialement (cf. 6.3.1).

*Remarque :*
*Un cas particulier (mais pas rare) existe lorsque des réservoirs souterrains ont été enlevés et lorsque l'excavation a été remplie avec du sable ou du gravier (API, 2000). Sur ces sites, la recharge à travers le remblai peut provoquer un écoulement radial à travers la zone source et par conséquent, un panache de contaminants plus large et plus épais (Figure 6). Cette perturbation localisée du champ d'écoulement des eaux souterraines peut créer des flux très différents de ceux du système d'écoulement régional, et peut donc justifier un plus grand nombre de points d'échantillonnage. La présence ou l'absence de cette condition peut être évaluée au cours d'une enquête sur le terrain en comparant les caractéristiques d'infiltration de la zone remblayée à celles sur d'autres parties du site.*

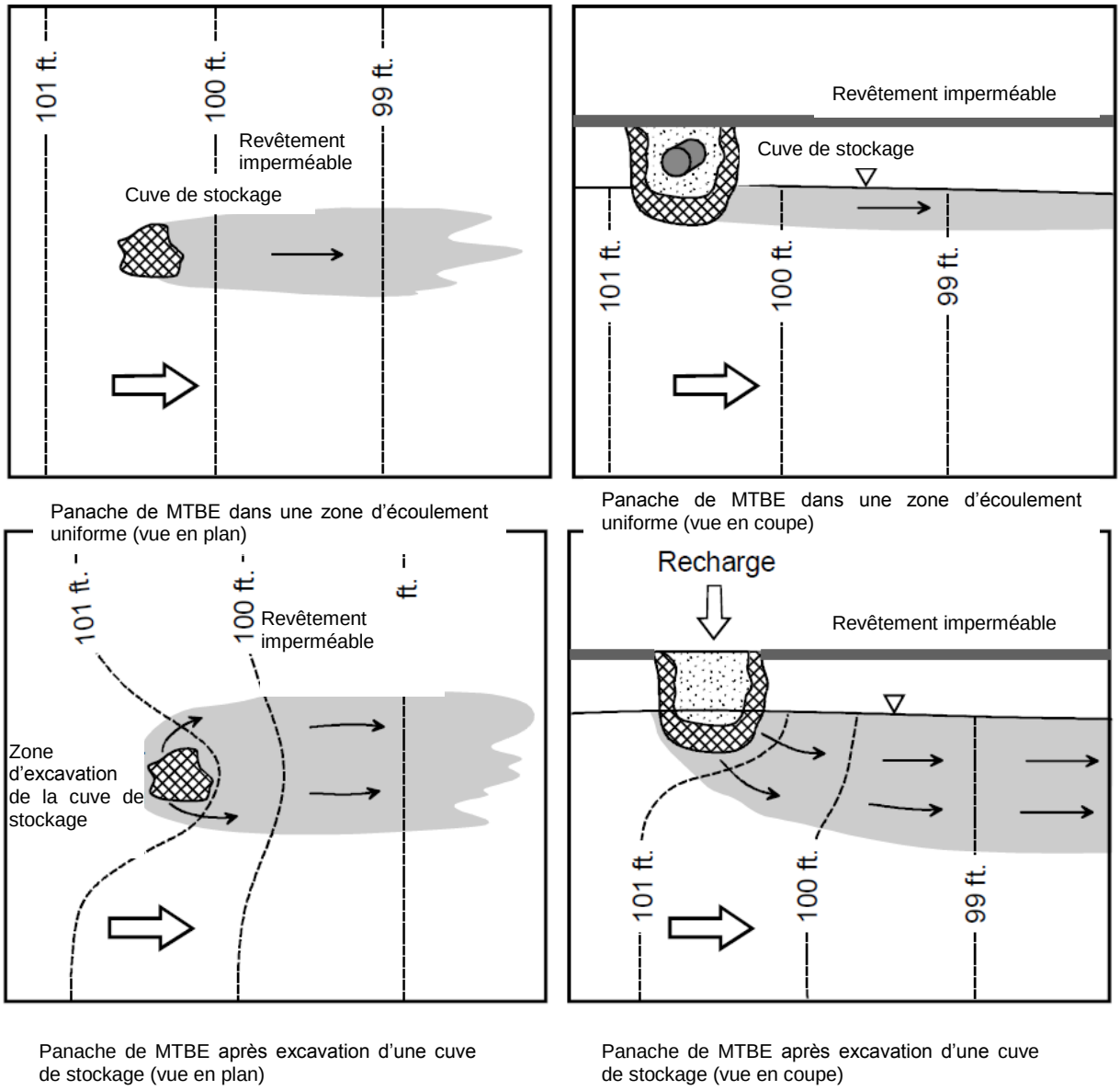



*Figure 6 : Exemples de source de pollution par le MTBE (API, 2000).*

Le nombre de prélèvement d'échantillons d'eaux souterraines par ouvrage dépend des objectifs des investigations. Si le but est simplement de déterminer si une fuite a eu lieu, alors un seul échantillon d'eau par ouvrage est généralement suffisant (API, 2000). La prudence est cependant nécessaire sur de nombreux sites car, si la profondeur de la nappe d'eau est mal définie, ce seul échantillon a pu être collecté en dessous du panache de contaminants (Figure 7). En première approche, des outils d'échantillonnage et d'analyse directs de l'eau (e.g. MIP - Membrane Interface Probe) ou des ouvrages à longues crépines (2 m ou plus) peuvent être utilisés au niveau ou à proximité de la zone source pour s'assurer

que le panache est intercepté (même si les résultats des échantillons prélevés dans les ouvrages à longue crépine sont généralement sous-estimés en raison de la dilution) (API, 2000).

Afin de déterminer les concentrations les plus élevées en phase dissoute, plusieurs échantillons d'eaux souterraines à différentes profondeurs et dans plusieurs ouvrages peuvent être nécessaires. Pour cela, l'usage de packers dans un même ouvrage ou l'implantation de différents ouvrages captant différents niveaux de la nappe (système en flûte de Pan) doivent être envisagés.

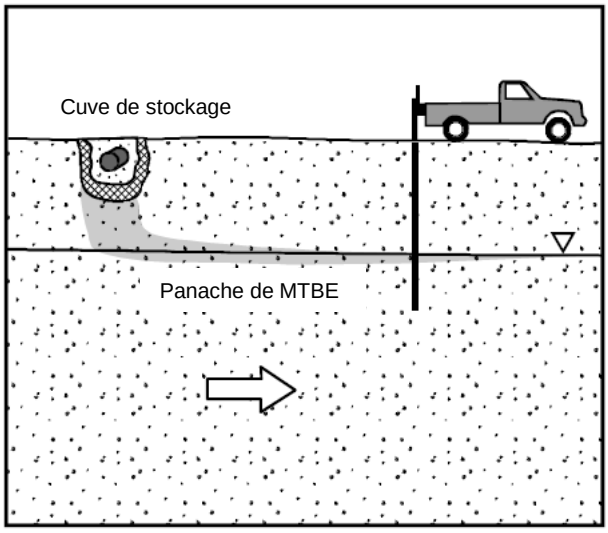



*Figure 7 : Cas d'un échantillonnage simple niveau, interceptant les eaux souterraines sous le panache de pollution.*

Lors de l'échantillonnage de composés volatils dans les eaux souterraines, une fraction des produits est perdue par volatilisation. Ces pertes sont vraisemblablement beaucoup plus faibles pour le MTBE et les autres éthers que pour les composés de type BTEX car les éthers possèdent une plus grande affinité pour l'eau que l'air. Les débits de pompage devront toutefois être adaptés pour minimiser ces pertes.

- Gaz du sol

La teneur en eau du sol affecte les teneurs dans les échantillons de sol mais également les concentrations dans les échantillons de gaz du sol. En effet, possédant une pression partielle relativement élevée, les éthers passent facilement en phase gazeuse à partir d'une phase non miscible. Toutefois, possédant également une valeur de constante de Henry relativement faible, ces composés en phase vapeur se dissolvent facilement dans l'humidité du sol.

Si la recharge des eaux souterraines est suffisante, la migration latérale de la phase vapeur des éthers peut être considérablement réduite (API, 2000). L'absence de composés

oxygénés dans des échantillons de gaz du sol, en particulier dans un sol humide, ne démontre donc pas nécessairement l'absence d'émission de ce type de composés. En revanche, dans les sols secs, les éthers vont migrer horizontalement et verticalement dans les gaz du sol. Les investigations des gaz du sol peuvent être utiles dans les zones d'émission suspectées, car la présence de composés oxygénés dans des échantillons de vapeur du sol démontrerait qu'une émission a eu lieu (API, 2000). L'intérêt de prélever et d'analyser les gaz du sol réside donc essentiellement dans l'identification de la localisation et de l'extension d'une phase pure résiduelle dans la zone non saturée. L'identification d'un panache de pollution dissoute en composés de type éthers, à partir de leur analyse dans les gaz du sol, est plus délicate.

D'autres composés des carburants peuvent être plus utiles pour évaluer les émissions présumées d'hydrocarbures au sens large dans un sol humide. Par exemple, des alcanes de faible poids moléculaire (dans la gamme C4 à C8) présentent également des pressions partielles relativement élevées, mais comparativement aux éthers, ils possèdent une plus faible affinité pour l'eau du sol (API, 2000).

*Conditionnement*

- Sols

Le Département de Protection de l'Environnement du Massachusetts (MADEP), aux États-Unis, préconise l'échantillonnage des sols avec préservation immédiate ou différée dans du méthanol de qualité « purge and trap » :

- soit les échantillons sont conditionnés dans des flacons préalablement remplis de méthanol (1g de sol pour 1mL de méthanol) ;
- soit les échantillons sont stockés dans des flacons hermétiques afin d'éviter toute perte de composés volatils, et il est tout de même nécessaire de plonger les échantillons de sol dans un volume 1:1 de méthanol sous 48h.

- Eaux souterraines

Pour les échantillons aqueux, le MADEP préconise un stockage à basse température et à pH élevé (utilisation de phosphate trisodique dodecahydraté) afin d'éviter toute hydrolyse des composés (perte d'éthers en alcools) pouvant fausser les résultats en sous-estimant les concentrations. Un protocole recommandé pour atteindre un pH supérieur à 11,0 consiste à ajouter entre 0,40 et 0,44 g de phosphate trisodique dodécahydraté dans un flacon de 40 mL. Pour plus de commodité, ceci peut être fait dans le laboratoire avant la collecte de l'échantillon sur le terrain. L'utilisation d'une cuillère précalibrée est recommandée car il est plus aisé de mesurer le volume que le poids nécessaire de phosphate trisodique dodécahydraté. Sur le terrain, chaque flacon est rempli avec l'eau prélevée et scellé sans espace de tête, comme fait traditionnellement pour les échantillons préalablement acidifiés. L'échantillon est ensuite conservé à 4 °C avant d'être analysé.

- **Synthèse**

La vitesse de transport des éthers dans les eaux souterraines étant plus importante que celle des BTEX, la recherche de leur présence en nappe doit être suffisamment rapide avant que le panache de pollution associé ne soit trop important. La caractérisation de la zone source, après étude historique et documentaire, et les investigations des milieux sol/eaux souterraines/gaz du sol doivent donc être initiées rapidement.

Etant donné l'affinité des éthers pour l'eau, une attention particulière devra être portée lors du diagnostic sur les sols et les gaz du sol du fait que les teneurs peuvent être fortement influencées par la teneur en eau et la granulométrie des sols.

Ces composés ayant une densité inférieure à celle de l'eau, ils auront tendance à rester en surface de nappe et éventuellement former une lentille de flottant. L'appréciation et la description des contextes géologique et hydrogéologique locaux devront être réalisées avec le maximum de précision, afin de positionner et équiper correctement les ouvrages de contrôle. Selon les objectifs des investigations, les prélèvements pourront être effectués en interceptant toute la colonne d'eau ou à différents niveaux (échantillonnage multi-niveaux). Les panaches d'éthers en phase dissoute pouvant être relativement étroits, un réseau densifié d'ouvrages peu éloignés pourra être nécessaire pour les détecter et les délimiter spatialement.

### *b) Additifs oxygénés de type alcool*

Les installations concernées par la présence potentielle des composés de type alcool sont identiques à celles concernées par la présence potentielle des composés de type éther. Ces installations sont les suivantes :

- les sites de fabrication de produits chimiques ;
- les dépôts pétroliers ;
- les stations-services ;
- les installations connexes : postes de dépotage et distribution, séparateurs,…

Il est à noter que l'utilisation de l'éthanol présente certaines contraintes de mélange et de distribution, non rencontrées avec le MTBE et les autres éthers. L'éthanol ayant une forte affinité pour l'eau, si une essence contenant de l'éthanol entre en contact avec de l'eau, l'éthanol et l'eau se combinent en une phase distincte et séparée de l'essence. L'éthanol et l'essence contenant de l'éthanol ne sont donc pas transportés dans des pipelines où de l'eau peut être potentiellement présente. Par conséquent, lorsque l'éthanol est mélangé à l'essence, le mélange est fait au niveau des dépôts.

Aucune méthode de diagnostic spécifique aux additifs oxygénés de type alcool n'a été identifiée dans la littérature. Etant donné les caractéristiques de cette famille de substances (volatilité, forte solubilité), une attention particulière doit être portée à toutes les phases du diagnostic, notamment lors du choix de la technique d'investigation et au moment du prélèvement afin de minimiser les pertes par volatilisation.

### *c) Composés NSO*

Les installations concernées par la présence potentielle des composés NSO sont les suivantes :

- les raffineries ;
- les dépôts pétroliers ;
- les stations-services ;
- les installations connexes : postes de dépotage et distribution, séparateurs,…

Aucune méthode de diagnostic spécifique aux NSO n'a été identifiée dans la littérature. Le comportement de ces composés étant très différent dans l'environnement (cf. section 4), les techniques de diagnostic utilisées seront à adapter à la substance considérée.

## 6.1.2. Méthodes analytiques applicables pour le dosage des additifs de carburants

La capacité à analyser des différents composés considérés a été appréciée :

- sur la base de l'existence de normes françaises ou internationales ;
- sur la base d'une consultation de 4 laboratoires reconnus dans le domaine des Sites et Sols Pollués.

Parmi les quatre laboratoires consultés, deux laboratoires ont répondu.

Le Tableau 10 présente les résultats de cette appréciation. En complément de ce tableau, l'Annexe 9 présente le détail des normes identifiées pour chacun des composés, pour les différentes matrices.

| | Composé | n°CAS | Appréciation de la faisabilité analytique sur la base de l'existence de norme | | | Appréciation de la faisabilité analytique sur la base des retours des laboratoires sur des demandes de devis | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Eau | | Sol | | Air | | Eau | Sol | Air | |
| | | | Eau | Sol | Air | Labo 1 | Labo 2 | Labo 1 | Labo 2 | Labo 1 | Labo 2 | | | | |
| Additifs oxygénés de type éthers | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | | | | | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| Additifs oxygénés de type alcools | Méthanol | 67-56-1 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Éthanol | 64-17-5 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Butanol | 71-36-3 | | | | Q | Q | | Q | Q | Q | | | | |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | | | | Q | Q | Q | Q | | Q | | | | |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | | | | | Q | | Q | | Q | | | | |
| composés NSO | Thiophène | 110-02-1 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | | | | Semi-Q | Q ? | Semi-Q | Q ? | | Q ? | | | | |
| | Aniline | 62-53-3 | | | | Q | Q | Q | Q | | Q | | | | |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Quinoline | 91-22-5 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Acridine | 260-94-6 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |
| | Carbazole | 86-74-8 | | | | Q | Q | Q | Q | Q | Q | | | | |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | | | | | Q | | Q | | Q | | | | |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | | | | Semi-Q | Q | Semi-Q | Q | | Q | | | | |

*Tableau 10 : Faisabilité analytique des différents composés.*

## Légende :

**Eaux :**

| | |
|---|---|
| | Existence de méthode de dosage normée dans les eaux spécifique à la molécule ou usuellement appliquée pour cette molécule par les laboratoires |
| | Absence de méthode de dosage normée dans les eaux spécifique à la molécule mais le dosage de cette molécule est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules |

**Sol :**

| | |
|---|---|
| | Existence de méthode normée d'extraction et de dosage dans les sols spécifique à la molécule ou usuellement appliquée pour cette molécule par les laboratoires |
| | Absence de méthode d'extraction et de dosage normée dans les sols spécifique à la molécule mais le dosage de cette molécule est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules |
| | Absence de méthode d'extraction et de dosage normée dans les sols spécifique à la molécule et pas de possibilité d'extrapolation simple d'une méthode normée existante (nécessite un développement technique) |

**Air :**

| | |
|---|---|
| | Existence de méthode normée de prélèvement et de dosage dans l'air spécifique à la molécule ou usuellement appliquée pour cette molécule par les laboratoires |
| | Absence de méthode de prélèvement et de dosage normée dans l'air spécifique à la molécule mais le dosage de cette molécule est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules |
| | Absence de méthode de prélèvement et de dosage normée dans l'air pour la molécule et pas de possibilité d'extrapolation simple d'une méthode normée existante (nécessite un développement technique) |

**Retours des laboratoires sur demande de devis :**

| | |
|---|---|
| Q | Analyse quantitative |
| Semi-Q | Analyse semi-quantitative |
| | Tous les laboratoires consultés proposent une analyse quantitative de la molécule |
| | tous les laboratoires consultés proposent une analyse de la molécule, le résultat étant soit quantitatif soit semi-quantitatif |
| | Données insuffisantes pour évaluer la faisabilité |

## 6.2. TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Les principales techniques de traitement des composés d'intérêts sont présentées dans les Annexes 10 et 11. Ces techniques sont également présentées dans la norme NF X 31-620-4 et détaillées dans le guide BRGM « Quelles techniques pour quels traitements bilan coûts-avantages » (Colombano *et al.,* 2010).

### 6.2.1. Additifs oxygénés du type éthers et alcools

L'Annexe 10 détaille chaque technique de dépollution envisageable pour traiter les milieux pollués par les additifs oxygénés. Pour chacune, sont présentés successivement le principe général de traitement, le retour d'expérience technique disponible et les perspectives d'application de la technique aux additifs oxygénés.

Les informations présentées dans cette annexe montrent que les pollutions par des additifs oxygénés, alcools et éthers, sont traitables par la plupart des techniques conventionnelles de dépollution :

- traitement de la zone source : excavation / traitement sur site ou hors site, extraction multi-phase (MPE), soil venting extraction (SVE), air sparging, oxydation chimique *in situ* (ISCO), bioremédiation *in situ* ;
- traitement du panache : pompage-traitement, air sparging, bioremédiation *in situ*, oxydation chimique *in situ* (ISCO), atténuation naturelle monitorée (ANM), phyto-remédiation.

En ce qui concerne les éthers, si le traitement de la source est engagé rapidement après le déversement ou la fuite, c'est-à-dire avant que les éthers ne migrent vers la nappe, les coûts associés à la dépollution des sols sont peu affectés, ou affectés marginalement, par la présence de ces composés dans le carburant. De même, tant que le panache en nappe ne se dissocie pas significativement de celui des BTEX, l'impact financier sur les coûts de dépollution de la nappe résultant de la présence d'éthers est limité. En revanche, dès lors que le panache d'éthers en nappe est nettement plus étendu que celui des BTEX et donc susceptible de menacer des usages des eaux souterraines en aval hors de portée des BTEX, ce sont alors les éthers qui deviennent les composés « drivers » des mesures de dépollution (lesquelles portent sur un périmètre nettement plus étendu que pour les BTEX). Dans ces situations, l'impact financier du traitement des éthers sur le coût total de la dépollution est considéré important (potentiellement multiplié par un facteur supérieur à 2).

En ce qui concerne les alcools, l'impact financier du traitement de ces composés sur le coût total de la dépollution est estimé comme étant nul, car les alcools sont soit dégradés sans traitement particulier, soit peuvent l'être au moyen des techniques envisagées pour traiter les autres substances présentes dans les carburants.

### 6.2.2. Composés NSO polycycliques aromatiques

L'Annexe 11 présente les résultats des recherches bibliographiques réalisées sur les techniques de dépollution envisageables pour traiter les milieux pollués par les composés NSO. Les principaux résultats de ces recherches sont résumés ci-après.

Une partie des composés NSO ciblés sont des composés polycycliques aromatiques comportant un hétéro-élément. Il s'agit de :

- composés contenant du soufre : benzo(b)thiophène, dibenzothiophène ;
- composés contenant de l'azote : carbazole, quinoline, 4-méthylquinoline, acridine ;
- composés contenant de l'oxygène : dibenzofurane.

Ces composés s'apparentent structurellement à des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), auxquels la présence d'un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène confère un caractère sensiblement plus polaire.

Les matrices génériques de pré-screening des techniques de dépollution pour les composés organiques identifient des possibilités de traitement des HAP (Colombano *et al.,* 2010) :

- pour les sols et les eaux souterraines, par confinement, traitement biologique ou oxydation chimique ;
- pour les sols, par désorption thermique, vitrification ou incinération.

Compte tenu des similarités entre les composés NSO poly-aromatiques et les HAP (structures moléculaires et comportement dans l'environnement proche), les techniques de traitement dont l'efficacité est reconnue pour les HAP peuvent également être envisagées pour les composés NSO poly-aromatiques.

Si l'applicabilité des techniques de confinement, désorption thermique ou incinération aux composés NSO poly-aromatiques n'amène pas de question, leur traitabilité par oxydation chimique et bioremédiation n'est, en revanche, à ce jour pas pleinement établie. En effet, les recherches bibliographiques effectuées dans le cadre de la présente étude (cf. Annexe 11) n'ont pas permis d'identifier l'existence d'un retour d'expérience sur le traitement de ces composés par ces deux techniques.

En revanche, des travaux de recherches menés dans le cadre du projet européen Snowman III « PACMAN » sont actuellement en cours, afin notamment d'évaluer l'efficacité des traitements par oxydation chimique et bioremédiation sur les composés NSO poly-aromatiques.

Les premiers résultats suggèrent la faisabilité d'un traitement par oxydation chimique et par bioremédiation des composés NSO poly-aromatiques dans certaines conditions. Cependant, ces résultats doivent faire l'objet d'une validation par des essais complémentaires en laboratoire et à l'échelle pilote.

Ainsi, les composés NSO pourraient être traités en utilisant des techniques de dépollution conventionnelles et, de plus, l'impact financier du traitement de ces composés sur le coût de

la dépollution serait faible car les techniques de traitement dont l'efficacité est reconnue pour les HAP pourraient, de la même manière, être efficaces pour traiter les composés NSO poly-aromatiques.

## 6.3. MODALITÉS DE SUIVI DES ADDITIFS DE CARBURANTS

Les objectifs de cette surveillance des eaux souterraines peuvent être d'évaluer la stabilité ou la migration du panache, de mesurer l'efficacité de mesures correctives, d'évaluer l'épuisement de la source ou bien encore d'apprécier les changements de conditions dans le temps (variations piézométriques saisonnières, …).

### 6.3.1. Additifs oxygénés de type éthers

**Alors que les stratégies d'évaluation peuvent différer entre les BTEX et les oxygénés de type éther (cf. 6.1.1), les stratégies de suivi périodique sont similaires.** La vitesse de transport plus importante des éthers et le fait que les panaches de pollution dissoute peuvent être relativement étroits doivent tout de même être considérés lors de la conception du réseau de suivi (un réseau densifié d'ouvrages peu éloignés peut être nécessaire pour les détecter et les délimiter spatialement) et de la détermination de la fréquence d'échantillonnage. Par ailleurs, la dégradation des éthers pouvant être plus lente que celle des BTEX, la durée de surveillance peut être plus importante.

Comme pour toute autre substance, l'ensemble des paramètres de suivi (fréquence d'échantillonnage, nombre d'ouvrages suivis, …) seront à ajuster en fonction des résultats obtenus.

Lorsque les directions d'écoulement des eaux souterraines sont peu variables dans le temps, la mesure des conditions redox peut aider à la définition de la trajectoire qu'un panache de composés oxygénés de type éthers suivra (API, 2000). Sur certains sites, les pertes historiques de carburant conventionnel ont précédé des pertes plus récentes de carburant oxygéné. Dans de tels cas, l'atténuation naturelle limite généralement la longueur des panaches de BTEX dissous âgés, mais la dégradation de ces BTEX par des microorganismes peut également « épuiser » plusieurs des accepteurs d'électrons dissous (tels que l'oxygène, les nitrates ou les sulfates). Le MTBE sera alors peu ou pas dégradé dans cette zone. Cette anaérobie « ombre » peut migrer dans les eaux souterraines (à la même vitesse que les eaux souterraines) jusqu'à ce qu'elle disparaisse en raison de la dispersion ou ait atteint une limite, comme un cours d'eau (cf. Figure 8). Le panache de MTBE peut alors être localisé entre le panache de BTEX et la zone d'anaérobie « ombre ».

Cette approche peut aider à identifier les récepteurs potentiels concernés par la migration du panache de composés oxygénés plus jeune. Elle n'est, toutefois, appropriée que si le système d'écoulement des eaux souterraines actuel est similaire au système d'écoulement qui a créé la zone d'anaérobie « ombre » dans les années antérieures (pas de changement des directions d'écoulement ; par exemple sous l'effet d'un pompage).

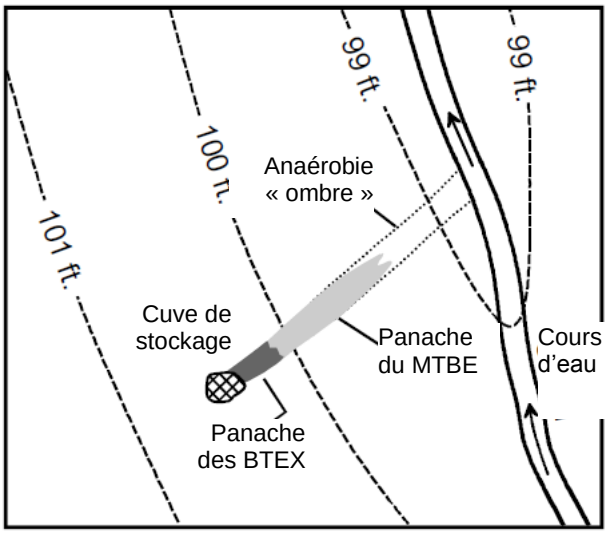



*Figure 8 : Présence d'une zone aux conditions anaérobies et délimitation de la trajectoire d'un panache de MTBE (API, 2000).*

### 6.3.2. Additifs oxygénés de type alcools

Le suivi des concentrations du TBA dans les eaux souterraines peut être utile pour évaluer l'importance du phénomène de dégradation. En effet, le TBA peut avoir deux origines :

- sous-produit de la réaction de synthèse de l'ETBE et du MTBE. Dans ce cas, le TBA est présent à l'état de trace et donc en quantité moindre par rapport à l'un ou l'autre des 2 étheroxydes cités précédemment ;
- produit de dégradation de l'ETBE ou du MTBE. Dans ce cas, le TBA peut être présent en quantité notable voire même très supérieure à celle de l'étheroxyde.

La présence de fortes concentrations de TBA dans les eaux souterraines permet de mettre en évidence la dégradation des éthers et donc que l'origine de la pollution est relativement ancienne.

La présence de faibles concentrations permet de mettre en évidence la dégradation du TBA ou, au contraire, l'absence ou la faiblesse de la dégradation des éthers. Deux causes sont alors possibles soit, l'origine de la pollution est récente, soit les conditions favorables à la dégradation ne sont pas réunies.

### 6.3.3. Composés NSO

Aucune méthode de suivi ou de surveillance applicable spécifiquement aux composés de type NSO n'a été identifiée dans la littérature. Le comportement de ces composés étant très différent dans l'environnement (cf. section 4), les méthodes utilisées seront à adapter à la substance considérée.

# 7. Évaluation générique des substances à prendre en compte en l'état actuel des connaissances

Pour chaque composé de la liste initiale (cf. section « 2. Périmètre de l'étude »), les données collectées dans le cadre de la présente étude concernent les éléments suivants :

- la présence (fréquence d'utilisation et teneur) des composés dans les carburants ;
- le comportement dans l'environnement (solubilisation, rétention dans les sols, volatilisation et dégradation) ;
- les enjeux (toxicologiques, organoleptiques, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) associés à chaque composé.

Un important travail de comparaison, de hiérarchisation et d'organisation de ces informations a été effectué pour élaborer la présente synthèse.

**L'approche retenue a consisté à utiliser comme critères les éléments détaillés dans les chapitres précédents afin d'évaluer, de manière qualitative, la nécessité de prendre en compte ou non les différents composés dans le cadre d'une pollution par des carburants.**

**Pour chaque composé, la nécessité de prise en compte a été évaluée en considérant trois configurations d'exposition types :**

- la présence d'un usage des eaux souterraines en aval de la source (exposition des populations par consommation d'eau) ;
- la présence d'un bâtiment au niveau de la source (exposition des populations par inhalation d'air) ;
- la présence de sols non recouverts au niveau de la source (exposition des populations par ingestion de sol).

**Pour chaque configuration, la cotation de chacun des critères a permis d'aboutir au classement des substances en 4 catégories:**

- catégorie 1 : la substance est à prendre en compte pour cet usage de manière systématique ;
- catégorie 2 : Au regard des données consultées, la substance est à prendre en compte pour cet usage au cas par cas. Les points déterminants pour statuer sur la prise en compte sont précisés ;
- catégorie 3 : Les données consultées sont insuffisantes pour envisager la prise en compte systématique de la substance en raison de manques d'information sur la toxicologie et/ou la présence dans les produits pétroliers et/ou la présence dans les milieux. Dans ce cas, les points sur lesquels les connaissances doivent être approfondies sont détaillés ;

- catégorie 4 : Les données consultées ne justifient pas d'envisager la prise en compte de la substance.

*Remarque : Les configurations considérées, bien que fictives, se justifient par des épisodes de contamination réels, notamment en France en qui concerne l'eau destinée à la consommation humaine (cf. 4.2). Toutefois, ces configurations ne sont adossées à aucun contexte environnemental quel qu'il soit. De ce fait, les résultats de cette évaluation doivent être considérés comme génériques et sont fournis à titre indicatif. Ils ne se substituent pas à une analyse de chaque situation singulière, tenant compte des spécificités du site et de son environnement. Par ailleurs, ces résultats sont établis sur la base des connaissances disponibles et consultées en début novembre 2013 (notamment en ce qui concerne les VTR).*

Le classement proposé est présenté dans les tableaux suivants :

- le Tableau 11 liste les substances classées en catégorie 1 ou 2 pour au moins un scénario ;
- le Tableau 12 liste les substances classées en catégorie 3 pour au moins un scénario, les autres scénarios conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.

Le détail de la cotation ayant permis d'aboutir à ce classement est présenté en Annexe 12.

| Famille de sub-stances | Composé | n° CAS | Scénario 1 : Usage des eaux souterraines en aval | | Scénario 2 : Présence d'un bâtiment au niveau de la source | | Scénario 3 : Contact direct avec les sols au niveau de la source | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie |
| Additifs oxygénés | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et peu de dégradation<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, propriétés organoleptiques, valeurs de gestion à l'étranger) | 1 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR inhalation), mais absence de valeur guide sur l'air à l'étranger | 1 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Rétention dans les sols faible<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale) mais absence de valeur guide ou de gestion sur les sols à l'étranger | 2 (déversement récent, présence de produit pur dans la tranche superficielle des sols, sensibilité de l'usage) |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et peu de dégradation<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, propriétés organoleptiques, valeurs de gestion à l'étranger) | 1 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR inhalation, existence de valeurs guides sur l'air à l'étranger) | 1 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Rétention dans les sols faible<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale et existence de valeurs guides ou de gestion sur les sols à l'étranger) | 2 (déversement récent, présence de produit pur dans la tranche superficielle des sols, sensibilité de l'usage) |
| | Éther diiso-propylique (DIPE) | 108-20-3 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et peu de dégradation<br>Existence d'enjeux modérés (absence de VTR orale, existence de valeurs de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol forte<br>Existence d'enjeux forts (existence d'une VTR par inhalation non validée, existence de valeurs guides sur l'air à l'étranger) | 2 (teneur dans les produits déversés) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Rétention dans les sols faible<br>Existence d'enjeux modérés (absence de VTR orale, existence d'une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) |
| | Méthanol | 67-56-1 | Présence dans les carburants modérée (fréquence faible, teneur moyenne)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte mais dégradation forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs de gestion à l'étranger) | 2 (teneur dans les produits déversés, condition de dégradation, distance de l'usage, contexte hydro-géologique) | Présence dans les carburants modérée (fréquence faible, teneur moyenne)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne, dégradation forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR par inhalation, existence de valeurs guides à l'étranger) | 2 (teneur dans les produits déversés, déversement récent, condition de dégradation) | Présence dans les carburants modérée (fréquence faible, teneur moyenne)<br>Rétention dans les sols faible, dégradation forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 2 (teneur dans les produits déversés, déversement récent, condition de dégradation, sensibilité de l'usage) |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | Présence dans les carburants moyenne (fréquence et teneur moyennes)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et dégradation moyenne<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale et de valeurs de gestion à l'étranger) | 1 | Présence dans les carburants moyenne (fréquence et teneur moyennes)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants moyenne (fréquence et teneur moyennes)<br>Rétention dans les sols faible, dégradation moyenne<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale et existence d'une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 2 (déversement récent, présence de produit pur dans la tranche superficielle des sols, sensibilité de l'usage) |
| Composés NSO | Dibenzo-thiophène | 132-65-0 | Présence dans les carburants fréquente mais à des proportions faibles<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible et dégradation moyenne<br>Existence d'enjeux modérés (existence de VTR orale non validée, absence de valeur de gestion à l'étranger) | 2 (importance de la teneur dans les produits déversés, contexte hydro-géologique, conditions de dégradation) | Présence dans les carburants fréquente mais à des teneurs faibles<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants fréquente mais à des teneurs faibles<br>Rétention dans les sols forte<br>Existence d'enjeux modérés (existence de VTR orale non validée, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 1 |

Remarques :

- Pour la catégorie 2, les points déterminants pour statuer sur la prise en compte de la substance sont indiqués entre parenthèses, après le numéro de classement.
- Pour la catégorie 3, les points sur lesquels les connaissances doivent être approfondies sont indiqués entre parenthèses, après le numéro de classement.
- Cette cotation est établie en l'état des connaissances toxicologiques disponibles à la date de la réalisation de l'étude (revue effectuée fin novembre 2013). Elle peut être rendue caduque par la production de nouvelles VTR pour des substances et voies d'administration qui n'en disposaient pas en novembre 2013 ou par le retrait de certaines VTR existantes en novembre 2013.

*Tableau 11 : Substances classées en catégorie 1 ou 2 pour au moins un scénario.*

| Famille de substances | Composé | n° CAS | Scénario 1 : Usage des eaux souterraines en aval | | Scénario 2 : Présence d'un bâtiment au niveau de la source | | Scénario 3 : Contact direct avec les sols au niveau de la source | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie |
| Additifs oxygénés | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et peu de dégradation<br>Existence d'enjeux modérés (absence de VTR orale, existence de valeurs de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence faible, teneur indéterminée)<br>Rétention dans les sols faible<br>Existence d'enjeux modérés (absence de VTR orale, une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) |
| | Éthanol | 64-17-5 | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte mais dégradation forte<br>Existence d'enjeux modérés (absence de VTR orale, existence de valeurs de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne, dégradation forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants fréquente et teneurs fortes<br>Rétention dans les sols faible, dégradation forte<br>Enjeux modérés (absence de VTR orale, une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) |
| | Butanol | 71-36-3 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte mais dégradation forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne, dégradation forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR inhalation, absence de valeur guide à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Rétention dans les sols faible, dégradation forte<br>Existence d'enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et dégradation faible<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne, dégradation faible<br>Enjeux modérés (existence de VTR inhalation non validée, absence de valeur guide à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Rétention dans les sols faible, dégradation faible<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 4 |
| composés NSO | Benzo(b)-thiophène | 95-15-8 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible<br>Enjeux faibles (toxicité qui s'apparente à celle des HAP, absence de VTR orale, absence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR inhalation, absence de valeur guide à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Rétention dans les sols moyenne<br>Enjeux faibles (toxicité qui s'apparente à celle des HAP, absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la toxicologie) |
| | Thiophène | 110-02-1 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines moyenne, dégradation faible<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne, dégradation faible<br>Enjeux modérés (absence de VTR orale, existence d'une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) |

*Tableau 12 : Substances classées en catégorie 3 pour au moins un scénario, les autres scénarios conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.*

| Famille de sub-stances | Composé | n° CAS | Scénario 1 : Usage des eaux souterraines en aval | | Scénario 2 : Présence d'un bâtiment au niveau de la source | | Scénario 3 : Contact direct avec les sols au niveau de la source | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie |
| composés NSO | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion eau potable à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (volatil à partir d'une phase pure)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) |
| | Dibenzo-furane | 132-64-9 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible, dégradation moyenne<br>Enjeux modérés (existence de VTR orale non validée, existence de valeur guide eau potable à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence forte et teneur indéterminée)<br>Rétention dans les sols moyenne<br>Enjeux modérés (existence de VTR orale non validée, existence d'une valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) |
| | Aniline | 62-53-3 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte, dégradation forte<br>Enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux forts (existence de VTR par inhalation, existence de valeurs guides sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne, dégradation forte<br>Enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines moyenne, dégradation forte<br>Enjeux modérés (absence de VTR orale, existence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil), dégradation forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne, dégradation forte<br>Enjeux modérés (absence de VTR orale, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) |
| | Quinoline | 91-22-5 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte, dégradation moyenne<br>Enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeur guide eau potable à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols faible, dégradation moyenne<br>Enjeux forts (existence de VTR orale, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) |
| | 4-Méthyl-quinoline | 491-35-0 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) |
| | Acridine | 260-94-6 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion eau potable à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et la toxicologie) |

*Tableau 12 (suite) : Substances classées en catégorie 3 pour au moins un scénario, les autres scénarios conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.*

| Famille de sub-stances | Composé | n° CAS | Scénario 1 : Usage des eaux souterraines en aval | | Scénario 2 : Présence d'un bâtiment au niveau de la source | | Scénario 3 : Contact direct avec les sols au niveau de la source | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie | Commentaire | catégorie |
| composés NSO | Carbazole | 86-74-8 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines faible, dégradation forte<br>Enjeux forts (existence de VTR orale non validée, existence de valeur de gestion eau potable à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil)<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants possible<br>Rétention dans les sols moyenne, dégradation forte<br>Enjeux modérés (existence de VTR orale non validée, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits) |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale et de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol faible (non volatil), dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur de gestion sur l'air à l'étranger) | 4 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Rétention dans les sols faible, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 4 |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale et de valeur de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur l'importance de la teneur en tant que produit de dégradation et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Probabilité de présence dans les gaz du sol forte, dégradation moyenne<br>Enjeux faibles (absence de VTR par inhalation, absence de valeur de gestion sur l'air à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur l'importance de la teneur en tant que produit de dégradation et sur la toxicologie) | Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées)<br>Rétention dans les sols faible<br>Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger) | 3 (dévelop-pement des connaissances sur l'importance de la teneur en tant que produit de dégradation et sur la toxicologie) |

Remarques :

- Pour la catégorie 3, les points sur lesquels les connaissances doivent être approfondies sont indiqués entre parenthèses, après le numéro de classement.
- Cette cotation est établie en l'état des connaissances toxicologiques disponibles à la date de la réalisation de l'étude (revue effectuée fin novembre 2013). Elle peut être rendue caduque par la production de nouvelles VTR pour des substances et voies d'administration qui n'en disposaient pas en novembre 2013 ou par le retrait de certaines VTR existantes en novembre 2013.
- « Présence possible » signifie que les données collectées en section 3 laissent à penser que la molécule peut être présente dans les carburants mais qu'aucune donnée directe ne permet de l'établir. « Présence indéterminée » signifie que les données collectées en section 3 ne permettent pas d'apprécier la fréquence et/ou la teneur de la molécule dans les carburants.
- Pour certaines substances, même si des valeurs de gestion sont proposées aux Etats-Unis, l'absence de VTR conduit à ne pas classer ces substances en catégorie 1. C'est notamment le cas du TAME.

*Tableau 12 (suite) : Substances classées en catégorie 3 pour au moins un scénario, les autres scénarios conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.*

**Les résultats de ce classement sont les suivants :**

- **aucune substance n'est classée en catégorie 4 pour toutes les configurations.** Ainsi, l'exclusion *a priori* de l'ensemble des 22 composés de la liste initiale ne peut être justifiée dans toutes les configurations considérées ;
- **les substances dont la prise en compte est recommandée, de manière systématique (catégorie 1) ou au cas par cas (catégorie 2), pour au moins une configuration sont :**
  - **l'ETBE** (éthyl tert-butyl éther – CAS n° 637-92-3), qui est utilisé en France dans les essences depuis 1992,
  - **le MTBE** (méthyl tert-butyl éther – CAS n° 1634-04-4), qui est utilisé dans les essences en Europe depuis le milieu des années 1970,
  - **le DIPE** (éther diisopropylique – CAS n° 108-20-3), pour lequel les informations consultées indiquent toutefois qu'il est peu fréquent dans les carburants français,
  - **le méthanol** (CAS n° 67-56-1), qui est identifié comme un additif des essences mais pour lequel les données collectées indiquent une fréquence d'utilisation faible dans les essences françaises depuis au moins 2006,
  - **le TBA** (alcool butylique tertiaire, CAS n° 75-65-0), qui est à la fois une impureté présente à l'état de trace dans les produits commercialisés d'ETBE et de MTBE et un produit de dégradation de ces deux composés,
  - **le dibenzothiophène** (CAS n° 132-65-0), qui est un composé aromatique soufré présent dans les carburants, en particulier les diesels ;
- les autres substances sont classées en catégorie 3 pour au moins une configuration, les autres configurations conduisant à un classement en catégorie 3 ou 4.

Les résultats de l'évaluation générique des substances à prendre en compte présentés ci-dessus ont une portée limitée. En effet, les informations exploitées sont basées sur un état des connaissances réalisé en novembre 2013. De plus, les données collectées ne portent que sur les propriétés intrinsèques des substances, indépendamment de tout contexte environnemental et du nombre réel de composés potentiels. De ce fait, une évaluation spécifique conduisant au choix d'une liste d'additifs oxygénés et de composés NSO à retenir dans la gestion des sites pollués est à mener pour chaque site. Cette évaluation spécifique doit se baser sur :

- un schéma conceptuel spécifique, tenant compte des caractéristiques du site et de son contexte environnemental, notamment de la nature des produits susceptibles d'être présents, de leur propriétés physico-chimiques, des possibilités de transfert des substances, des enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces composés dans les milieux ;
- l'évolution des connaissances sur les additifs oxygénés et composés NSO potentiellement présents. En effet, l'acquisition de nouvelles connaissances sur la composition des carburants devrait conduire à remettre en question la liste initiale des composés ciblés (cf. section 2. Périmètre de l'étude). De même, les connaissances sur le

devenir de ces composés dans l'environnement, en particulier leur dégradation, ainsi que les connaissances sur leur dangerosité sont susceptibles d'évoluer.

La capacité à gérer les éventuelles pollutions par ces substances (analyser et traiter) a également été évaluée. Le détail de la cotation est présenté en Annexe 12. Ces informations interviennent de manière complémentaire à l'évaluation de la nécessité de prendre en compte les substances et permettent d'apprécier la faisabilité des analyses dans les différentes matrices (air, eau, sol) ainsi que les possibilités de traitement des pollutions et le surcoût associé au traitement spécifique de ces substances.

Le Tableau 13 présente une synthèse de ces informations pour toutes les substances étudiées dans le cadre du présent rapport.

Pour rappel, un groupe de travail national mène actuellement des travaux visant à recommander des méthodes de conditionnement (stabilisation notamment) et d'analyse pour un certain nombre de substances.

À l'heure actuelle, ce groupe de travail national élabore des recommandations pour le MTBE, l'ETBE dans les sols et a inscrit à son plan de travail le méthanol, l'éther diisopropylique (DIPE), l'alcool butylique tertiaire (TBA) et le dibenzothiophène.

Indépendamment de ces travaux, il a été contrôlé dans le cadre de la présente étude que les limites de quantification atteignables en laboratoire dans les matrices pertinentes sont bien inférieures aux valeurs de comparaison associées[23], pour les six substances retenues.

[23] Les tests effectués ont consisté :

- pour l'eau : en des comparaisons les valeurs de gestion à l'étranger pour l'usage eau potable ;
- pour l'air et les sols : en des calculs de risques par inhalation et ingestion de sol respectivement.

| Substance | Numéro CAS | Conclusion |
|---|---|---|
| Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | Pas de verrou en termes de faisabilité analytique [24]. Traitement possible par des techniques conventionnelles mais avec un impact financier potentiellement fort sur la dépollution totale. |
| Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | |
| Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | |
| Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | |
| Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | Pas de verrou en termes de faisabilité analytique[22]. Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale. |
| Dibenzothiophène | 132-65-0 | |
| Dibenzofurane | 132-64-9 | |
| Aniline | 62-53-3 | |
| 4-Méthylaniline | 106-49-0 | |
| Carbazole | 86-74-8 | |
| Méthanol | 67-56-1 | Pas de verrou en termes de faisabilité analytique[22]. Traitement possible par des techniques conventionnelles sans surcoût. |
| Éthanol | 64-17-5 | |
| Butanol | 71-36-3 | |
| Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | L'analyse dans les sols et dans l'air peut nécessiter des développements techniques. Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale. |
| Thiophène | 110-02-1 | |
| Quinoline | 91-22-5 | L'analyse dans l'air peut nécessiter des développements techniques. Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale. |
| 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | |
| Acridine | 260-94-6 | |
| tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | L'analyse dans les sols peut nécessiter des développements techniques. Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale. |
| Diméthyl disulfure | 624-92-0 | |
| Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | |
| tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | |

*Tableau 13 : Capacité à gérer les éventuelles pollutions pour les substances.*

[24] « Pas de verrou en termes de faisabilité analytique » ne signifie pas que la méthode analytique la plus adaptée soit identifiée. Un travail de sélection de cette méthode pourrait être nécessaire.

# 8. Conclusions et perspectives

Ce rapport présente un état des connaissances disponibles sur les additifs oxygénés et les composés NSO[25] susceptibles d'être présents dans les carburants fabriqués et / ou utilisés sur le territoire français et d'avoir impacté la qualité des milieux sol et eaux souterraines.

Sur la base de cet état des lieux, des recommandations sont proposées en termes, d'une part, de composés à rechercher dans le cadre des diagnostics environnementaux et, d'autre part, de connaissances à acquérir afin de mieux évaluer les pollutions associées à ces produits.

## 8.1. ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

### 8.1.1. Identification des additifs oxygénés et composés NSO

La présente étude a montré la grande multiplicité des additifs et des composés NSO pouvant être présents dans les carburants (plus d'une centaine d'additifs et plus d'une cinquantaine de familles d'additifs identifiés, de l'ordre de 14 000 composés NSO selon la norme NF ISO 11 504 de juillet 2012[26]) ainsi que la diversité des compositions des produits commercialisés, qui sont spécifiques à chaque société pétrolière, voire à chaque client de ces sociétés.

Au regard de ce constat, la sélection d'un nombre restreint de substances a été opérée dans la présente étude, pour aboutir à une liste initiale de 23 additifs oxygénés et composés NSO. Ces 23 substances correspondent aux substances ciblées par la norme NF ISO 11 504 et aux substances usuellement prises en compte aux Etats-Unis, au Danemark et en Suède[27] dans les diagnostics de pollution par des produits pétroliers. Il s'agit de :

- 4 composés oxygénés de type éther ;
- 5 composés oxygénés de type alcool ;
- la famille des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) ;
- 11 composés NSO ;
- et 2 autres composés (amino-éthyl éthanolamine et tert-butyl formate).

En ce qui concerne les EMAG, les informations collectées révèlent une fréquence d'utilisation importante et de fortes teneurs dans les carburants diesels. Toutefois, ces composés sont des esters d'acides gras, produits majoritairement à partir d'huile de colza, et dans une moindre de mesure d'huile de tournesol. Aucune documentation consultée ne fait état d'enjeux environnementaux ou sanitaires associés à leur présence dans les milieux. Ce constat a donc conduit à les exclure du champ de l'étude. La présente étude s'est donc intéressée à une liste de 22 substances.

[25] Composés contenant un atome d'azote (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O), incluant certains composés aromatiques polycycliques polaires (PAC polaires).

[26] Évaluation de l'impact du sol contaminé avec des hydrocarbures pétroliers.

[27] La norme NF ISO 11504 de juillet 2012 indique que ces 3 pays considèrent certaines.

### 8.1.2. Présence des additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants

Les **additifs oxygénés** ont progressivement été introduits dans la composition des carburants automobiles dans les années 1970 en remplacement des alkyles de plomb, afin de réduire les émissions de plomb par les véhicules. À partir de 1992, l'éthyl tert-butyl éther (ETBE) a été utilisé fréquemment dans les essences françaises. Les additifs utilisés dans les essences commercialisées en France entre le milieu des années 1970 et 1992 sont mal connus. Il est probable que le Méthyl tert-butyl éther (MTBE) ait été utilisé majoritairement, tant en termes de fréquence d'utilisation que de teneur, pendant cette période. L'ajout des additifs aux essences est effectué au niveau des dépôts secondaires, là où sont stockés les produits raffinés avant commercialisation. Les données disponibles sur les teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France sont parcellaires et exclusivement postérieures à 2000. Elles révèlent que les substances les plus fréquemment utilisées et présentes en plus forte teneur dans les essences sont l'ETBE, l'éthanol et, dans une moindre mesure, le MTBE.

Les données collectées sur les carburants utilisés dans le secteur aéronautique montrent que ceux-ci sont beaucoup moins concernés par la présence d'additifs. Aucune mention des additifs ciblés dans ces carburants n'a été retrouvée dans la littérature consultée.

Au-delà des caractéristiques très générales résumées ici, la nature des additifs stockés sur les dépôts et incorporés dans les carburants dépend aussi des exigences des clients de ces dépôts (grandes surfaces, compagnies pétrolières). Les teneurs des différents additifs ajoutés à chaque type de carburant commercialisé relèvent du secret industriel propre à chaque compagnie. Ces données ne sont donc pas accessibles.

D'autre part, du fait des opérations de cessions acquisitions, de fusions entre compagnies pétrolières, les dépôts ont pu être exploités par des opérateurs différents au cours de leur histoire, chacun d'eux ayant utilisé des additifs spécifiques visant à répondre aux multiples demandes de leur clientèle, clientèle dont les besoins ont également évolué au cours du temps. De ce fait, les pollutions des dépôts par des additifs peuvent êtres multiples et complexes.

Les **composés NSO** sont présents naturellement dans les pétroles bruts, et peuvent persister dans les produits pétroliers après raffinage.

Des informations sont disponibles sur les teneurs en N, S et O dans les pétroles bruts et les teneurs en S et O dans les carburants.

En revanche, les informations collectées relatives à l'identification et à la teneur des multiples molécules azotées, soufrées et oxygénées présentes dans les bruts et les carburants sont très parcellaires. Les seules estimations disponibles portent sur le benzothiophène, le dibenzothiophène et les dibenzothiophènes alkylés dans les diesels. Ce manque d'information s'explique par la diversité des composés NSO présents dans les pétroles bruts (de l'ordre de 14 000 composés selon la norme NF ISO 11 504 de juillet 2012), ainsi que par les mélanges et les procédés de traitement que subissent ces produits dans les raffineries. Même si la composition des produits pétroliers commercialisés répond aux spécifications réglementaires européennes (teneur en O, teneur en S), la nature des composés NSO et leurs teneurs sont variables d'une compagnie pétrolière à l'autre, d'une raffinerie à l'autre, et pour une même raffinerie dans le temps, en fonction des bruts utilisés,

de leur mélange, et des procédés de raffinage mis en œuvre pour répondre aux besoins du marché.

*En définitive, l'étude a montré que la fréquence et/ou la teneur dans les carburants en 12 substances (parmi les 22 étudiées) ne sont pas documentées.*

### 8.1.3. Comportement dans l'environnement des additifs oxygénés et des composés NSO

Un travail de recensement des propriétés physico-chimiques et des données bibliographiques d'occurrence dans les milieux a été mené pour les 22 composés ciblés. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- les **additifs oxygénés de type éthers** (MTBE, ETBE, TAME[28] et DIPE[29]) sont considérés comme volatils et très mobiles dans les eaux souterraines (car solubles, hydrophiles et globalement peu dégradables). En particulier, le MTBE se déplace plus rapidement dans les eaux souterraines que certaines substances fréquemment considérées dans les diagnostics (comme le benzène par exemple) et peut former des panaches de pollution plus longs et plus précoces que ceux associés aux substances usuellement recherchées ;
- les **alcools** présentent un caractère très soluble, hydrophile et volatil et sont globalement dégradables. Ils présentent donc une forte mobilité dans les eaux souterraines et l'air, mais leurs possibilités de transfert sont limitées par leur cinétique de dégradation relativement élevée ;
- les **composés NSO** ne constituent pas une famille homogène en termes de comportement dans l'environnement. Ils présentent des comportements contrastés d'un composé à l'autre : peu solubles à très solubles, hydrophobes à hydrophiles, volatils à non volatils, peu à très dégradables. De ce fait, l'évaluation des possibilités de migration de ces composés est à mener substance par substance.

### 8.1.4. Enjeux associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

Un travail de recensement des propriétés intrinsèques des substances et des valeurs de gestion, susceptibles de contraindre le libre usage des milieux a été mené pour les 22 composés ciblés. Dans ce cadre, afin d'apprécier les enjeux associés à ces composés, ont été collectées des données sur les propriétés organoleptiques (seuils de goût et d'odeur), les propriétés toxicologiques (valeurs toxicologiques de référence disponibles pour les voies d'administration orale et inhalation) et les valeurs guides ou de gestion existantes à l'étranger sur les milieux eau, air et sol. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- le MTBE et l'ETBE possèdent des seuils de détection du goût et de l'odeur dans l'eau très bas. Ces propriétés sont importantes, car les paramètres « odeur » et « saveur » font l'objet de références de qualité pour les eaux destinées à la consommation humaine en France (article R1321-2 et annexe 13-1 du Code de la Santé Publique) ;

[28] Tert-amyl méthyl éther

[29] Éther diisopropylique

- en ce qui concerne la dangerosité des substances : sept substances possèdent une valeur toxicologique de référence (VTR) validée pour l'ingestion[30] et quatre substances possèdent une VTR validée pour l'inhalation[31] ; dix substances ne possèdent aucune VTR, ni pour l'ingestion ni pour l'inhalation, que celle-ci soit validée ou provisoire ;
- plusieurs pays possèdent des valeurs guides, de gestion et/ou réglementaires (USA, Canada, Danemark, Pays-Bas, Allemagne, Suisse). En France, il n'existe pas de valeur spécifique aux substances considérées.

### 8.1.5. Moyens analytiques et capacité de traitement des pollutions des milieux

Les méthodes d'analyse et de traitement des 22 additifs oxygénés et composés NSO ciblés ont été recensées. Sur cette base, ont été appréciées la faisabilité des analyses dans les différentes matrices (air, eau, sol), les possibilités de traitement des pollutions et le surcoût associé au traitement spécifique de ces substances par rapport au traitement des composés classiquement pris en compte.

Les principaux résultats sont les suivants :

- **capacité analytique des additifs oxygénés et composés NSO dans les différentes matrices :**
  - les 22 substances peuvent être analysées dans l'eau sans verrou analytique. Pour chacune d'entre elles, soit il existe des méthodes de dosage normées spécifiques, soit le dosage est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules,
  - tous les additifs oxygénés de type éther et alcool peuvent être analysés sans verrou analytique dans l'air et dans le sol. En revanche, l'analyse de certaines autres substances dans l'air (cinq substances) et le sol (six substances) nécessite un développement technique spécifique ;

    *Remarque : l'absence de verrou en termes de faisabilité analytique ne signifie pas que la méthode analytique la plus adaptée ait été identifiée. Un travail de sélection de cette méthode pourrait être nécessaire. À cet effet, le groupe de travail national, associant le BRGM, le Ministère de l'écologie, des établissements publics (ADEME, INRA, INERIS), des représentants des métiers de la dépollution (UPDS), d'organismes de normalisation et d'accréditation (AFNOR, COFRAC) et de 6 laboratoires travaillant dans le domaine des sites et sols pollués, qui mène actuellement des travaux visant à recommander des méthodes de conditionnement (stabilisation notamment) et d'analyse pour un certain nombre de substances, pourrait être sollicité.*

[30] 10 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

[31] 6 en comptant les VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST)

- **capacité à traiter les éventuelles pollutions par les additifs oxygénés et les composés NSO :**
  - toutes les substances (au nombre de 22) peuvent être traitées en utilisant des techniques conventionnelles,
  - selon les substances, l'impact financier sur le coût de la dépollution est variable :
    - nul pour les alcools qui, soit sont dégradés sans traitement particulier, soit peuvent l'être au moyen des techniques envisagées pour traiter les autres substances,
    - faible pour les composés NSO car, compte tenu des similarités entre les composés NSO poly-aromatiques et les HAP (structures moléculaires et comportement dans l'environnement proches), les techniques de traitement dont l'efficacité est reconnue pour les HAP peuvent également être envisagées pour traiter les composés NSO poly-aromatiques,
    - important pour les éthers (coût de dépollution potentiellement multiplié par un facteur supérieur à 2), compte tenu de leur très grande mobilité dans les eaux souterraines. Toutefois, si le traitement de la source est engagé rapidement après le déversement ou la fuite, et donc si le panache de pollution dans les eaux souterraines reste de faible ampleur, l'impact financier sur les coûts de dépollution peut être limité.

### 8.1.6. Évaluation générique des substances à prendre en compte en l'état actuel des connaissances

Sur la base des informations collectées, une évaluation générique de la nécessité de prendre en compte les substances ciblées, dans le cadre de la gestion des sites pollués, a été menée. Cette évaluation a été réalisée pour trois configurations d'exposition types différentes :

- la présence d'un usage des eaux souterraines en aval de la source de pollution ;
- la présence d'un bâtiment au niveau de la source ;
- la présence de sols non recouverts au niveau de la source.

Pour chaque configuration et pour chaque composé, les connaissances disponibles relatives aux éléments suivants ont été confrontées entre elles au moyen d'un système de cotation standardisé :

- la présence des composés dans les carburants (fréquence d'utilisation et teneur dans les carburants) ;
- leur comportement dans l'environnement (solubilisation, rétention dans les sols, volatilisation, dégradation) ;
- les enjeux associés à chacun d'eux (toxicologiques, organoleptiques, existence de valeurs guides ou de gestion à l'étranger).

*Remarque : Les configurations considérées, bien que fictives, se justifient par des épisodes de contamination réels, notamment en France en qui concerne l'eau destinée à la consommation humaine. Toutefois, ces configurations ne sont adossés à aucun contexte environnemental quel qu'il soit. De ce fait, les résultats de cette évaluation doivent être*

*considérés comme génériques et sont fournis à titre indicatif. Ils ne se substituent pas à une analyse de chaque situation singulière, tenant compte des spécificités du site et de son environnement. Par ailleurs, ces résultats sont établis sur la base des connaissances disponibles et consultées en début novembre 2013 (notamment en ce qui concerne les VTR).*

Les résultats de cette évaluation sont les suivants :

- **l'exclusion *a priori* de l'ensemble des 22 composés de la liste initiale ne peut être justifiée dans toutes les configurations considérées ;**

- **les substances dont la prise en compte est recommandée, de manière systématique ou au cas par cas, pour au moins une configuration sont :**
  - **l'ETBE** (éthyl tert-butyl éther – CAS n° 637-92-3), qui est utilisé en France dans les essences depuis 1992,
  - **le MTBE** (méthyl tert-butyl éther – CAS n° 1634-04-4), qui est utilisé dans les essences en Europe depuis le milieu des années 1970,
  - **le DIPE** (éther diisopropylique – CAS n° 108-20-3), pour lequel les informations consultées indiquent toutefois qu'il est peu fréquent dans les carburants français,
  - **le méthanol** (CAS n° 67-56-1), qui est identifié comme un additif des essences mais pour lequel les données collectées indiquent une fréquence d'utilisation faible dans les essences françaises depuis au moins 2006,
  - **le TBA** (alcool butylique tertiaire, CAS n° 75-65-0), qui est à la fois une impureté présente à l'état de trace dans les produits commercialisés d'ETBE et de MTBE et un produit de dégradation de ces deux composés,
  - **le dibenzothiophène** (CAS n° 132-65-0), qui est un composé aromatique soufré présent dans les carburants, en particulier les diesels.

Pour ces six substances, dont la prise en compte est recommandée pour au moins une configuration, les données collectées montrent l'absence de verrou en termes analytiques. En effet, pour tous ces composés, et dans toutes les matrices (eau, sol, air) :

- soit il existe des méthodes de dosage normées spécifiques ;
- soit le dosage est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules et les laboratoires proposent usuellement une analyse quantitative de la molécule.

À l'heure actuelle, le groupe de travail national sur les protocoles d'analyses élabore des recommandations pour le MTBE, l'ETBE dans les sols et a inscrit à son plan de travail le méthanol, l'éther diisopropylique (DIPE), l'alcool butylique tertiaire (TBA) et le dibenzothiophène.

Indépendamment de ces travaux, il a été contrôlé dans le cadre de la présente étude que les limites de quantification atteignables en laboratoire dans les matrices pertinentes sont bien inférieures aux valeurs de comparaison associées[32], pour les six substances retenues.

De plus, toutes ces substances sont traitables dans les sols et dans les eaux par des techniques de dépollution conventionnelles. Leur traitement génère cependant un surcoût, variable selon le composé, fort en cas de présence d'ETBE, de MTBE et de DIPE, faible en cas de présence de TBA et de dibenzothiophène et nul en cas de présence de méthanol.

**Ainsi, sur la base d'une évaluation qualitative générique, la présente étude permet de recommander dès à présent six molécules d'intérêt à prendre en compte en priorité en cas de problématique de pollution par des carburants : ETBE, MTBE, DIPE, méthanol, TBA et dibenzothiophène.**

## 8.2. DÉMARCHE DE SÉLECTION SPÉCIFIQUE DES SUBSTANCES À PRENDRE EN COMPTE

### 8.2.1. Un processus en évolution constante

Les informations fournies dans le présent rapport et l'évaluation générique sont basées sur des données, collectées en novembre 2013, qui sont susceptibles d'évoluer.

De plus, les données collectées ne portent que sur les propriétés intrinsèques des substances, indépendamment de tout contexte environnemental et du nombre réel de composés potentiels. De ce fait, une évaluation spécifique conduisant au choix d'une liste d'additifs oxygénés et de composés NSO à retenir dans la gestion des sites pollués est à mener pour chaque site. Cette évaluation spécifique doit se baser sur :

- un schéma conceptuel spécifique, tenant compte des caractéristiques du site et de son contexte environnemental, notamment de la nature des produits susceptibles d'être présents, de leur propriétés physico-chimiques, des possibilités de transfert des substances, des enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces composés dans les milieux ;
- l'évolution des connaissances sur les additifs oxygénés et composés NSO potentiellement présents. En effet, l'acquisition de nouvelles connaissances sur la composition des carburants devrait conduire à remettre en question la liste initiale des 22 composés. De même, les connaissances sur le devenir de ces composés dans l'environnement, en particulier leur dégradation, ainsi que les connaissances sur leur dangerosité sont susceptibles d'évoluer.

[32] Les tests effectués ont consisté :

- pour l'eau : en des comparaisons les valeurs de gestion à l'étranger pour l'usage eau potable ;
- pour l'air et les sols : en des calculs de risques par inhalation et ingestion de sol respectivement.

### 8.2.2. Démarche de sélection proposée

Au vu des résultats de l'évaluation générique, **face à toute problématique de pollution par des carburants, il est proposé d'évaluer systématiquement la pertinence de prendre en compte chacun des composés ciblés (22 dans l'état actuel des connaissances), en portant une attention particulière à six d'entre eux (ETBE, MTBE, DIPE, méthanol, TBA et dibenzothiophène).**

Une réflexion phasée, reposant sur les étapes usuelles de construction d'un schéma conceptuel, permettra de définir la liste des additifs oxygénés et composés NSO qu'il est pertinent de rechercher :

- 1ère étape : évaluation de leur présence dans les carburants ;
- 2ème étape : analyse de leur comportement dans l'environnement ;
- 3ème étape : analyse des enjeux environnementaux et sanitaires associés ;
- 4ème étape : vérification des possibilités d'analyse et évaluation de la capacité de traitement des pollutions des milieux.

Cette réflexion doit être menée au plus tôt car, pour les éthers en particulier, leur vitesse de transport dans les eaux souterraines plus importante, peut conduire à la création de panaches en nappe précoces, plus étendus que ceux associés aux substances couramment recherchées (BTEX[33] par exemple).

- **1ère étape : évaluation de la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants**

Il convient d'évaluer la probabilité de présence et la teneur de ces substances dans les carburants ayant potentiellement pu être fabriqués, stockés, utilisés, déversés sur le site.

Les pollutions par les additifs et composés NSO peuvent êtres multiples et complexes (en raison de la multiplicité des composés pouvant être présents dans les carburants et la diversité des compositions des produits commercialisés spécifiques à chaque compagnie pétrolière). Dans la pratique, la collecte d'informations sur la probabilité de présence de ces composés et leur teneur dans les carburants sur un site constitue donc une tâche complexe, mais essentielle afin de sélectionner spécifiquement les substances à prendre en compte.

- **2ème étape : analyse du comportement dans l'environnement des additifs oxygénés et composés NSO**

Dans un 2ème temps, il convient de caractériser le comportement des additifs et composés NSO potentiellement présents dans les carburants déversés et d'évaluer les possibilités de transferts de ces composés vers les milieux à protéger au regard du schéma conceptuel spécifique au site et son voisinage.

[33] Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes

Il peut s'agir notamment d'infiltration vers les eaux souterraines et de migration dans le sens d'écoulement, de volatilisation et de migration vers l'air intérieur des bâtiments, de rétention dans les sols de surface accessibles à des populations.

Cette analyse du comportement des substances repose notamment sur la connaissance des conditions physico-chimiques des milieux dans lesquels les substances sont susceptibles d'être présentes et de migrer (contexte hydrogéologique, conditions de dégradation, de rétention dans les sols, …), du caractère récent ou non du déversement, de la présence ou de l'absence de produit pur.

- **3ème étape : analyse des enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement**

Dans un 3ème temps, il convient d'identifier et d'analyser les enjeux environnementaux et sanitaires associés à la présence de ces composés dans l'environnement.

Cette analyse s'appuie sur l'identification des usages actuels et/ou futurs à protéger au droit et au voisinage du site, des éventuels objectifs de qualité des milieux et de la dangerosité des substances.

Elle est, de même que les étapes précédentes de la démarche, à décliner de manière spécifique au site et à son environnement.

- **4ème étape : vérification des possibilités d'analyse et évaluation de la capacité de traitement des pollutions des milieux**

À ce stade de la démarche, il convient d'apprécier la capacité à gérer les éventuelles pollutions par les substances considérées au regard :

- des capacités analytiques, en usage au moment de l'étude, des laboratoires ;
- des techniques de traitement disponibles et les plus adaptées ;
- des contraintes associées à la gestion de ces pollutions (conditions physico-chimiques des milieux, contraintes budgétaires, contraintes spatio-temporelles, …).

Par ailleurs, il est à souligner que la recherche de certaines substances (additifs ou composés NSO) peut présenter un intérêt indépendamment des stricts enjeux environnementaux. La connaissance de leur présence/absence et de leur concentration dans les milieux peut permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu. C'est notamment le cas :

- de certains composés NSO et additifs oxygénés, qui peuvent être utilisés pour discriminer différentes sources de pollution et dater des événements de pollution (techniques résultant de la forensie environnementale) ;
- du TBA, qui peut représenter un indice qualitatif de dégradation des éthers ;
- de l'éthanol, dont la présence peut influencer le transport et l'atténuation des hydrocarbures pétroliers.

## 8.3. PERSPECTIVES

**Il est à noter que la présente étude se base sur les connaissances scientifiques disponibles et examinées dans le présent rapport (élaboré à fin 2013).** Cette étude a mis en évidence la nécessité de prendre en compte les additifs oxygénés et les composés NSO dans les diagnostics environnementaux (comme le font déjà de nombreux pays européens), mais aussi de nombreuses lacunes quant aux données disponibles sur les composés listés, lacunes qui affectent ou limitent les conclusions au regard de la nécessité ou non d'intégrer ces substances dans les processus de gestion des sites pollués.

Si l'on considère les seules 22 substances retenues en première approche, dans plus de la moitié des situations évaluées (pour chaque composé et pour chaque configuration), les données peuvent être considérées comme insuffisantes, attestant ainsi du manque de connaissances sur :

- la présence de ces composés dans les carburants : L'absence de données sur la fréquence et/ou la teneur dans les carburants constitue un point bloquant pour 12 substances ;
- leur toxicité : L'absence de valeur toxicologique de référence (VTR) pour l'ingestion ou l'inhalation est un point bloquant pour 14 substances ;
- la présence du TBF (tert-butyl formate) dans les milieux, en raison du manque de données sur le degré de dégradation et d'apparition de cette substance.

La présente étude s'est intéressée à une liste initiale, nécessairement restreinte, de 22 additifs oxygénés et composés NSO. Or, d'après les données disponibles, de nombreuses autres substances sont présentes dans les carburants. Cette liste devrait donc évoluer et être complétée par d'autres substances sur lesquelles une évaluation similaire serait à mener.

Ainsi, les résultats de la présente étude pourraient servir de **base à une réflexion plus approfondie sur les additifs oxygénés et composés NSO dans les pollutions par des produits pétroliers**.

Afin de pallier au manque de connaissances constaté, tant en termes de composition des carburants que de toxicité de leurs constituants, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- **une concertation avec l'UFIP[34] et l'IFP[35]** pour évaluer les possibilités d'amélioration des connaissances sur la composition des carburants actuels et passés ;
- **des échanges avec l'Anses[36] et la DGS[37]** afin de présenter les résultats de la présente étude et les besoins en termes de développement des connaissances toxicologiques. L'absence de valeur toxicologique de référence validée a été constatée pour 10 substances (sur les 22 considérées) et a été un point bloquant dans l'évaluation générique pour 14 substances, mais une priorisation des besoins pour répondre aux

[34] Union Française des Industries Pétrolières

[35] Institut Français du Pétrole

[36] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

[37] Direction Générale de la Santé

enjeux de la gestion des sites pollués par des carburants peut être établie : il conviendrait de faire porter les efforts de développement sur le DIPE, le TAME, le TBA, l'éthanol, le dibenzothiophène et le thiophène.

# 9. Bibliographie

**American Petroleum Institute** (2000) - Strategies for characterizing subsurface releases of gasoline containing MTBE. API publication n°4699.

Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'éthyl-tertbutyl-éther (ETBE) dans les eaux destinées à la consommation humaine Afssa – Saisine n° 2009-SA-02351 Maisons-Alfort, le 15 mars 2010.

**Colombano S., Saada A., Guerin V. *et al*.** (2010) - Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices - Rapport final BRGM-RP-58609-FR.

**CONCAWE** (2012) - Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE Report Number 4/12.

**CONCAWE** (2012) - CONCAWE's market fuel survey: assessing progress in biofuel blending, Evaluating oxygenate concentrations in service station fuels. CONCAWE Review, Volume 21, Number 1, pp.17-18.

Fichiers de résultats du contrôle de la qualité des carburants de 2006, 2010, 2011 et 2012 par la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie (DGE) les 14 et 15/10/2013.

**Hester Ronald E., Harrison Roy M.** (2008) - Environmental forensics, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 26, Royal Society of Chemistry Publishing.

**INERIS** (2013) - Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2011, rapport d'étude N°INERIS-DRC-12-115719-00099B du 30/01/2013.

**Johnson R.L., Pankow, J.F.** (1992) - Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater-2. Source functions for pools of solvent: Environmental Science and Technology, v. 26, p. 896-901.

**Lyman W.J. *et al.*** (1990) - Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, DC: Amer Chem Soc pp. 7-4, 7-5.

**Medvedev V.A., Davidov V.D.** (1981) - pp. 245-54 in Decomposition of Toxic and Nontoxic Organic Compounds in Soil. Overcash MR (ed.). Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci Publ.

**Monot F., Warzywoda M.** (2005) - Désulfuration microbiologique des produits pétroliers pp.737-755 chap 14.

**New England Interstate Water Pollution Control Commission – NEIWPCC** (2006) - State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks, NEIWPCC, 116 John Street, Lowell, Massachusetts 01852-1124.

**Pankow J.F., Cherry J.A.** (1996) - Dense chlorinated solvents and other DNAPL's in groundwater: history, behavior, and remediation: Portland, Ore., Waterloo Press, 522 p.

Site internet du MEDDE : http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-EMAG-esters-methyliques-d.html

**Stupp, H.D.** (2007) Spreading of MTBE and chlorinated hydrocarbons in groundwater: Comparison of groundwater transport and plume dimensions. Handbook Enviromental Chemistry, 5, Part R, Fuel Oxygenates, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 2007, 121-138

**TPHCWG** – Volume 1 (1998) - Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.

**TPHCWG** - Volume 2 (1998) - Composition of Petroleum Mixtures, Thomas L. Potter, Kathleen E. Simmons, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2013) - Evaluation Of Empirical Data To Support Soil Vapor Intrusion Screening Criteria For Petroleum Hydrocarbon Compounds, EPA 510-R-13-001, Office of Underground Storage Tanks, Washington, DC 20460.

**Vandecasteele J.P.** (2005) - Microbiologie pétrolière - Concepts. Implications environnementales. Applications industrielles, IFP Publications, éditions Technip.

**Wang Zhendi, Stout Scott A.** (2007) - Oil spill environmental forensics, fingerprinting and source identification, Academic Press.

**Wauquier J.P.** (1994) - Le raffinage du pétrole 1 : pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Éditions Technip.

# Annexe 1

# Identification des additifs des carburants automobiles

# 1. Identification des additifs oxygénés utilisés dans les essences

Deux documents de référence fournissent des listes d'additifs pour les essences dont les fonctionnalités sont diverses : antidétonants, leads scavengers, éthers, alcools, améliorant l'indice octane, désactivateurs de métaux, antioxydants, inhibiteurs de corrosion, antigels, tensioactifs, lubrifiants, détergents, colorants, etc.

Il s'agit :

- Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 2, Composition of Petroleum Mixtures, MAY 1998, PREPARED BY: Thomas L. Potter, Kathleen E. Simmons, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts;

- Miljøstyrelsen - Ole Christian Hansen, Kirsten Pommer et Pia Lassen (2001) Sporstoffer til benzin, diesel og fyringsolie - indledende screening, Miljøprojekt Nr. 612.

Le tableau suivant liste les additifs mentionnés dans ces deux documents.

| Additifs des essences | | | |
|---|---|---|---|
| **Composé chimique** | **abréviation** | **n° CAS** | **Source d'information** |
| **Antidétonants** | | | |
| Plomb tétraéthyl | TEL | 78-00-2 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Plomb tétraméthyl | TML | 75-74-1 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Plomb éthyltriméthyl | | 1762-26-1 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Plomb diéthyldiméthyl | | 1762-27-2 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Plomb méthyltriéthyl | | 1762-28-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Methylcyclopentadiènylmangantricarbonyl | | 12108-13-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Ferro-dicyclopentadiényl | | 102-54-5 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| tert-Butylacétate | | 540-88-5 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2,2,4-triméthylpentane | | 540-84-1 | TPHCWG, 1998 |
| **Lead scavengers** | | | |
| 1,2-Dibromoéthane | DBE | 106-93-4 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| 1,2-Dichloroéthane | DCE | 107-06-2 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| p-Crésyldiphényl phosphate | | 78-31-9 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Alcools** | | | |
| Méthanol | | 67-56-1 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Ethanol | | 64-17-5 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 1-Propanol | | 71-23-8 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2-Propanol (iso-propanol) | IPA | 67-63-0 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 1-Butanol | NBA | 71-36-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2-Butanol (sec-butanol) | SBA | 78-92-2 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2-Méthyl-1-propanol (Isobutanol) | IBA | 78-83-1 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2-Methyl-2-butanol (tert-butanol) | TBA | 75-65-0 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| **Ethers** | | | |
| Diméthyl éther (oxybisméthane) | DME | 115-10-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Methyl-tert-butyléther | MTBE | 1634-04-4 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Ethyl-tert-butyléther | ETBE | 637-92-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Diisopropyléther | DIPE | 108-20-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| tert-Amylméthyl éther | TAME | 994-05-8 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Isopropyl-tert-butyléther | PTBE | 17348-59-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Di-sec-butyléther | DSBE | 6863-58-7 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| sec-Butyl-tert-butyléther | BTBE | 32970-45-9 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| tert-Amyl-éthyl éther | TAEE | | CONCAWE, 2012 |
| tert-Hexyl-méthyl éther | THxME | | CONCAWE, 2012 |
| ter-Hexyl-éthyl éther | THxEE | | CONCAWE, 2012 |
| **Désactivateurs de métaux** | | | |
| N,N-disalicylidène-1,2-diaminopropane | | 94-91-7 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| **Antioxydant** | | | |
| para-phénylènediamines : | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| sec-Butyl-para-phénylèndiamine | | 101-96-2 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Isopropyl-para-phénylèndiamine | | 16153-75-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 1,4-Diméthyl-pentyl-para-phénylèndiamine | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 1-Méthylheptyl-para-phénylèndiamine | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alkylphénols : | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| 2,6-Di-tert-butylphénol | | 129-39-2 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 2,6-di-tert-butyl-p-crésol | | | TPHCWG, 1998 |
| Phénols ortho-alkylés | | | TPHCWG, 1998 |
| Aminophénols | | | TPHCWG, 1998 |

*Tableau 14 : Liste des substances constitutives des additifs d'essence identifiés.*

| Additifs des essences | | | |
|---|---|---|---|
| **Composé chimique** | **abréviation** | **n° CAS** | **Source d'information** |
| **Inhibiteurs de corrosion** | | | |
| Amines d'acides gras | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Sulfonates | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Alkyl-carboxylates | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Additifs anti-gel** | | | |
| Alcools | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Glycols | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Amides/amines | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Diméthylformamide | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Sels organophosphatés | | | TPHCWG, 1998 |
| **Tensioactifs** | | | |
| Amines d'acides gras | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Amides d'acides gras | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Esters d'acides gras et de glycol | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Lubrifiant** | | | |
| Huile minérale légère | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| hydrocarbures acycliques | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| **Détergents** | | | |
| Alkylamines | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alkylphosphates | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Succinamides alkyl-substitués | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Imidazolines | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Amide oléique | | 301-02-0 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Poly-iso-buten-amines | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Poly-iso-buten-polyamides | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Amides d'acides carboxyliques | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyétheramines | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polybutène | | 9003-29-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Amino-hydroxy-amide | | | TPHCWG, 1998 |
| **Colorant rouge** | | | |
| Dérivés alkylés de l'azobenzène-4-azo-2-naphthol | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| SolventRed 24 | | 85-83-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| SolventRed 164 | | 92257-31-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| SolventRed 215 | | 85203-90-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Colorant orange** | | | |
| Dérivés du benzène-azo-2-naphthol | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| 1-Benzène-1-azo-2-naphthol | | 842-07-9 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Colorant jaune** | | | |
| Para-diéthylaminoazo-benzène | | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| N,N-diéthyl-4-(phénylazo)-benzènamine | | 2481-94-9 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Colorant bleu** | | | |
| 1,4-Dialkylamino-anthraquinone | | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| 1,4-Di-isopropylaminoanthraquinone | | 14233-37-5 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| **Additif améliorant l'indice octane** | | | |
| Acétyl acétone | | 123-54-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |

*Tableau 14 (suite) : Liste des substances constitutives des additifs d'essence identifiés.*

# 2. Identification des additifs des carburants Diesel autres que les EMAG (Esters méthyliques d'acides gras)

## 2.1. PRODUITS DISTRIBUÉS PAR LE SERVICE DES ESSENCES DES ARMÉES

Le Service des Essences des Armées (SEA, 2013) distribue un additif spécifique aux carburants diesel :

| **S-1750 additif multifonctionnel pour moteur diesel** |
|---|
| Contient du nitrate de 2-éthyl-héxyl.<br>Composition :<br>• 50 à 100 % de nitrate de 2-éthyl-héxyl (CAS n°27247-96-7) ;<br>• 2,5 à 10 % d'hydrocarbures aromatiques C10 ;<br>• moins de 2,5 % de 1,2,4-triméthylbenzène (CAS n°95-63-6) ;<br>• moins de 2,5 % de naphtalène (CAS n°91-20-3). |
| Nature : mélange d'additifs améliorant le pouvoir lubrifiant et l'indice cétane.<br>Il est :<br>- D'une part, présent dans le carburéacteur diesel F-63<br>- D'autre part, incorporé dans les carburéacteurs (F-34, F-35, XF-43 ou F-44), il permet d'en améliorer les propriétés lors de sa consommation dans les moteurs Diesel. Il est ajouté aux carburéacteurs directement dans les soutes ou les camions citernes de l'unité. Le taux de traitement des carburéacteurs par le S-1750 est de 0,1 % en volume (1L/$m^3$) |

## 2.2. ADDITIFS DES DIESELS VISANT À AMÉLIORER OU CORRIGER UNE PROPRIÉTÉ DU CARBURANT

Deux documents de référence fournissent des listes d'additifs pour les diesels dont les fonctionnalités sont diverses : amélioration de l'allumage, de la combustion, modification des dépôts, protection contre l'usure, agents antistatiques, détergents / dispersants, antioxydants, lubrifiants, désactivateurs de métaux, biocides, etc. Il s'agit :

- Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 2, Composition of Petroleum Mixtures, MAY 1998, PREPARED BY: Thomas L. Potter, Kathleen E. Simmons, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts;

- Miljøstyrelsen - Ole Christian Hansen, Kirsten Pommer et Pia Lassen (2001) Sporstoffer til benzin, diesel og fyringsolie - indledende screening, Miljøprojekt Nr. 612.

Le tableau suivant liste les additifs mentionnés dans ces deux documents.

| Additifs des diesels | | |
|---|---|---|
| **Composé chimique** | **n° CAS** | **Source d'information** |
| **Additifs améliorant l'allumage** | | |
| Alkyl nitrates | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| IsopropylNitrate | 1712-64-7 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| IsoamylNitrate | 543-87-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| IsohexylNitrate | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| CyclohexylNitrate | 2108-66-9 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| IsooctylNitrate (nitrate de 2-éthylhéxyl) | 73513-43-6 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alkyl nitrites | | TPHCWG, 1998 |
| Composés nitrés et nitrosés | | TPHCWG, 1998 |
| Peroxides | | TPHCWG, 1998 |
| **Détergents / dispersants** | | |
| Amines | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Amides | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Imidazolines | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Succinamides | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Polyalkylsuccinamides | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyalkylamines | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyétheramines | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alcools | | TPHCWG, 1998 |
| Alkylphénols | | TPHCWG, 1998 |
| Acides carboxyliques | | TPHCWG, 1998 |
| Sulfonates | | TPHCWG, 1998 |
| **Additifs améliorant la combustion (augmente l'indice cétane)** | | |
| Composés organométalliques de Ba, Ca, Mn, Fe (acides carboxyliques, sulfoniques) | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Ferrocène (dicyclopentadiènyl-iron) | 102-54-5 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Additif modifiant les dépôts** | | |
| Mn, MnO, Mg, MgO, MgO2, Al2O3 | | TPHCWG, 1998 |
| **Additifs améliorant le débit à froid** | | |
| Ethylene vinyl acetate copolymers | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| Dérivés de polyesters d'acide acétique et d'alkyle en C16 insaturé à longue chaîne | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polymères d'alcènes | | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| ethylene vinyl chloride copolymers | | TPHCWG, 1998 |
| Hydrocarbures chlorés | | TPHCWG, 1998 |
| **Additifs anti-statiques** | | |
| Sels de Cr et Ca d'acides mono- et dialkylsalicyliques et dodecyl-sulfosucciniques | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Toluène | 108-88-3 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alkylbenzène sulfonate | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polysulfones de poids moléculaire élevé | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyamine | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyamide | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Caboxylate | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Acide carboxylique | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Antioxydants** | | |
| 2,4-Diméthyl-6-tert-butylphénol | 1879-09-0 | Miljøstyrelsen, 2001 ; TPHCWG, 1998 |
| N,N-dialkylphénylène diamines | | TPHCWG, 1998 |
| 2,6-dialkyphénols | | TPHCWG, 1998 |
| **Additifs améliorant la stabilité** | | |
| Polyméthacrylate | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Polyisobutène | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Alcanolamine | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Amides | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Carboxylates | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Protection contre l'usure** | | |
| Polymère d'ester | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Lubrifiant** | | |
| Phosphate-ester-amine neutralisée avec une amine à longue chaîne | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Désactivateurs de métaux** | | |
| N,N'-Disalicylidène-1,2-diaminopropane (et plus généralement N,N-disalicylidène-alkyldiamines) | 94-91-7 | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Biocides** | | |
| Dérivés thiaziniques | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| **Autres** | | |
| Diaryldithiophosphate de zinc | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Phénols | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Carboxylates | | Miljøstyrelsen, 2001 |
| Copolymère de styrène / ester | | Miljøstyrelsen, 2001 |

*Tableau 15 : Liste des substances constitutives des additifs de carburants de type diesel identifiés.*

**Bibliographie :**

**CONCAWE** (2012) - Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE Report Number 4/12.

**Miljøstyrelsen - Ole Christian Hansen, Kirsten Pommer & Pia Lassen** (2001) - Sporstoffer til benzin, diesel og fyringsolie - indledende screening, Miljøprojekt Nr. 612.

**SEA – Service des Essences des Armées (2013)** - G.T.P. Guide technique des produits distribués par le SEA, Ministère de la Défense, Edition 2013.

**TPHCWG** - Volume 2 (1998) - Composition of Petroleum Mixtures, Thomas L. Potter, Kathleen E. Simmons, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts.

# Annexe 2

# Identification des additifs des carburants d’aviation

Les informations relatives aux additifs utilisés dans les carburants d'aviation sont principalement extraites des sources suivantes :

- SEA – Service des Essences des Armées (2013) G.T.P. Guide technique des produits distribués par le SEA, Ministère de la défense, édition 2013 ;

- EI/JIG – Energy Institute et Joint Inspection Group (2013 – DRAFT) Quality assurance requirements for the manufacture, storage and distribution of aviation fuels to airports, EI/JIG STANDARD 1530, First edition;

- témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière.

Les carburants d'aviation sont beaucoup moins additivés que les carburants routiers. Au droit des grands aéroports (comme Roissy), l'ajout d'additifs a lieu au dépôt présent sur place (témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière).

Des additifs sont ajoutés aux carburants d'aviation pour deux raisons (EI/JIG, 2013 – DRAFT) : (1) empêcher la dégradation du carburant lui-même (exemple : additifs antioxydants pour empêcher son oxydation), et (2) améliorer une propriété particulière du carburant (exemple : additifs dissipateurs statiques pour améliorer sa conductivité électrique).

Certains additifs des carburants d'aviation sont ajoutés uniquement en raffineries (cas des antioxydants par exemple) alors que d'autres peut être ajoutés en raffinerie ou dans les dépôts sur le site des aéroports (cas des dissipateurs statiques par exemple) (EI/JIG, 2013 – DRAFT).

Les carburéacteurs peuvent être additivés de produits inhibiteurs de corrosion et améliorant le pouvoir lubrifiant, de produits anti-glace, dissipateurs d'électricité statique, désactivants métalliques et de biocides.

Le Tableau 16 décrit la nature et l'usage de ces additifs dans l'aéronautique et fournit des exemples de composition.

*Tableau 16 : Composition et utilisations des additifs dans l'aéronautique*

| **Nature de l'additif** | **Additif anti-glace, type haut point d'éclair** | **Additif anticorrosion améliorant le pouvoir lubrifiant** | **Antioxydant** | **Additif désactivant métallique** | **additif antistatique** | **Additif biocide pour carburants à usage aéronautique** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composition | Le di-éthylène glycol monométhyléther (Di-EGME) ou 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (CAS n°111-77-3) est le seul additif anti-glace approuvé pour le carburant Jet A et Jet A-1. | Plusieurs produits commerciaux identifiés : S-1747 dans l'armée de l'air correspondant au HITEC 580 dans l'aviation civile, Innospec DCI-4A, Innospec DCI-6A, Nalco 5403, Tolad 4410, Tolad 351, Unicor J, Nalco 5405, SPEC AID 8Q22.<br><br>Exemple de composition du S-1747 ou HITEC 580 :<br>• 25 à 50 % d'huiles lubrifiantes paraffiniques (pétrole), huiles de base (CAS n°93572-43-1) ;<br>• 10 à 25 % d'alkaryl polyéther ;<br>• 10 à 25 % de distillats légers (pétrole) hydrotraités (CAS: 64742-47-8).<br><br>HITEC 580 comporterait également de l'acétaldéhyde (CAS n°75-07-0), de l'éthylène oxyde (CAS n°75-21-8) et du diéthylène éther / diéthylène dioxyde / 1,4-dio.xane (CAS n°123-91-1)<br><br>Exemple de composition du SPEC AID 8Q22 : 60 à 100 % de 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol (CAS n°52-51-7). | Les antioxydants ci-dessous sont adaptés pour le carburant Jet A/Jet A-1 :<br>• 2,6-ditert-butyl phénol ;<br>• 2,6-ditert-butyl-4-méthyl phénol ;<br>• 2,4-diméthyl-6-tert-butyl phénol ;<br>• 75% min. de 2,6-ditert-butyl phénol, plus 25% max. d'un mélange de tert- and tritert-butyl phénols ;<br>• 55% min. de 2,4-diméthyl-6-tert-butyl phénol, plus 15% min. de 2,6-ditert-butyl-4-méthyl phénol, le reste étant constitué de monométhyl- et diméthyl-tert-butyl phénols ;<br>• 72% min. de 2,4-dimethyl-6-tert-butyl phénol et 28% max. de monométhyl- et diméthyl-tert-butyl phénols. | Mélange comportant du N,N'-disalicylidène-1,2-propanediamine (CAS n°94-91-7), une molécule chélatante qui s'enroue autour des métaux présents dans le carburant.<br><br>Exemples de composition du RS-92 et du dmd-2 (additifs désactivant métallique pour carburéacteur) :<br>• 30 à 60 % de N,N'-disalicylidène-1,2-propanediamine,<br>• 30 – 60 % de xylènes (CAS n°1330-20-7),<br>• 10 à 15 % d'éthylbenzène (CAS n°100-41-4) | Mélange de polymères organiques contenant de l'azote et du soufre en solution dans un solvant aromatique, ne contenant pas de métaux.<br><br>Le stadis 450 ou RS-93 est le seul additif antistatique approuvé pour les carburants aéronautiques.<br><br>Composition :<br>• 35-50 % de toluène (CAS n°108-88-3) ;<br>• 15-20 % de solvant naphta aromatique lourd (pétrole) (CAS n°64742-94-5) ;<br>• 10-20 % d'acide dinonylnaphtalènesulfonique (CAS n°25322-17-2) ;<br>• 1-5 % de propane-2-ol (CAS n°67-63-0) ;<br>• 1-2.5 % de naphtalène (CAS n°91-20-3) ;<br>• 0,1-1 % de composé d'ammonium quaternaire (CAS n°61789-77-3) ;<br>• 0.25-1 % de 1,2,4-triméthylbenzène (CAS n°95-63-6) ;<br>• < 3 % de méthanol (CAS n°67-56-1) ;<br>• <0.25 % de mésitylène (CAS n°108-67-8). | Mélange composé de 1,5 % d'isothiazolones diluées dans 90 % de dipropylène glycol.<br><br>Exemples de composition :<br><br>S-1751 utilisé par l'armée :<br>• entre 50 et 100 % de dipropylène glycol (1,1'-oxydipropane-2-ol, 2,2'-dihydroxydipropyléther) (CAS n°110-98-5) ;<br>• < 2,5 % de mélange de: 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one et de 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (3:1) – (CAS n°55965-84-9) ;<br>• < 2,5 % de nitrate de magnésium (CAS n°10377-60-3) ;<br>• < 2,5 % de chlorure de magnésium (CAS n°7786-30-3).<br><br>Biobor JF : 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one et 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one en proportions 3:1.<br><br>Kathon FP 1.5 : 95 % de naphtha (CAS n°8030-30-6) et 4.5 % de 2,2'-(1-méthyltriméthylènedioxy)-bis-(4-méthyl-1,3,2-dioxaborinane) et 2,2'-oxybis(4,4,6-triméthyl-1,3,2-dioxaborinane) (CAS n°8063-89-6) |
| Usage | Incorporé dans les carburéacteurs, il permet d'éviter l'agglomération des cristaux de glace susceptibles de colmater les filtres à carburant des aéronefs à très basse température. Il est en général utilisé avec un additif anticorrosion améliorant le pouvoir lubrifiant. | Nature : inhibiteur de corrosion sans soufre.<br><br>Taux de traitement de 9 à 23 mg/L. | Les additifs antioxydants sont utilisés pour prévenir la peroxydation des carburants lors de leur stockage. | Evite que les métaux dissous, tels que le cuivre, agissent comme catalyseur d'oxydation. Il améliore l'efficacité des antioxydants généralement utilisés dans les essences et les gazoles.<br><br>Taux de traitement de 1 et 5,7 mg/L. | Produit améliorant la conductivité électrique du carburant et permettant une dissipation rapide de la charge électrostatique générée lors du mouvement du carburant.<br><br>Taux de traitement < 5 mg/L | Traitement curatif des carburants aéronautiques contaminés par des micro-organismes.<br><br>Les biocides sont destinés à être utilisés uniquement dans les réservoirs des avions. S'ils sont utilisés dans les raffineries ou installations de distribution, le carburant doit être considéré comme impropre pour un usage aéronautique. |
| Source d'information | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT ; Fiche INRS N°222 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT | EI/JIG, 2013 – DRAFT | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |

Le tableau suivant liste les substances constitutives des additifs de carburants d'aviation identifiées dans la présente étude.

| Composé chimique | n° CAS | Source d'information |
|---|---|---|
| **additif anti-glace** | | |
| di-éthylène glycol monométhyléther (DIEGME)<br>2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL | 111-77-3 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| **additif anticorrosion améliorant le pouvoir lubrifiant** | | |
| huiles lubrifiantes paraffiniques (pétrole), huiles de base | 93572-43-1 | SEA, 2013 |
| alkaryl polyéther | - | SEA, 2013 |
| distillats légers (pétrole) hydrotraités | 64742-47-8 | SEA, 2013 |
| acétaldéhyde | 75-07-0 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| éthylène oxyde | 75-21-8 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| diéthylène éther, diéthylène dioxyde, 1,4-dioxane | 123-91-1 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol | 52-51-7 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| **additif antioxydant** | | |
| 2,6-di-tert-butyl phénol | 128-39-2 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phénol | 128-37-0 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| 2,4-diméthyl-6-tert-butyl phénol | 1879-09-0 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| tritert-butyl phénols | 732-26-3 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| monométhyl-tert-butyl phénol | 2219-82-1 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| **additif désactivant métallique** | | |
| disalicylidene-1,2-propanediamine | 94-91-7 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| xylène | 1330-20-7 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| éthylbenzène | 100-41-4 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| **additif antistatique** | | |
| toluène | 108-88-3 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| solvant naphta aromatique lourd (pétrole) | 64742-94-5 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| acide dinonylnaphtalènesulfonique | 25322-17-2 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| propane-2-ol | 67-63-0 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| naphtalène | 91-20-3 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| composé d'ammonium quaternaire | 61789-77-3 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| 1,2,4-triméthylbenzène | 95-63-6 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| méthanol | 67-56-1 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| mésitylène | 108-67-8 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| **biocide** | | |
| dipropylène glycol (1,1'-oxydipropane-2-ol, 2-2'-dihydroxydipropyl éther) | 110-98-5 | SEA, 2013 |
| Nitrate de magnésium | 10377-60-3 | SEA, 2013 |
| Chlorure de magnésium | 7786-30-3 | SEA, 2013 |
| mélange de 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one et de 2-méhyl-2H-isothiazol-3-one | 55965-84-9 | SEA, 2013 ; EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| Naphtha | 8030-30-6 | EI/JIG, 2013 – DRAFT |
| 2,2'-(1-méthyltriméthylènedioxy)-bis-(4-méthyl-1,3,2-dioxaborinane)<br>2,2'-oxybis(4,4,6-triméthyl-1,3,2-dioxaborinane) | 8063-89-6 (mélange)<br>2665-13-6 (composé 1)<br>14697-50-8 (composé 2) | EI/JIG, 2013 – DRAFT |

*Tableau 17 : Liste des substances constitutives des additifs de carburants d'aviation identifiés.*

**Bibliographie :**

**Energy Institute et Joint Inspection Group – EI/JIG** (2013 – DRAFT) Quality assurance requirements for the manufacture, storage and distribution of aviation fuels to airports, EI/JIG STANDARD 1530, First edition.

**Institut National de Recherche et Sécurité – INRS** (2006) - Fiche toxicologique n° 222 relative au 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol.

**Service des Essences des Armées – SEA** (2013) - G.T.P. Guide technique des produits distribués par le SEA, Ministère de la Défense, Édition 2013.

# Annexe 3

# Présence (fréquence d'utilisation et teneurs) des additifs oxygénés et des composés NSO dans les carburants

# 1. Les additifs oxygénés des essences

Cette annexe porte principalement sur les carburants routiers (essences et diesels) pour lesquels des données sur la fréquence d'utilisation et la teneur des additifs oxygénés (éthers et alcools) sont disponibles[38].

Une part importante des informations présentées ci-après sont issues des travaux publiés par CONCAWE[39], une organisation regroupant 43 compagnies pétrolières disposant de capacités de raffinage en Europe, qui mène des travaux de recherche sur les problématiques environnementales, sanitaires et de sécurité associées à l'industrie pétrolière.

Concernant les carburants d'aviation, les données collectées, présentées en Annexe 2, ne mettent pas en évidence l'éventuelle utilisation des additifs ciblés dans le paragraphe « 2. Périmètre de l'étude ».

## 1.1. LE REMPLACEMENT DU PLOMB DANS LES ESSENCES

### *a) Historique du remplacement du plomb dans les essences*

Les alkyles de plomb (plomb-tétraméthyl, plomb-triméthyléthyl, plomb-diméthyldiéthyl, plomb-méthyltriéthyl et plomb-tétraéthyl) sont utilisés dans les essences depuis les années 1920 afin d'augmenter leur indice octane et ainsi améliorer l'efficacité de la combustion dans les moteurs et éviter les phénomènes de détonation. Ils étaient utilisés conjointement avec d'autres additifs contenant du brome et du chlore (dénommés « lead scavengers » dans la littérature : notamment 1,2-dibromoéthane 1,2-dichloroéthane) permettant d'éviter les dépôts d'oxydes de plomb dans les moteurs (US-EPA, 2013 ; Hester et Harrison, 2008).

Dans les années 1970, les impacts des émissions des véhicules ont fait l'objet de nombreuses études, qui ont démontré les effets néfastes du plomb sur l'environnent et surtout sur la santé humaine (effets sur le système nerveux central, la synthèse de l'hémoglobine, la reproduction, etc.). En conséquence, les alkyles de plomb ont progressivement été éliminés de la plupart des essences en Europe.

La Figure 9 présente l'historique de l'élimination du plomb dans les essences en Europe.

L'utilisation des éthers (MTBE et ETBE notamment) en remplacement de ces produits a permis de réduire fortement les émissions automobiles de plomb en quelques décennies.

[38] Dans la suite du document, les données de proportion des composés dans les carburants, fournies en mg/kg, pourcentage massique ou pourcentage volumique, seront qualifiées de manière générique de « teneurs ». En effet, bien qu'une teneur corresponde strictement à un rapport de masses (au sens du géologue minier), la règlementation relative à la qualité des carburants désigne également par ce terme les proportions exprimées en pourcentage volumique, d'où le choix de cette terminologie.

[39] The oil companies' European association for environment, health and safety in refining and distribution

En Europe, la production de MTBE a débuté en Italie en 1973. Le MTBE a été ajouté aux essences à partir de la seconde moitié des années 1970, initialement dans des proportions faibles (2 à 5 % massique), afin d'augmenter l'indice octane des essences sans plomb. Plus tardivement, le MTBE a été ajouté à des teneurs plus importantes en Amérique du Nord et dans certaines parties de l'Europe (11 à 15 % vol.) afin d'augmenter l'efficacité de la combustion de l'essence dans les moteurs et améliorer la qualité de l'air (CONCAWE, 2012).

L'ETBE a été utilisé pour la première fois en France en 1992 (CONCAWE, 2012).

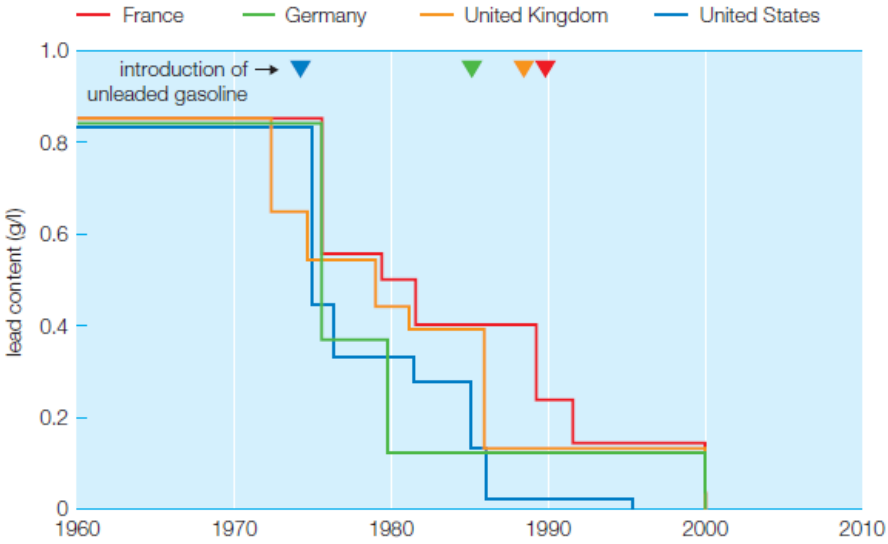



*Figure 9 : Historique de l'élimination du plomb dans les essences en Europe (CONCAWE, 2013)*

### *b) Identification des principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences*

Avec l'interdiction de l'utilisation du plomb (intervenue au plus tard au 1er janvier 2000 dans l'union européenne), plusieurs additifs oxygénés vont ainsi être introduits dans les essences : le MTBE, l'ETBE, le TAME, le DIPE, les alcools… Les principaux additifs oxygénés sont listés dans le Tableau 18 (CONCAWE, 2012).

| **Éther-oxydes** | | |
|---|---|---|
| Méthyl éthers | Éthyl éthers | Propyl éthers |
| MTBE : Méthyl ter-butyl éther | ETBE: Éthyl tert-butyl éther | DIPE: Éther diisopropylique |
| TAME : Tert-amyl méthyl éther | TAEE: tert amyl éthyl éther | |
| THxME : tert-hexyl méthyl éther | THxEE : ter-hexyl éthyl éther | |

| **Alcools** | | | |
|---|---|---|---|
| Méthanol | Éthanol | Butanol | TBA : Alcool butylique tertiaire |

*Tableau 18 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences.*

Il convient d'ores et déjà de souligner que chaque pays a produit/importé et utilisé des additifs spécifiques de telle sorte que les problématiques environnementales associées à ces additifs rencontrées à l'heure actuelle dans chacun ne sont pas transposables aux autres.

### *c) Des évolutions réglementaires motivées par la réduction de la consommation des véhicules, des émissions et l'amélioration de la qualité de l'air*

La directive 98/70/CE du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel interdit la commercialisation d'essence plombée dans les états membres au plus tard le 1er janvier 2000. Cette directive, par la suite modifiée par les directives 2003/17/CE du 3 mars 2003 et 2009/30/CE du 23 avril 2009, fixe un certain nombre de spécifications techniques sur les essences sans plomb, influençant l'utilisation d'additifs. Ces spécifications sont présentées dans le Tableau 19.

| | | directive 98/70/CE - spécifications en vigueur à compter du 01/01/2000 | directive 2009/30/CE - date limite de transposition : 31/12/2010 |
|---|---|---|---|
| Teneur en oxygène maximale | % m/m | 2,7 | 2,7 (ou plus) jusqu'en 2013<br>3,7 ultérieurement |
| Teneurs maximales en composés oxygénés : | | | |
| • Méthanol | % v/v | 3 | 3 |
| • Éthanol | % v/v | 5 | 5 jusqu'en 2013 (ou plus)<br>10 ultérieurement |
| • Alcool iso-propylique | % v/v | 10 | 12 |
| • Alcool butylique tertiaire | % v/v | 7 | 15 |
| • Alcool iso-butylique | % v/v | 10 | 15 |
| • Éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule | % v/v | 15 | 22 |
| Autres composés oxygénés | % v/v | 10 | 15 |

*Tableau 19 : Spécification des essences définies par les directives européennes successives.*

Ces évolutions relatives à la qualité des essences s'effectuent parallèlement à la mise en œuvre de directives sur l'utilisation des biocarburants.

La « directive Biofuels » 2003/30/CE du 8 mai 2003, visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou d'autres carburants renouvelables dans les transports, fixe comme objectif un pourcentage minimal de biocarburants commercialisés dans les états membres de 2 % au plus tard le 31/12/2005 et de 5,75 % au plus tard le 31/12/2010.

Le Conseil européen de mars 2007 a défini deux objectifs d'ici à 2020, repris dans la directive 2009/28/CE du 23 avril 2009 :

- un objectif de 20 % de la consommation totale d'énergie de l'UE produite à partir de sources renouvelables ;
- un objectif minimal de 10 % de biocarburants dans la consommation totale d'essence et de gazole destinés au transport.

## 1.2. PRODUCTION ET IMPORTATION DES ADDITIFS EN FRANCE ET DANS L'UNION EUROPÉENNE

Peu de données de production spécifiques à la France sont disponibles. Les informations présentées ci-après portent plus généralement sur l'Union Européenne.

### *a) Localisation des usines de production des additifs oxygénés en France et dans l'Union Européenne*

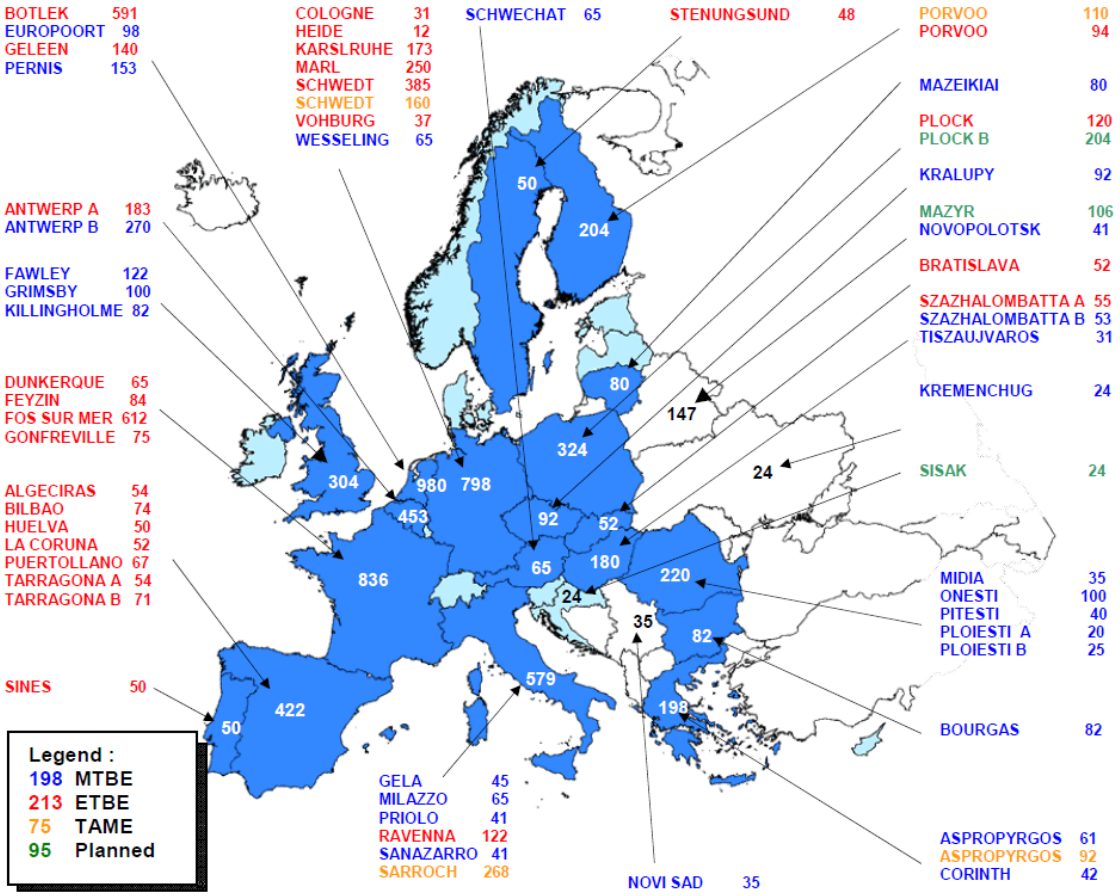
En 2010, environ 55 sites de production d'additifs oxygénés de type éthers (MTBE, ETBE et TAME) sont recensés dans l'Union Européenne. Les additifs du type éthers sont produits par des compagnies pétrolières dans des unités spécifiques sur le site de raffineries, ainsi que par des firmes de l'industrie chimique (témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière ; CONCAWE, 2012).

Les éthers sont produits à partir d'un certain nombre de matières premières (CONCAWE, 2012) :

- les alcools :
  - le méthanol, principalement issus du gaz naturel, est utilisé pour la production du MTBE ;
  - l'éthanol, principalement issu de la fermentation biomasse (maïs ou autre produit agricole), est utilisé soit directement en tant qu'additif, soit en tant que matière première pour la production d'ETBE ;
- l'autre matière première importante utilisée pour produire à la fois du MTBE et de l'ETBE est l'isobutylène. Il est soit dérivé du gaz naturel, soit un sous-produit du raffinage du pétrole.

La plupart des installations qui produisent du MTBE peuvent changer leur production et fabriquer de l'ETBE sans difficulté ; et réciproquement.

La Figure 10 localise les sites de production de MTBE, ETBE et TAME et présente leurs capacités (CONCAWE, 2012).




Les pays producteurs en 2010 figurent en bleu foncé ; les pays non producteurs figurent en bleu clair ; les pays non étudiés apparaissent en blanc. A noter qu'aucune donnée n'était disponible pour la Norvège. Les capacités sont exprimées en ktonne/an.

*Figure 10 : Localisation des sites de production d'additifs de type éthers (MTBE, ETBE et TAME) et présentation de leurs capacités (EFOA, 2010 ; dans CONCAWE, 2012).*

50 % des capacités de production européennes sont situées en Allemagne, en France et aux Pays-Bas. Les deux plus gros sites de production d'additifs de type éthers sont situés aux Pays-Bas et en France, chacun produisant environ 600 ktonne/an. La capacité de production médiane des 55 sites européens est d'environ 75 ktonne/an.

Les sites de production du MTBE sont répartis sur plusieurs pays européens. Historiquement, la production de l'ETBE est principalement localisée en Allemagne, France et Espagne. L'Allemagne, l'Italie, la Grèce et anciennement la Finlande produisent du TAME. La Finlande est le seul pays producteur de TAEE.

Il n'y a pas d'information sur la production de DIPE et de TBA en vue d'une incorporation dans les essences européennes. Il convient cependant de signaler que le TBA peut être présent en tant qu'impureté dans l'isobutylène, un composé de base dans la production du MTBE et de l'ETBE. Il peut également être utilisé comme agent stabilisant dans le bioéthanol.

### *b) Production dans les pays de l'Union Européenne*

Les informations sur la production réelles des additifs ne sont pas disponibles (car elles sont commercialement stratégiques), mais elles peuvent être approchées à partir des capacités de production des différents sites de fabrication. La Figure 11 présente les capacités de production du MTBE, de l'ETBE et du TAME en Europe en 2002, 2005 et 2010 (CONCAWE, 2012).

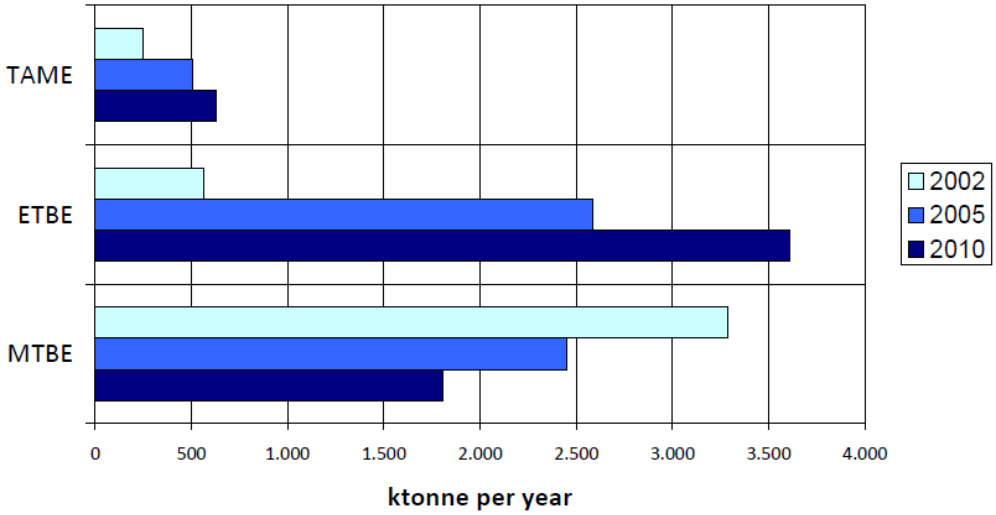



*Figure 11 : Capacités de production du MTBE, de l'ETBE et du TAME en Europe en 2002, 2005 et 2010 (CONCAWE, 2012).*

La capacité totale de production des éthers en Europe a augmenté de 4 108 ktonne/an en 2002 à 6 049 ktonne/an en 2010 (CONCAWE, 2012).

En 2002, le marché européen était dominé par la production de MTBE (capacité de production de 3 290 ktonne/an). L'ETBE, produit en France et en Espagne, représentait alors 15 % de la production totale d'éthers en Europe. Par la suite, l'ETBE produit à partir de bioéthanol étant comptabilisé comme biocarburant, la part de marché de l'ETBE s'est accrue jusqu'à représenter, en 2010, 60 % de la production totale des éthers en Europe. Dans le même temps, la capacité de production du MTBE a diminué (CONCAWE, 2012).

Entre 2002 et 2010, des unités de production de MTBE existantes aux Pays-Bas et en Allemagne ont été converties pour la production d'ETBE et un nouveau site de production d'ETBE a été créé en Allemagne. A l'heure actuelle, les principaux sites fabriquant des éthers en Allemagne, en France et aux Pays-Bas produisent de l'ETBE et plusieurs sites de production de MTBE envisagent de passer à la production de l'ETBE (CONCAWE, 2012).

La production de TAME, principalement issue d'Allemagne, Finlande, Italie et Grèce, est constante entre 2005 et 2010 et représente environ 10 % du marché des additifs de type éthers (CONCAWE, 2012).

### *c) Importation dans les pays de l'Union Européenne*

La part des additifs de type éthers importés et exportés dans l'Union Européenne n'est pas connue et est probablement très variable en fonction des évolutions réglementaires des pays, ainsi que des fluctuations des capacités de production et de la demande.

CONCAWE (2012) a recensé des données révélant des importations de MTBE en provenance des États-Unis entre 2005 et 2009, dont les tonnages ont varié dans le temps de manière importante (environ 1 000 ktonne/an en 2006 ; 250 ktonne/an en 2009).

En ce qui concerne la France, il ressort de ces données que :

- la France ne produit pas de MTBE depuis au moins 2000 ;
- la France est un important producteur d'ETBE au sein de l'union Européenne depuis au moins 2000 ;
- aucune donnée de production antérieure à 2000 n'a été retrouvée ;
- les importations d'additifs sur le territoire français ne sont pas connues, mais on ne peut exclure la possibilité que du MTBE ait pu être importé dans les années 2000.

## 1.3. AJOUT DES ADDITIFS DANS LES DÉPÔTS SECONDAIRES

L'opération d'ajout des additifs aux essences est effectuée au niveau des dépôts secondaires (témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière).

Globalement, le fonctionnement de ces dépôts est le suivant :

- plusieurs carburants banalisés (sans additif) sont stockés dans un dépôt secondaire ;
- des pompes amènent les carburants jusqu'aux postes de chargement où ils sont additivés au moyen de platines d'injection installées au niveau des postes de chargement ;
- à chaque client ou demande client, le dépôt associe un poste de chargement prédéfini vers lequel sont acheminés le carburant et les additifs demandés. La nature des additifs stockés sur le dépôt et incorporés dans les carburants dépend des exigences des clients du dépôt (grandes surfaces, compagnie pétrolière) : certains clients demandent du carburant banalisé ou peu additivé, d'autres ont des exigences propres sur le panel (nombre, nature et teneur) des additifs qu'ils veulent voir incorporés à leurs carburants ;
- certains additifs peuvent être fabriqués par l'opérateur du dépôt sur un de ses sites de production, d'autres seront achetés dans le commerce à un producteur tiers de manière à répondre à la demande spécifiée par le client.

Les teneurs des différents additifs ajoutés à chaque type de carburant commercialisé relèvent du secret industriel de chaque compagnie. Ces données ne sont donc pas accessibles. Du fait de cessions acquisitions, de fusions de compagnies pétrolières, les dépôts ont pu être exploités par des opérateurs différents au cours de leur histoire, chacun ayant utilisé des additifs spécifiques visant à répondre aux multiples demandes de leur

clientèle, clientèle dont les besoins ont également évolué au cours du temps. De ce fait, les pollutions des dépôts par des additifs peuvent êtres multiples et complexes.

De plus, il faut rappeler que, d'un pays à l'autre, une même compagnie peut utiliser des additifs différents afin de répondre à leurs besoins propres (additifs différents selon le climat, les règlementations, etc.).

## 1.4. TENEURS DES ADDITIFS OXYGÉNÉS DANS LES ESSENCES COMMERCIALISÉES EN FRANCE ET DANS L'UNION EUROPÉENNE

Les données relatives à la teneur des additifs oxygénés dans les essences présentées dans cette section sont issues :

- d'une enquête CONCAWE (2012) menée pendant l'hiver 2010-2011 dans 17 pays européens ;
- du contrôle de la qualité des carburants réalisé entre 2006 et 2012 par la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie sur le territoire français ;
- d'une enquête CONCAWE et Société Générale de Surveillance (2012) réalisée sur une période allant de l'hiver 2000 à l'été 2009 dans les 27 pays de l'Union Européenne, la Norvège, la Suisse et la Turquie.

Ces données sont donc relativement récentes. Aucune donnée antérieure à 2000 n'a pu être collectée dans le cadre de la présente étude.

### *a) Teneur en additifs oxygénés dans les essences en Europe*

Afin d'en savoir plus sur les composés oxygénés réellement utilisés dans les différents pays européens, CONCAWE a mené une étude sur les essences et diesels de 17 pays pendant l'hiver 2010-2011. Les échantillons ont été prélevés au niveau de stations-service, sélectionnées de manière à obtenir une bonne couverture géographique de chaque pays et une bonne représentativité des différentes qualités de carburants. Le nombre d'échantillons prélevé dans chaque pays reflète la demande de chacun. Au total, 100 échantillons d'essences ont été collectés et analysés par un laboratoire unique.

Sur la base des résultats d'analyse de ces 100 échantillons d'essence, la Figure 12 présente la teneur moyenne en MTBE, ETBE et éthanol dans les essences de chacun des 17 pays.

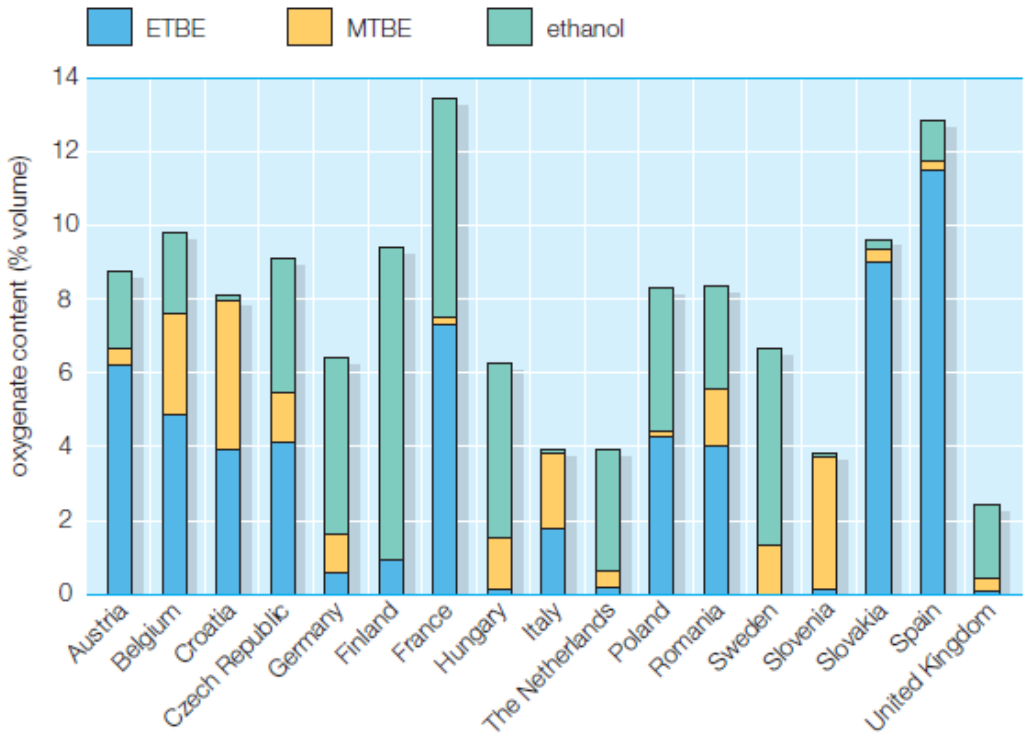



*Figure 12 : Teneurs en additifs oxygénés MTBE, ETBE et éthanol dans les essences de 100 stations-services européennes (CONCAWE, 2012).*

La teneur totale en additifs oxygénés varie substantiellement d'un pays à l'autre, avec un minimum de 2,5 % vol. au Royaume-Uni à plus de 13 % vol. en France.

La nature des additifs oxygénés utilisés dans chaque pays est également très variable, la Finlande utilisant majoritairement l'éthanol, l'Espagne et la Slovaquie utilisant majoritairement l'ETBE et la Slovénie utilisant majoritairement le MTBE. D'autres pays, comme la France, la Pologne, la Belgique et la Roumanie utilisent à la fois l'éthanol et des éthers, alors que la Croatie et l'Italie utilisent à la fois de l'ETBE et du MTBE.

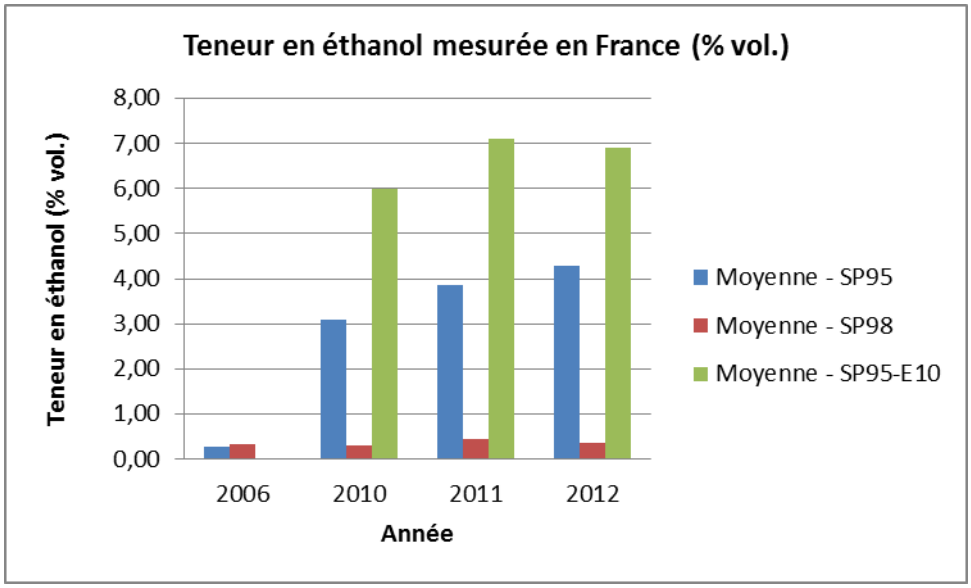
### *b) Résultats du contrôle de la qualité des carburants en France par la Direction Générale de l'Énergie*

En application de la directive 2003/17/CE (mise en place du Fuel Oil Monitoring System), la Direction Générale de l'Énergie et du Climat - Direction de l'Énergie (DGE) contrôle la qualité des carburants de type essences et diesel commercialisés en France.

Les résultats de ces contrôles présentés ci-après correspondent à la période 2006 - 2012. Ils sont issus des fichiers de résultats de 2006, 2010, 2011 et 2012 transmis par la DGE pour les besoins de cette étude. Ces résultats portent sur les additifs réglementés, à savoir le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique tertiaire (TBA), l'alcool isobutylique et les éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule :

- en ce qui concerne le méthanol : Le méthanol n'a pas été quantifié en 2006, 2010, 2011 et 2012 dans les essences SP95[40], SP98[39] et SP95-E10[39], hormis très ponctuellement à une teneur maximale de 0,2 % vol. ;

- en ce qui concerne l'éthanol : les résultats, présentés en Figure 13, montrent que l'utilisation de l'éthanol s'est fortement développée, d'une part dans le SP95 entre 2006 et 2010 et d'autre part avec l'apparition dans les stations-service françaises du SP95-E10 à partir de 2009. En revanche, pour le SP98, la fraction moyenne d'éthanol ajoutée est restée globalement stable pendant la période 2006-2010 ;




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009

*Figure 13 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthanol).*

- en ce qui concerne l'alcool isopropylique : les résultats montrent la présence régulière depuis 2010 de ce composé dans les essences :

  - SP95 (teneur moyenne comprise entre 0,05 à 0,1 % vol.) ;
  - SP98 (teneur moyenne entre 0,1 et 0,15 % vol.) ;
  - SP95-E10 (teneur moyenne de 0,06 % vol. au maximum).

  Les proportions maximales d'alcool isopropylique mesurées sont de l'ordre de 0,4 % vol. Ce composé n'a été quantifié dans aucun échantillon en 2006 ;

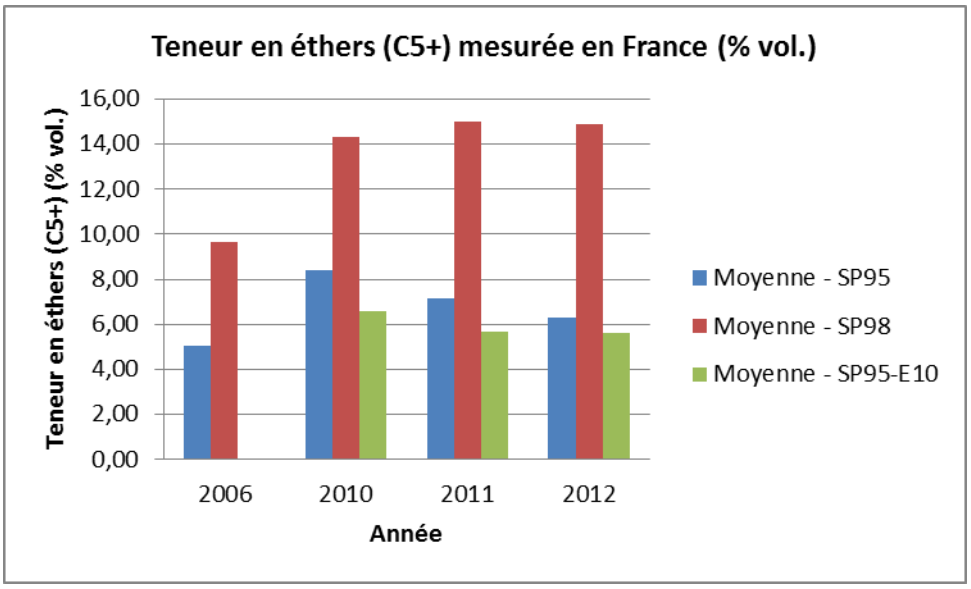
[40] Abréviations :

- SP95 : Essence sans plomb SP95 (Unleaded RON95, Premium UnLeaded gasoline)
- SP98 :Essence sans plomb SP98 (Unleaded RON98, Super Premium UnLeaded gasoline)
- SP95-E10 : Essence sans plomb 95 pouvant contenir jusqu'à 10 % vol. d'éthanol

- en ce qui concerne l'alcool butylique tertiaire (TBA) : les résultats montrent que ce composé n'est pas systématiquement présent dans les essences en France ; il n'a jamais été quantifié dans l'essence SP95-E10 en 2010, 2011 et 2012 et il n'a été quantifié dans les essences SP95 et SP98 qu'en 2006 et 2011 (non quantifié en 2010 et 2012). Dans ce cas, les teneurs moyennes en TBA sont faibles dans le SP95 (0,001 et 0,004 % vol.) et le SP98 (0,003 et 0,078 % vol.) ;

- en ce qui concerne l'alcool isobutylique : L'alcool isobutylique n'a pas été quantifié en 2006, 2010, 2011 et 2012 dans les essences SP95, SP98 et SP95-E10, hormis très ponctuellement à une teneur maximale de 0,1 % vol. ;

- en ce qui concerne les éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule[41] : les résultats sont présentés en Figure 14.




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009.

*Figure 14 : Résultats du contrôle de la qualité des essences par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en éthers contenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule).*

### *b) Campagne européenne CONCAWE/SGS sur la période 2000-2009*

CONCAWE (2012) a obtenu de la Société Générale de Surveillance (SGS) des données de composition en additifs oxygénés dans six types d'essences commercialisées dans les 27 pays de l'Union Européenne, la Norvège, la Suisse et la Turquie sur une période allant de l'hiver 2000 à l'été 2009. Durant cette période, des échantillons d'essence ont été prélevés et analysés deux fois par an. La base de données résultant comporte des informations sur les teneurs en MTBE, ETBE et TBA pour 1 239 échantillons et sur les teneurs en TAME et DIPE pour 650 échantillons.

[41] Il s'agit par exemple du MTBE, de l'ETBE, du TAME, du DIPE.

***Données européennes***

Sur la base de ces données, le Tableau 20 présente de manière synthétique les teneurs en éthers mesurées dans les essences commercialisées dans les 27 pays de l'Union Européenne.

| | MTBE | ETBE | TAME | DIPE | TBA |
|---|---|---|---|---|---|
| Données statistiques sur la période 2000-2009 | | | | | |
| Teneur moyenne de tous les échantionns d'essence prélevés (% m/m) | 5,39 | 0,91 | 0,29 | 0,00 | 0,03 |
| Teneur médiane de tous les échantionns d'essence prélevés (% m/m) | 4,25 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Teneurs maximales mesurées | | | | | |
| Teneur maximale (% m/m) | 20,43 | 15,50 | 11,22 | 0,88 | 1,03 |
| Type d'essence concerné | SP98 | SP95 | SP95 | SP98 | SP98 |
| Période | Eté 2001 | Hiver 2009 | Hiver 2008 | Hiver 2003 | Hiver 2001 |
| Pays | Roumanie | France | Finlande | Grèce | Suisse |

*Tableau 20 : Teneurs en éthers moyennes, médianes, et maximales dans les essences commercialisées dans les 27 pays de l'Union Européenne (CONCAWE, 2012).*

D'une manière très générale, sur la période 2004-2009, il est mis en évidence les éléments suivants :

- les teneurs en MTBE et ETBE dans les essences sont sensiblement supérieures à celles en TAME, DIPE et TBA :
- le MTBE a été détecté dans l'essence SP95 dans tous les pays européens. Le Danemark a été le premier à interdire l'utilisation du MTBE. La France a historiquement utilisé des essences SP95 à faible teneur en MTBE (<1% massique). La Pologne et le Royaume-Uni utilisent également des essences à faible teneur en MTBE ;
- au niveau européen, l'utilisation d'ETBE était moins répandue que celle du MTBE entre 2004 et 2009, mais un accroissement est constaté. Les teneurs en ETBE dans l'essence SP95 sont élevées en France, en Espagne, en Hongrie et en Autriche (entre 5 et 12 % massique) ; en revanche, ces teneurs dans le SP95 ont diminué en Allemagne sur la même période ;
- le TAME est incorporé aux essences SP95 et SP98 dans quelques pays seulement. Le TAME est quantifié à hauteur de 1 à 3 % massique à Chypre, en Finlande, Grèce, Italie, Malte, Romanie et Slovénie. Cette répartition est en relation avec la localisation des usines de production de TAME, situées notamment en Italie et en Grèce ;
- le DIPE a été mesuré seulement dans 7 échantillons sur 650, en Bulgarie, Grèce, Malte, Italie et Suède à une teneur inférieure à 1 % massique ;
- des traces de TBA, entre 0,01 et 0,03 % massique, ont été mesurées dans les essences de nombreux pays de l'Union Européenne.

***Données françaises***

En 2007, le marché de l'essence en France se partage entre l'essence SP95 (PUL : premium unlead gasoline - RON95) qui représente environ 75 % de la demande et l'essence SP98 (PULP : super premium unlead gasoline - RON98) qui représente environ 25 % de la demande.

Dans le cadre de l'enquête CONCAWE/SGS, ces deux types de carburants, représentatifs de la demande, ont été échantillonnés en France :

- 20 échantillons d'essence SP95 (PUL) prélevés et analysés entre 2004 et 2009 ;
- 20 échantillons d'essence SP98 (PULP) prélevés et analysés entre 2000 et 2004.

Les résultats obtenus en France sont les suivants :

- **en ce qui concerne l'essence SP95 (PUL : premium unlead gasoline - RON95)**, l'ETBE, le MTBE et le TBA ont été quantifiés régulièrement. Le TAME et le DIPE n'ont pas été quantifiés. Les teneurs moyennes mesurées chaque année sont présentées dans la Figure 15.

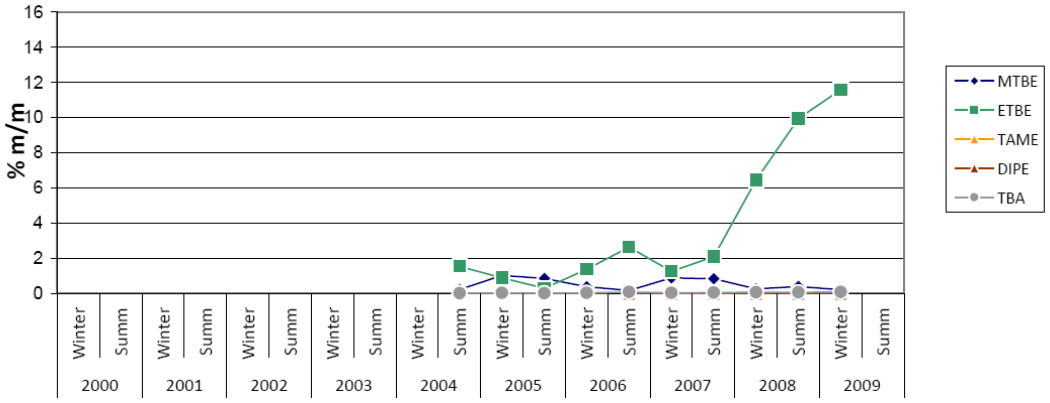



*Figure 15 : Evolution des proportions moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP95 commercialisées en France entre 2000 et 2009.*

Dans les essences SP95 :

- les teneurs moyennes en ETBE varient de 0,28 à 11,6 % massique entre 2004 et 2009, avec une augmentation nette à partir de 2007,
- les teneurs moyennes en MTBE varient de 0,15 à 1,02 % massique entre 2004 et 2009,
- les teneurs moyennes en TBA sont inférieures à 0,07 % massique ;

- **en ce qui concerne l'essence SP98 (PUL : super premium unlead gasoline - RON98),** les mêmes remarques peuvent être formulées. Le MTBE, l'ETBE et le TBA ont été quantifiés régulièrement. Le TAME et le DIPE n'ont pas été quantifiés sur la période considérée (2000-2004). Les teneurs moyennes mesurées chaque année sont présentées dans la Figure 16.

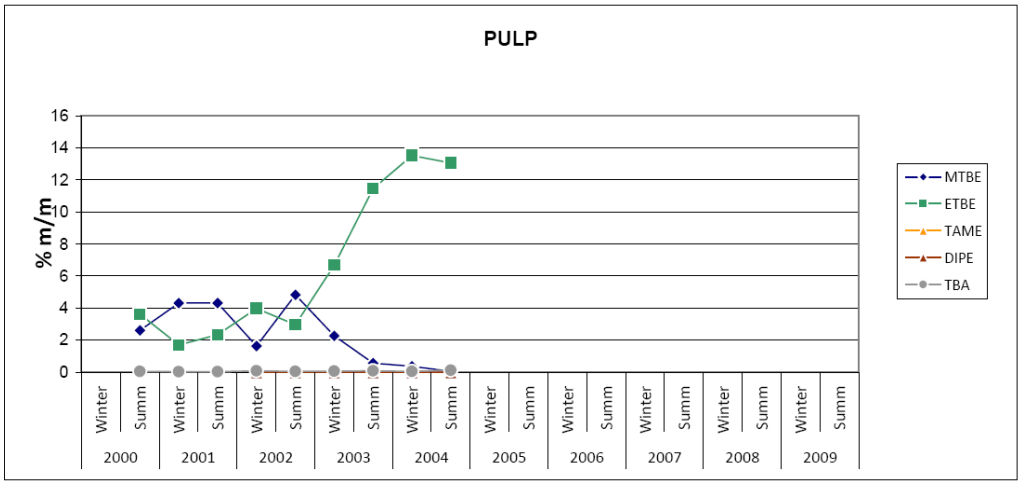



*Figure 16 : Évolution des teneurs moyennes en additifs oxygénés dans les essences SP98 commercialisées en France entre 2000 et 2009.*

Dans les essences SP98 :

- les teneurs moyennes en ETBE varient de 1,71 à 13,51 % massique entre 2000 et 2004, avec une augmentation nette des teneurs à partir de 2003,
- les teneurs moyennes en MTBE dans les essences SP98 varient de 0,06 à 4,83 % massique entre 2000 et 2004,
- les teneurs moyennes en TBA sont inférieures à 0,13 % massique.

**Ces résultats montrent que le marché des additifs oxygénés dans les essences en France est dominé par l'ETBE. Le MTBE était utilisé en faible proportion pendant la période étudiée. La France a été l'un des premiers pays à introduire l'ETBE dans les essences commercialisées sur son territoire.**

# 2. Les additifs oxygénés des diesels : les esters méthyliques d'acides gras (EMAG)

## 2.1. QUE SONT LES EMAG ?

- **Définition et fabrication des EMAG**

Les esters méthyliques d'acides gras (EMAG) regroupent les produits suivants, en fonction de la matière première utilisée (site internet du MEDDE[42]) :

- les EMHV (ester méthylique d'huile végétale), issus d'huiles extraites de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja...) ;
- les EMHA (ester méthylique d'huile animale), issus de graisses animales ;
- les EMHU (ester méthylique d'huile usagée), issus d'huiles végétales alimentaires usagées et récupérées par un circuit de collecte identifié.

**En France, c'est principalement le colza qui est utilisé (avec une faible part de tournesol) pour la fabrication des EMHV.** En 2010, 32 unités de production d'EMAG ont bénéficié d'un agrément français pour une capacité de production de plus de 3 millions de tonnes d'EMAG.

Les EMAG sont produits par trans-estérification. Cette réaction consiste à faire réagir un corps gras (les triglycérides contenus dans les huiles ou les graisses) avec le méthanol pour obtenir un ester d'acide gras.

Remarque : Quand l'alcool utilisé pour la réaction est l'éthanol, on obtient un ester éthylique d'acide gras (EEAG). Cette voie est encore peu développée car elle présente des contraintes techniques de production, mais il s'agit d'un procédé innovant qui offre des débouchés pour le bioéthanol dans la filière gazole.

- **Historique d'utilisation des EMAG en France**

**Les EMAG sont utilisés en mélange dans les carburants diesel.**

Aujourd'hui, ils sont utilisés en mélange dans le gazole commercial de manière banalisée à hauteur maximale de 7 % en volume.

Les EMAG peuvent également être incorporés à hauteur de 30 % volume dans le gazole. Ce carburant, appelé « B30 », n'est pas commercialisé en stations-services car il n'est pas compatible avec les moteurs de nombreux véhicules Diesel déjà mis en circulation. Le B30 est réservé à une utilisation en « flotte captive », c'est-à-dire pour des flottes de véhicules qui

[42] http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-EMAG-esters-methyliques-d.html

disposent de leur propre logistique d'approvisionnement et de distribution et de conditions de maintenance adaptée (site internet du MEDDE).

**La date de début d'utilisation des EMAG n'a pas été retrouvée. Elle est néanmoins antérieure à 2000 (d'après un témoignage recueilli auprès de l'industrie pétrolière).**

- **Réglementation sur les EMAG**

La « directive Biofuels » 2003/30/EC du 8 mai 2003, visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou d'autres carburants renouvelables dans les transports, fixe comme objectif un pourcentage minimal de biocarburants commercialisés dans les états membres de 2 % au plus tard le 31/12/2005 et de 5,75 % au plus tard le 31/12/2010.

Pour des raisons techniques, la directive n° 2009/30/CE du 23 avril 2009 définit une teneur limite maximale en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) dans les carburants diesel de 7 % vol. Elle précise que les États membres peuvent néanmoins autoriser la mise sur le marché de carburants diesel dont la teneur en EMAG est supérieure à 7 % vol. et doivent alors garantir que les informations pertinentes, relatives à la teneur en biocarburant (notamment en EMAG), sont fournies aux consommateurs.

Le Conseil européen de mars 2007 a défini deux objectifs d'ici à 2020, repris dans la directive 2009/28/CE du 23 avril 2009 :

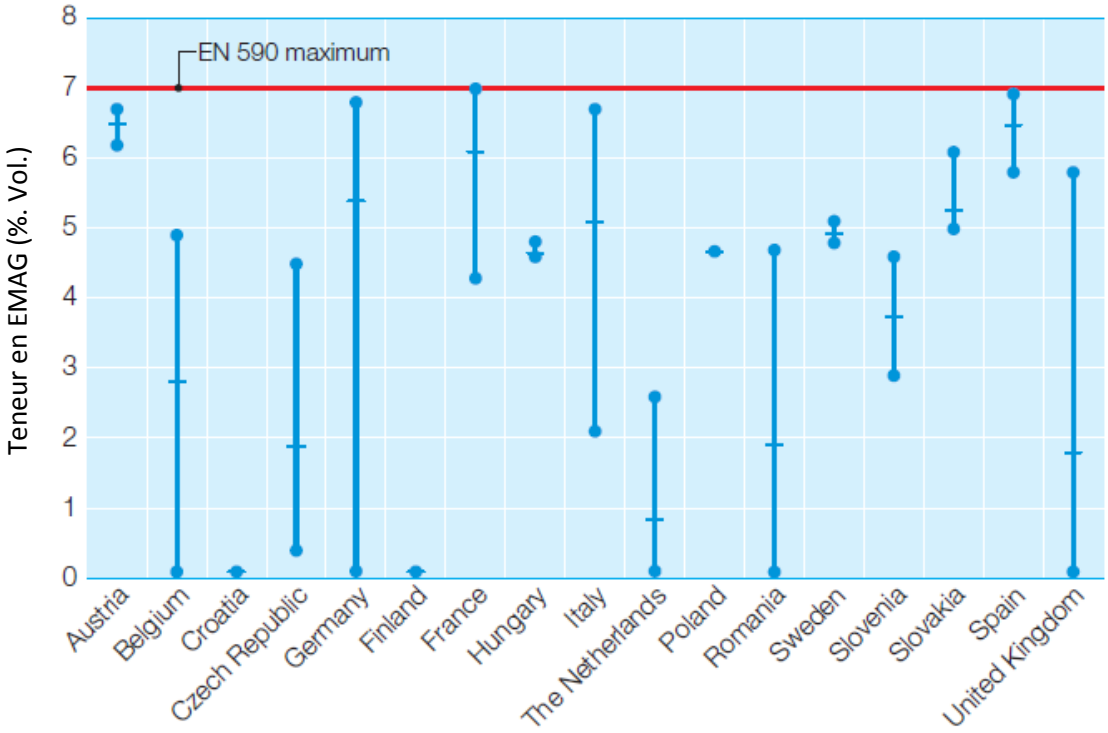
- un objectif de 20 % de la consommation totale d'énergie de l'UE produite à partir de sources renouvelables ;
- un objectif minimal de 10 % de biocarburants dans la consommation totale d'essence et de gazole destinés au transport.

## 2.2. TENEUR EN EMAG DANS LES CARBURANTS DIESEL EUROPÉENS

Afin d'en savoir plus sur les composés oxygénés réellement utilisés dans les différents pays européens, CONCAWE a mené une étude sur les essences et diesels de 17 pays pendant l'hiver 2010-2011.

Au total, 142 échantillons de diesel ont été collectés et analysés par un laboratoire unique.

La Figure 17 présente la teneur moyenne en esters méthyliques d'acide gras (EMAG) ainsi que les teneurs extrêmes mesurées dans chaque pays.




Ligne rouge (EN 590 maximum) = teneur maximale en EMAG autorisée par les spécifications européennes

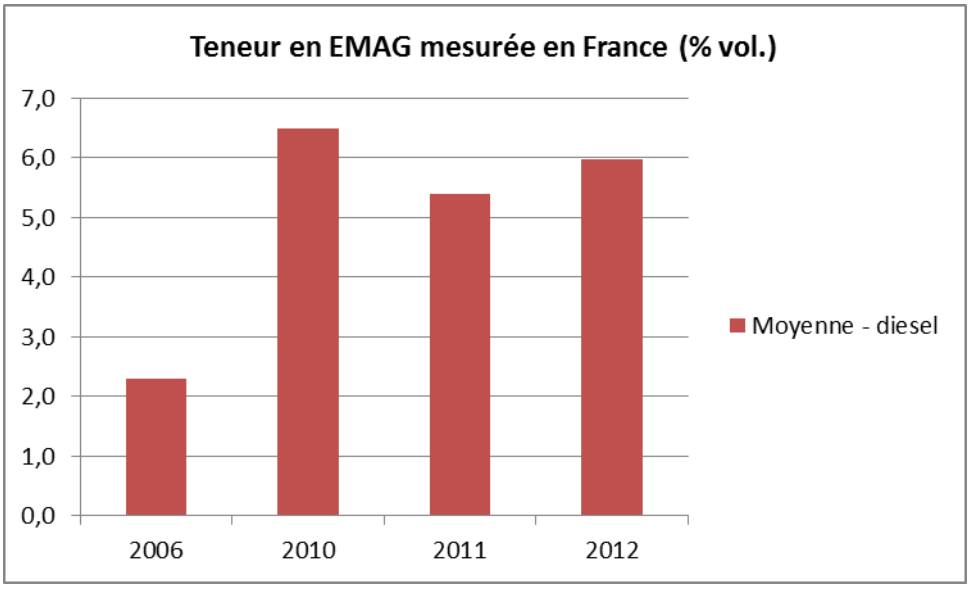
*Figure 17 : Teneurs en EMAG dans les diesels de 142 stations-services européennes (CONCAWE, 2012).*

Cette figure fait apparaitre des différences significatives d'un pays européen à l'autre. Par exemple, l'Autriche, l'Allemagne, la France, l'Italie, la Slovaquie et l'Espagne montrent des teneurs moyennes en EMAG supérieures à 5 % vol., avec parfois un étalement important des valeurs (écart important entre les extremums). A contrario, des teneurs en EMAG inférieures à 5 % vol. sont observées en Belgique, République Tchèque, aux Pays-Bas, en Roumanie, Slovénie et au Royaume Uni, avec également des variations importantes entre les extremums. Il n'a pas été trouvé d'EMAG dans les échantillons prélevés en Croatie et en Finlande.

Aucune donnée relative aux teneurs en EMAG dans les carburants diesel antérieure à 2010 n'a été retrouvée au niveau européen.

## 2.3. TENEUR EN EMAG DANS LES CARBURANTS DIESEL FRANÇAIS

En application de la directive 2003/17/CE (mise en place du Fuel Oil Monitoring System), la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie (DGE) contrôle la qualité des carburants de type diesel commercialisés en France. La Figure 18 présente les résultats de ce contrôle entre 2006 et 2012. Ce graphique a été établi sur la base de fichiers de résultats de 2006, 2010, 2011 et 2012 transmis par la DGE pour les besoins de cette étude.




| | | | 2006 | 2010 | 2011 | 2012 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Teneur en EMAG** | % vol | *nombre d'échantillons* | *115* | *74* | *420* | *408* |
| | | **Moyenne** | **2,3** | **6,5** | **5,4** | **6,0** |
| | | Médiane | 2,2 | nd | nd | 6,2 |
| | | Ecart-Type | 1,1 | 0,8 | 1,2 | 1,2 |
| | | Valeur Mini | 0 | 3,6 | 0,82 | 0,16 |
| | | Valeur Maxi | 6,8 | 7,6 | 9,1 | 9,5 |
| | | 1er Quartile | nd | nd | 4,7 | 5,6 |
| | | 3ème Quartile | nd | nd | 6,2 | 6,6 |

*Figure 18 : Résultats du contrôle de la qualité des diesels par la DGE en France entre 2006 et 2012.*

Ces résultats montrent une teneur moyenne en EMAG dans les diesels distribués en France d'environ 6 % vol. depuis 2010. Ce résultat est cohérent avec les résultats de l'enquête de CONCAWE (2012). La teneur en EMAG incorporés dans les diesels français a connu une nette augmentation entre 2006 et 2010, la moyenne étant passé de 2,3 à 6 % vol.

Aucune donnée relative aux teneurs en EMAG dans les carburants diesel antérieure à 2010 n'a été retrouvée au niveau européen.

# 3. Les composés NSO

Des composés contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène (composés NSO) sont naturellement présents dans le pétrole brut (pétrole avant raffinage) et sont susceptibles de persister après raffinage dans les produits pétroliers commercialisés.

## 3.1. DÉFINITION

Les pétroles bruts ou huiles (crude oils) contiennent naturellement des quantités significatives de constituants organiques qui ne sont pas exclusivement constitués d'hydrogène et de carbone. Ceux-ci correspondent majoritairement à des composés comportant des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène (dénommés en conséquence composés NSO) et, dans une moindre mesure, à des composés organométalliques et des sels inorganiques (TPHCWG – vol. 1, 1998).

Les composés NSO s'inscrivent majoritairement dans deux familles de composés constitutives des pétroles (Lannuzel, 2010 ; TPHCWG – vol.1, 1998) :

- la famille des hydrocarbures aromatiques, avec les composés hétérocycliques tels que la pyridine ($C_5H_5N$), le benzothiophène ($C_8H_6S$) ou le benzofurane ($C_8H_6O$) ;
- la famille des asphtaltènes et résines (fractions de distillation les plus lourdes lors du raffinage), avec des molécules polycycliques de haute masse moléculaire comprenant des atomes N, S et O et des atomes métalliques.

On dénombre potentiellement environ 14 000 composés NSO différents dans le pétrole brut, appartenant à des groupes hétéroatomiques différents (norme NF ISO 11504, juillet 2012).

Du fait de leur origine, leur évolution et leur « histoire » thermique propres, les pétroles bruts sont caractérisés par une composition spécifique et peuvent notamment présenter des profils et des teneurs en composés NSO très contrastées. La Figure 19 et le Tableau 21 permettent d'illustrer la variabilité des teneurs en azote, soufre et oxygène dans les bruts.

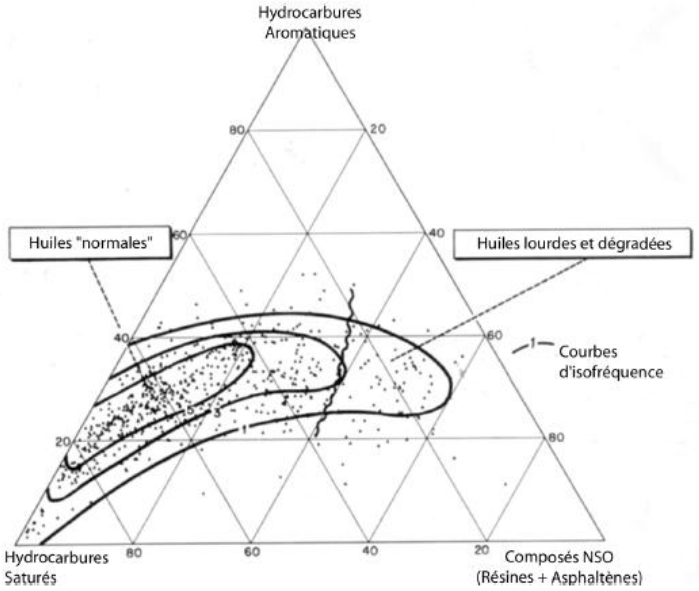



*Figure 19 : Diagramme ternaire montrant la composition de 636 huiles (en % massique) (Tissot et Welte, 1984 ; dans Lannuzel, 2010).*

| Brut | Origine | O (% masse) | N (% masse) | S (% masse) |
|---|---|---|---|---|
| Batiraman | Turquie | 0,53 | 0,49 | 7,04 |
| Boscan | Vénézuela | 0,79 | 0,74 | 5,46 |
| Lacq sup. | France | 0,57 | 0,42 | 4,94 |
| Chauvin Source | Canada | 0,48 | 0,66 | 2,80 |
| Bellshill Lake | Canada | 0,34 | <0,3 | 1,97 |
| Emeraude | Congo | 1,1 | 0,65 | 0,57 |
| Anguille | Gabon | 0,92 | 0,26 | 0,82 |
| Duri | Sumatra | 0,65 | 0,47 | <0,1 |
| Pematang | Sumatra | 0,51 | 0,26 | <0,1 |
| Edjeleh | Algérie | 0,73 | 0,34 | <0,1 |
| Hassi Messaoud | Algérie | 1,93 | 0,38 | <0,1 |

*Tableau 21 : Caractéristiques de plusieurs pétroles bruts (Wauquier, 1994).*

Les informations relatives à la présence (fréquence, teneur) des composés NSO dans les pétroles bruts et les produits pétroliers sont rares. En particulier, peu de données spécifiques aux 11 composés NSO de la liste initiale (cf. section « 2. Périmètre de l'étude ») ont été retrouvées. De ce fait, afin d'appréhender au mieux la possibilité de présence de ces composés malgré le manque de données, cette section s'intéresse plus largement à chaque famille :

- composés azotés ;
- composés soufrés ;
- composés oxygénés.

## 3.2. COMPOSÉS AZOTÉS

### *a) Dans les pétroles bruts*

La teneur en azote du pétrole brut est en moyenne de 0,3 % (Monot et Warzywoda, 2005).

On trouve l'azote dans les pétroles bruts sous forme d'amines, d'amides, de carbazoles, de pyridines (Wauquier, 1994). Les carbazoles (dans lesquels un cycle azoté pentagonal est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques) représentent 70 à 75 % des produits azotés dans les pétroles bruts (Monot et Warzywoda, 2005).

### *b) Dans les produits pétroliers de type carburants*

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de seuil réglementaire sur la teneur en azote des carburants d'origine pétrolière. Il est cependant important d'abaisser la teneur en azote des produits pétroliers car c'est un poison des catalyseurs employés dans certains procédés de raffinage (craquage catalytique et hydrotraitement notamment) et il peut induire des problèmes de stabilité des carburants lors du stockage (couleur brune, apparition de gommes, etc.) (Wauquier, 1994 ; Monot et Warzywoda, 2005).

A la suite de certains procédés de raffinage (craquage catalytique par exemple), une fraction notable de l'azote pourra cependant se retrouver dans les coupes légères et en détériorer la qualité (Wauquier, 1994).

Le groupe de travail sur les TPH (TPHCWG – vol.2, 1998) fournit des données de composition en composés azotés dans le carburant diesel (cf. Tableau 22). Ce tableau montre que les composés azotés quantifiés dans les 5 échantillons de diesel testés sont majoritairement des carbazoles, ainsi qu'une pyridine.

| Produit | Substance | Nombre de points | Pourcentage massique moyen (%) | Pourcentage massique minimum (%) | Pourcentage massique maximum (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| diesel (#2) fuel oil | 1-Methylcarbazole | 5 | 1.5E-02 | 1.3E-02 | 1.7E-02 |
| | 2-Methylcarbazole | | 1.6E-03 | 9.0E-04 | 2.1E-03 |
| | 3-Methylcarbazole | | 4.8E-04 | 2.0E-04 | 8.0E-04 |
| | 4-Methylcarbazole | | 3.8E-04 | 1.0E-04 | 6.0E-04 |
| | 1,2-Dimethylcarbazole | | 7.6E-04 | 3.0E-04 | 1.0E-03 |
| | 1,3-Dimethylcarbazole | | 5.8E-04 | 2.0E-04 | 8.0E-04 |
| | 1,4-Dimethylcarbazole | | 3.4E-04 | 1.0E-04 | 6.0E-04 |
| | 2-Phenylindole | | 3.8E-04 | 2.0E-04 | 5.0E-04 |
| | 6-Phenylquinoline | | 7.0E-04 | 4.0E-04 | 1.1E-03 |
| | Benzo[def]carbazole | | 3.0E-04 | 1.0E-04 | 5.0E-04 |
| | 9-Phenylcarbazole | | 3.6E-04 | 1.0E-04 | 6.0E-04 |

diesel (#2) : C8 à C21, distillat moyen, température d'ébulition entre 200 et 325°C

*Tableau 22 : Teneur en composés azotés (hors additifs) dans le diesel (TPHCWG – vol.2, 1998).*

Il s'agit de la seule source d'information retrouvée dans le cadre de la présente étude traitant de l'occurrence des composés azotés dans les produits pétroliers.

## 3.3. COMPOSÉS SOUFRÉS

### *a) Dans les pétroles bruts*

Le soufre est l'hétéro-élément le plus abondant dans les pétroles bruts. Sa teneur peut varier de 0,1 % à plus de 8 % massique dans certains résidus de distillation sous vide de bruts lourds (Wang et Stout, 2007 ; Wauquier, 1994). Il est présent dans les pétroles bruts sous forme de soufre élémentaire, de sulfure d'hydrogène ($H_2S$), d'oxysulfure de carbone (COS) et sous forme organique. En termes de proportion, les composés organiques représentent la majeure partie du soufre dans les pétroles bruts, le soufre élémentaire et le sulfure d'hydrogène ($H_2S$) étant en général très minoritaires (Monot et Warzywoda, 2005 ; Wang et Stout, 2007).

Les principales formes organiques du soufre dans les pétroles bruts sont les suivantes (Wauquier, 1994 ; Lannuzel, 2010) : sulfures, disulfures, thiols et composés thiocycliques (thiophènes et leurs dérivés). Comparativement aux thiols, sulfures et disulfures, les composés thiocycliques constituent la famille de composés soufrés la plus abondante dans les bruts (Monot et Warzywoda, 2005 ; Wang et Stout, 2007).

Les connaissances accumulées sur les composés thiocycliques dans les pétroles bruts révèlent une grande diversité de ces composés.

### *b) Dans les produits pétroliers de type carburants*

- **Données générales**

Wang et Stout (2007) décrivent la répartition des composés soufrés dans les produits issus de la distillation du pétrole de la manière suivante :

- après distillation, les thiols, sulfures et thiophènes sont concentrés dans les produits du type essence (Strumpf *et al*., 1998, dans Wang et Stout, 2007), alors que les benzothiophènes (BTs), le dibenzothiophène (DBT) et les dibenzothiophènes alkylés (DBTs) sont concentrés dans les fractions de distillation moyennes. Ils peuvent alors représenter jusqu'à 70 % du soufre présent dans les diesels ;
- dans les carburants d'aviation, les composés soufrés sont principalement des thiols, sulfures et disulfures, alors que les thiophènes et leurs dérivés sont des constituants minoritaires (Link *et al*., 2003, dans Wang et Stout, 2007).

La présence de soufre dans les carburants est à l'origine de divers problèmes, en particulier (Wauquier, 1994 ; Monot et Warzywoda, 2005 ; Wang et Stout, 2007) :

- la combustion des composés soufrés génère des émissions de $SO_X$, à l'origine notamment des phénomènes de pluies acides ;
- c'est un poison pour certains catalyseurs utilisés dans les procédés de raffinage ou dans les pots d'échappement ;
- il corrode les équipements ;
- il produit des odeurs désagréables ;
- il est à l'origine d'une instabilité des produits au stockage ;
- sa présence dans le gazole jouerait un rôle indirect sur les émissions de particules par les moteurs Diesel.

Au regard des problèmes résultant de la présence de soufre dans les produits pétroliers (émissions atmosphériques, corrosion, etc.), la réglementation européenne définit des teneurs maximales en soufre dans les carburants (essences et diesels) commercialisés au sein de l'Union Européenne. Les teneurs maximales ont été abaissées au fil des années par plusieurs textes successifs (cf. Tableau 23)[43].

[43] Sources :
- directive 98/70/CE du 13 octobre 1998
- directive 2009/30/CE du 23 avril 2009
- directive 2003/17/EC du 3 mars 2003
- directive 93/12/CEE du 23 mars 1993
- directive 2003/17/EC du 3 mars 2003
- Monot et Warzywoda (2005)

| Année | 1994 | 1996 | 2000 | 2005 | 2009 |
|---|---|---|---|---|---|
| Essence | 1000 | 500 | 150 | 50 | 10 |
| Gazole | 2000 | 500 | 350 | 50 | 10 |

*Tableau 23 : Évolution des teneurs maximales en soufre dans les essences et diesels commercialisés au sein de l'UE (mg/kg).*

Afin de répondre à la réglementation et réduire les nuisances associées au soufre, le pétrole fait l'objet de traitements spécifiques lors du raffinage afin d'éliminer les composés soufrés.

Des procédés physicochimiques conventionnels tels que l'hydrodésulfuration (HDS) sont efficaces pour traiter les pétroles et produits pétroliers et réduire leur teneur en soufre. L'HDS est un procédé catalytique qui utilise de l'hydrogène gazeux pour réduire le soufre présent dans les fractions pétrolières traitées en sulfure d'hydrogène, lequel se sépare alors rapidement du produit pétrolier.

L'HDS modifie le profil de composés soufrés présents dans les produits pétroliers. Les espèces sulfurées les plus réactives et les plus faciles à éliminer sont les thiols, sulfures et disulfures ; les DBTs alkyl-substitués, et dans une moindre mesure les BTs alkyl-substitués, réagissent moins bien (Wang et Stout, 2007).

- **Données américaines**

Le groupe de travail sur les TPH (TPHCWG – vol.2, 1998) fournit des données relatives à la composition en composés soufrés dans le carburant diesel (cf. Tableau 24).

| Produit | Substance | Nombre de points | Pourcentage massique moyen (%) | Pourcentage massique minimum (%) | Pourcentage massique maximum (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| diesel (#2) fuel oil | Dibenzothiophène | 5 | 1.50E-02 | 1.30E-02 | 1.70E-02 |
| | 1,6-Diméthyl- dibenzothiophène | | 6.7E-03 | 2.5E-03 | 1.3E-02 |
| | 2,6-Diméthyl-dibenzothiophène + 2-Ethyl-dibenzothiophène | | 2.0E-02 | 1.3E-02 | 3.2E-02 |
| | 2-Ethyl-dibenzothiophène | | 1.7E-02 | 1.3E-03 | 3.2E-02 |

diesel (#2) : C8 à C21, distillat moyen, point d'ébulition entre 200 et 325°C

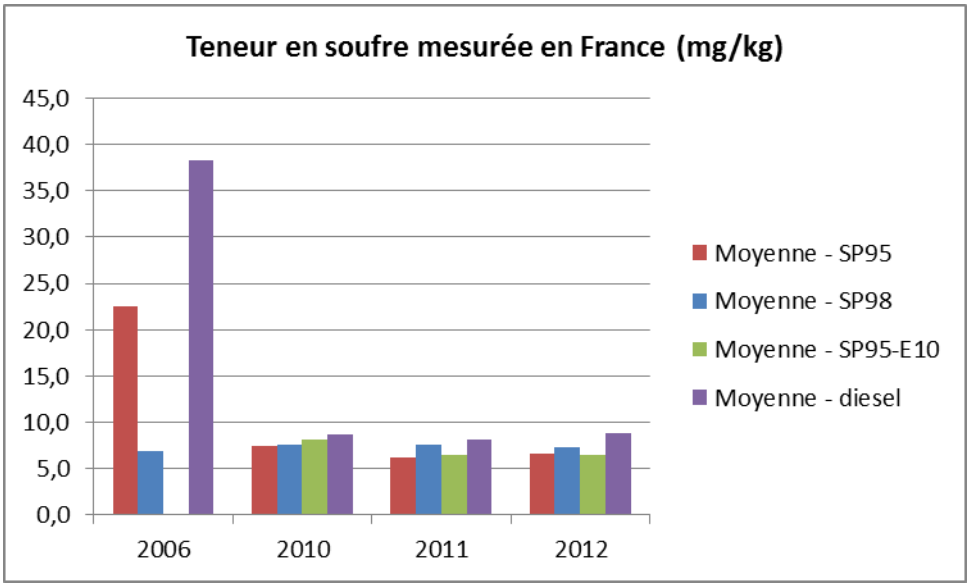
*Tableau 24 : Teneur en composés soufrés dans les produits pétroliers (TPHCWG – vol.2, 1998).*

Ce tableau révèle la qualitification du dibenzothiophène ainsi que de quelques dérivés alkylés dans les cinq échantillons de diesel analysés. Au regard de la liste initiale de composés constitutive du périmètre de cette étude, de dibenzothiophène est quantifié à une teneur moyenne de 150 mg/kg ; le benzothiophène n'étant en revanche par quantifié.

- **Données relatives aux produits commercialisés en France**

Au niveau français, la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie (DGE) contrôle la qualité des carburants de type diesel en application de la directive 2003/17/CE (mise en place du Fuel Oil Monitoring System).

La Figure 20 présente les résultats du contrôle de la teneur en soufre des carburants entre 2006 et 2012. Ce graphique a été établi sur la base de fichiers de résultats transmis par la DGE pour les besoins de cette étude.




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009

*Figure 20 : Résultats du contrôle de la qualité des carburants par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en soufre).*

Aucune donnée antérieure à 2006 n'a été retrouvée dans le cadre de la présente étude.

## 3.4. COMPOSÉS OXYGÉNÉS

### *a) Dans les pétroles bruts*

Les pétroles bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre (cf. Tableau 21). L'oxygène est présent dans les pétroles bruts sous la forme de phénols, de furanes et benzofuranes, d'acides carboxyliques et d'esters. Selon Lannuzel (2010), les acides carboxyliques constituent la forme la plus fréquente de l'oxygène dans les pétroles.

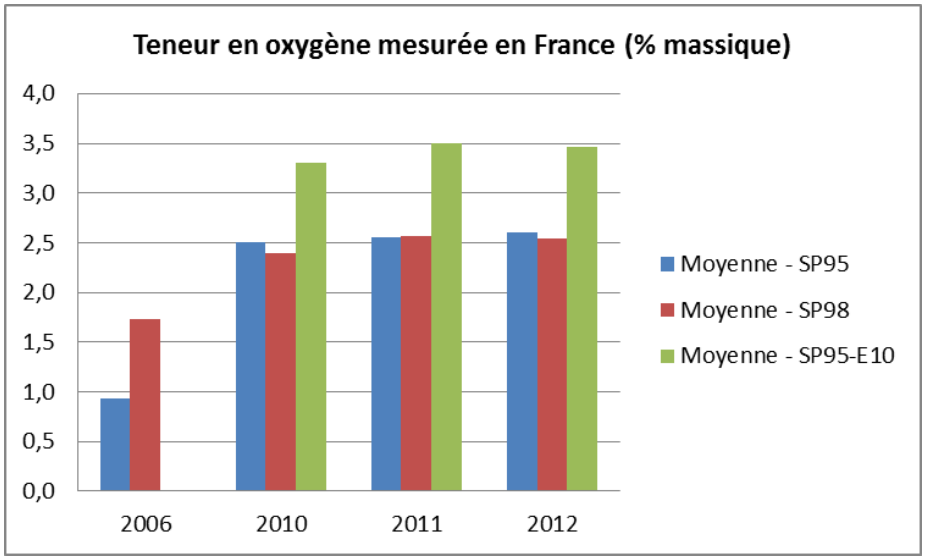
Wauquier (1994) indique que les acides naphténiques (dans lesquels le groupe carboxyle est accolé à un cycle saturé) sont abondants dans certains pétroles bruts. Leur teneur varie, d'un brut à l'autre, d'un niveau inférieur à la limite de détection à 3% (Lochte et Litman, 1955 ; dans Clemente et Fedorak, 2005).

### *b) Dans les produits pétroliers de type carburants*

Aucune donnée relative aux teneurs en composés oxygénés (phénols, furanes et benzofuranes, acides carboxyliques, esters) dans les carburants, que ce soit essence ou diesel, n'a pu être collectée dans le cadre de la présente étude.

Les directives européennes relatives à la qualité des carburants[44] définissent une teneur maximale en oxygène dans les essences commercialisées dans l'Union Européenne de 2,7 % massique jusqu'en 2013, puis de 3,7 % massique ultérieurement.

La Figure 21présente les résultats du contrôle de la teneur en oxygène des carburants par la Direction Générale de l'Energie (DGE) en France entre 2006 et 2012. Ce graphique a été établi sur la base de fichiers de résultats transmis par la DGE pour les besoins de cette étude. Ce graphique révèle une augmentation de la teneur en oxygène dans les essences entre 2006 et 2010, qui pourrait être en relation avec l'élévation des seuils réglementaires sur les additifs oxygénés (directive 2009/30/CE).




Remarque : le supercarburant 95-E10 (SP95-E10) a été distribué dans les stations-service à partir 1er avril 2009

*Figure 21 : Résultats du contrôle de la qualité des carburants par la DGE en France entre 2006 et 2012 (teneur en oxygène).*

Aucune donnée antérieure à 2006 n'a été retrouvée dans le cadre de la présente étude.

## 3.5. CONCLUSION SUR LES COMPOSÉS NSO

Les composés NSO sont présents naturellement dans les pétroles bruts et de manière résiduaire dans les produits pétroliers. Sont disponibles des informations sur :

- les teneurs en N, S et O dans les pétroles bruts ;

[44] Directive 98/70/CE du 13 octobre 1998, modifiée par les directives 2003/17/CE du 3 mars 2003 et 2009/30/CE du 23 avril 2009

- les teneurs en S et O dans les carburants.

En revanche, les informations collectées relatives à l'identification et la teneur des multiples molécules azotées, soufrées et oxygénés présentes dans les bruts et les carburants sont très parcellaires.

Ce manque d'information s'explique par la diversité des composés NSO présents dans les pétroles bruts, ainsi que par les mélanges et les procédés de traitement que subissent ces produits dans les raffineries.

En effet, selon la norme NF ISO 11504 de juillet 2012, de l'ordre de 14 000 composés NSO appartenant à des groupes hétéro-atomiques différents seraient dénombrées dans les pétroles bruts. De plus, chaque brut présente une composition propre en fonction de son origine, son évolution et son histoire thermique.

Ces bruts, caractérisé chacun par un spectre de composés NSO propre, sont ensuite mélangés dans les raffineries dans des proportions variables. Ils sont transformés selon divers procédés de raffinage affectant de manière spécifique les teneurs de chaque composé NSO. L'objectif de ces mélanges et procédés de raffinage est d'obtenir des produits commercialisables (diesel, essences, etc.) répondant à la demande du marché, à un instant t. Ainsi, la composition des produits pétroliers commercialisés répondra toujours aux spécifications réglementaires européennes (teneur en O, teneur en S), qui constituent un cadre minimal, mais la nature des composés NSO et leurs teneurs seront très variables d'une compagnie pétrolière à l'autre, d'une raffinerie à l'autre, et pour une même raffinerie dans le temps, en fonction des bruts utilisés, de leur mélange et des procédés de raffinage mis en œuvre pour répondre aux besoins du marché.

**Bibliographie :**

**Association Française de Normalisation - AFNOR** (2011) - NF ISO 11504 : Qualité du sol, Évaluation de l'impact du sol contaminé avec des hydrocarbures pétroliers.

**Clemente J.S., Fedorak P.M.** (2005) - A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids, Chemosphere, vol. 60, pp.585–600.

**CONCAWE** (2012) - Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE Report Number 4/12.

**CONCAWE** (2012) - CONCAWE's market fuel survey: assessing progress in biofuel blending, Evaluating oxygenate concentrations in service station fuels. CONCAWE Review, Volume 21, Number 1, pp.17-18.

**CONCAWE** (2013) - Fifty years of fuel quality and vehicle emissions. CONCAWE Review, Volume 22, Number 1.

Fichiers de résultats du contrôle de la qualité des carburants de 2006, 2010, 2011 et 2012 par la Direction Générale de l'Energie et du Climat - Direction de l'Energie (DGE) les 14 et 15/10/2013.

**Hester Ronald E., Harrison Roy M.** (2008) - Environmental forensics, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 26, Royal Society of Chemistry Publishing.

**Lannuzel F.** (2010) - Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements, thèse INPL, version 1 du 14/04/2010, thèse soutenue le 05/07/2007.

**Monot F., Warzywoda M.** (2005) - Désulfuration microbiologique des produits pétroliers pp.737-755 chap 14.

Site internet du MEDDE : http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-EMAG-esters-methyliques-d.htmlTPHCWG – Volume 1 (1998) - Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.

**TPHCWG** - Volume 2 (1998) - Composition of Petroleum Mixtures, Thomas L. Potter, Kathleen E. Simmons, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts.

**Wang Zhendi, Stout Scott A.** (2007) - Oil spill environmental forensics, fingerprinting and source identification, Academic Press.

**Wauquier J.P.** (1994) - Le raffinage du pétrole 1 : pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2013) - Evaluation Of Empirical Data To Support Soil Vapor Intrusion Screening Criteria For Petroleum Hydrocarbon Compounds, EPA 510-R-13-001, Office of Underground Storage Tanks, Washington, DC 20460.

# Annexe 4 :

# Données sur le comportement des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

# 1. Additifs oxygénés de type éthers

Conformément au périmètre défini (cf. section 2), les éthers considérés dans ce paragraphe sont les suivants : MTBE, ETBE, TAME et DIPE.

### *a) Sorption*

D'après les valeurs du coefficient de partage eau/carbone organique (cf. Annexe 6), l'affinité des composés de type éther par rapport à la matrice solide peut être classée comme suit : MTBE < DIPE < ETBE (en considérant log Koc=1,57) < TAME.

**Les caractéristiques de sorption du TAME sont similaires à celle du benzène (pour lequel log$K_{oc}$ est compris entre 1,5 et 2,1). Les autres composés (MTBE, ETBE et DIPE) s'adsorbent donc moins sur la matrice solide que le benzène et sont donc par conséquent plus mobiles dans la phase aqueuse.**

À titre indicatif, dans un aquifère sableux (avec une fraction de carbone organique de 0,1 %), seulement 8 % de la masse totale de MTBE sera adsorbée, contre 72% pour l'éthylbenzène (Squillace *et al.* 1997).

Les effets de cette différence de sorption entre substances sont montrés schématiquement sur la Figure 22 où est comparé l'équilibre entre phases (air, eau, sol) pour le benzène et le MTBE, dans les mêmes conditions de sol (fraction de carbone organique=0,005, porosité=0,38, densité =1,7 kg/L) et en fonction du degré de saturation en eau. **Comparativement au MTBE, le benzène montre une plus forte affinité pour la matrice solide puisque la plus grande partie de la masse du benzène reste adsorbée, même pour une saturation proche de 100 %. L'affinité du MTBE pour la phase « eau » est plus importante puisque la part de la masse totale de MTBE dans cette phase augmente avec la saturation.** Pour une saturation de 16%, la plus grande part de la masse de MTBE est présente en phase dissoute. Etant donné que l'affinité des autres éthers (ETBE, TAME et DIPE) par rapport à la matrice solide est comprise entre celle du MTBE et celle du benzène, leur comportement est intermédiaire entre ces deux pôles.

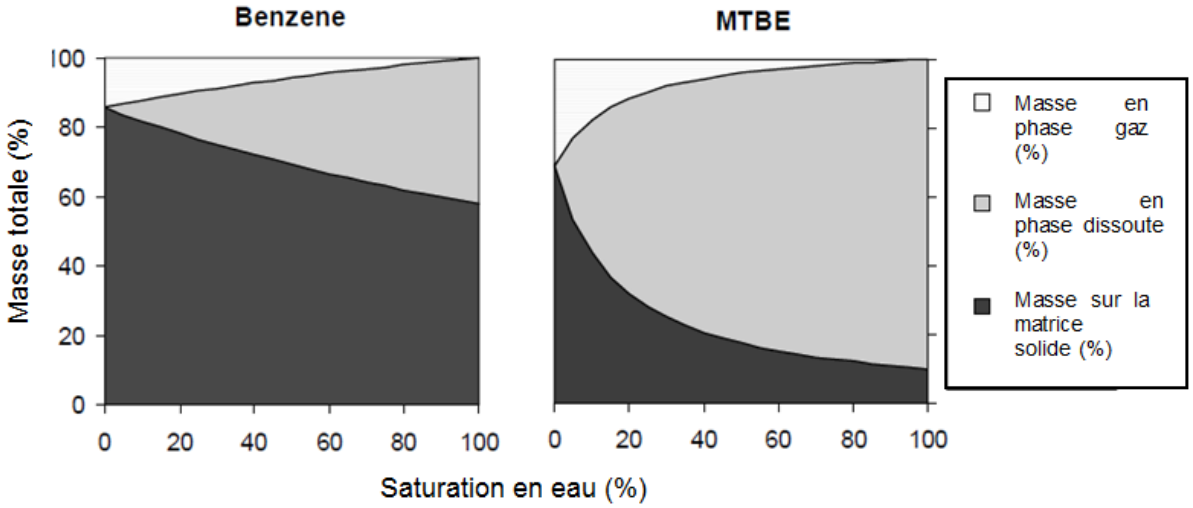



*Figure 22 : Comparaison de la distribution entre les différentes phases (eau, air, sol) pour le benzène et le MTBE (API, 2000).*

### *b) Dégradation*

- **Dégradation abiotique**

Les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$ libres) réagissent rapidement dans l'atmosphère avec les différents éthers. Cette transformation représente donc un phénomène important de diminution des quantités dans l'environnement. Les temps de demi-vie estimés de cette réaction dans l'air sont donnés dans le Tableau 25.

| Subtance | Temps de demi-vie (jours) | Référence bibliographique |
|---|---|---|
| MTBE | 3,9 | Smith et al., 1991 |
| ETBE | 2 | Kwok, 1994 |
| TAME | 3 | Wallington et al., 1993 |
| DIPE | 0,9 | Atkinson, 1994 |

*Tableau 25 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des éthers par les radicaux hydroxyles.*

Ces composés ne sont en revanche pas dégradés directement à la lumière du jour par photolyse.

- **Dégradation biotique**

Comparativement aux BTEX, peu de travaux ont été conduits sur la biodégradation du MTBE. Les premières recherches sur la dégradation du MTBE indiquaient que le MTBE devait être considéré comme récalcitrant à la biodégradation (comme par exemple Fujiwara et al, 1984). Dans les années quatre-vingt-dix, des études de terrain ont montré que le MTBE est biodégradé dans des aquifères peu profonds mais avec une vitesse bien plus faible que les BTEX (Borden et al., 1997). La difficulté à dégrader le MTBE provient de la

résistance à l'action des micro-organismes du carbone tertiaire ou quaternaire et de la liaison éther stable et non réactive (Mormile et al., 1994).

**En conditions aérobies,** il a été montré que les micro-organismes sont capables d'utiliser le MTBE, ETBE, DIPE et TAME comme unique source de carbone et d'énergie (Debor & Bastiaens, 2007; Müller et al, 2008; Shah et al, 2009). **La biodégradation pour le MTBE et TAME a été mise en évidence sur de nombreux sites (Tableau 26).**

**La biodégradation anaérobie du MTBE en $CO_2$ a été prouvée** en micro-cultures avec des sédiments en conditions réductrices en utilisant les sulfates, le fer, le manganèse et les nitrates comme accepteurs d'électrons (Bradley et al, 2001). En outre, la biodégradation du MTBE en TBA en conditions méthanogènes a été documentée (Bradley et al, 2001). **La biodégradation de l'ETBE en conditions anaérobies a été montrée** en micro-cultures par Yeh et Novak (1994) et celle du TAME, en conditions méthanogènes dans des sédiments, a été montrée par Somsamak et al, 2005. Le Tableau 26 donne un aperçu des sites où la biodégradation du MTBE, TAME et ETBE a été démontrée. Aucune donnée n'est disponible sur la biodégradation anaérobie du DIPE.

| Conditions redox | MTBE | TAME | ETBE |
|---|---|---|---|
| Aérobies | 35 | 4 | nd |
| Nitrates réductrices | 10 | nd | nd |
| Fer réductrices | 5 | nd | nd |
| Manganèse réductrices | 3 | nd | nd |
| Sulfates réductrices | 4 | nd | nd |
| Méthanogènes | 21 | 1 | nd |
| Anaérobies* | 19 | 1 | 1 |

nd : pas de données
* conditions anaérobies non spécifiques (non inclus dans les autres valeurs du tableau)

*Tableau 26 : Nombre de cas où la biodégradation a été observée en micro-cultures et sur site (Concawe, 2012).*

La voie de biodégradation du MTBE a été analysée en conditions aérobies, avec diverses cultures bactériennes. Une distinction est faite entre une voie supérieure de transformation du MTBE en acide 2-hydroxy-isobutyrique (HIBA) (cf. Figure 23) et une voie inférieure de transformation du HIBA en $CO_2$. Le MTBE est biodégradé en HIBA avec production de TBA et de formaldéhyde.

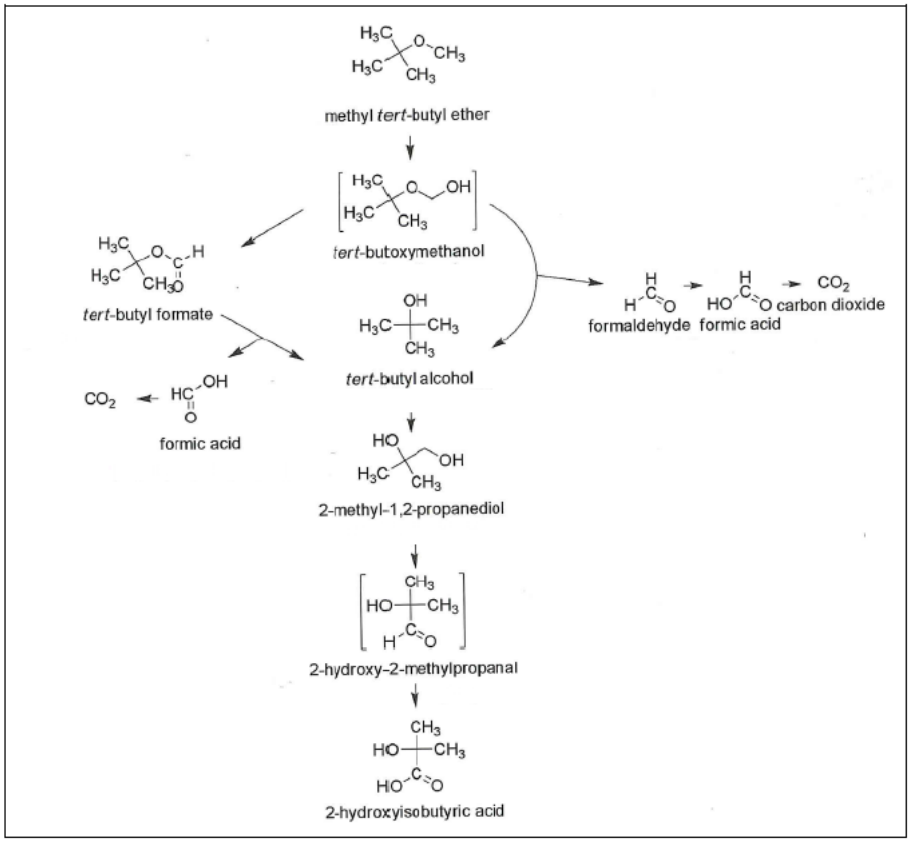
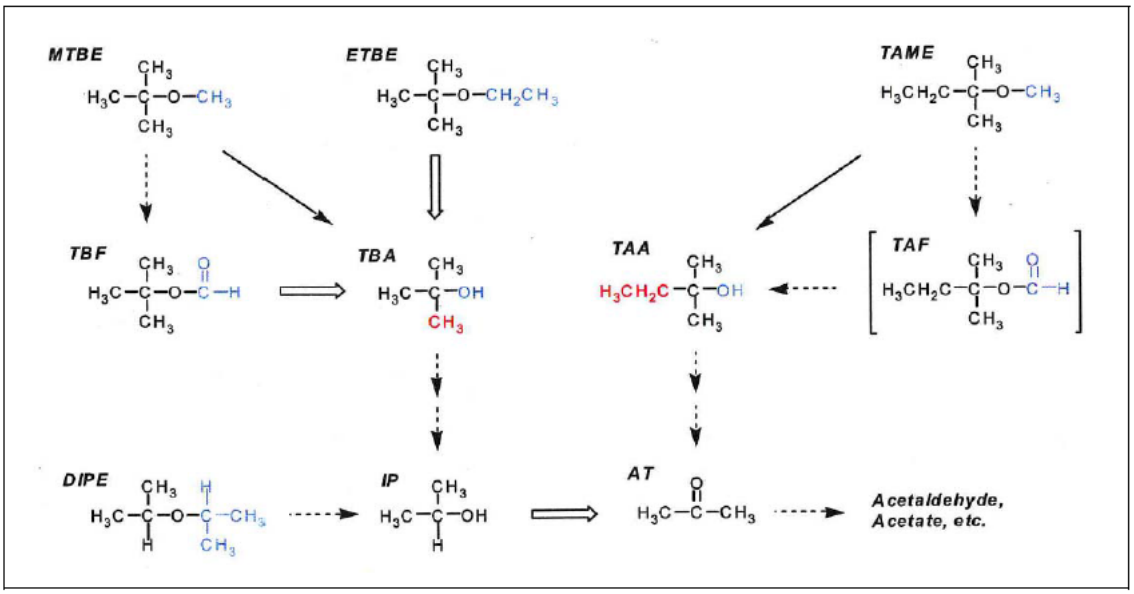



*Figure 23 : Voie de dégradation aérobie du MTBE/TBA en HIBA (Debor & Bastiaens, 2007).*

Church *et al.* (2000) ont examiné les voies de biodégradation du MTBE, ETBE, TAME et DIPE avec les bactéries souche PM1 (cf. Figure 24). Les recherches ont conclu à la similitude des taux de biodégradation pour le TAME, ETBE, DIPE, TBA, TAA et le MTBE et à la formation de métabolites communs.




Flèches blanches: transformations observées directement. Flèches noires: transformations observées mais avec via potentiellement des étapes intermédiaires. Flèches en pointillé: étapes hypothétiques

*Figure 24 : Voie proposée pour la biodégradation des composés oxygénés par la souche PM1 (Church* et al*, 2000).*

Bien que la dégradation du MTBE ne commence pas tant que celle des hydrocarbures n'est pas terminée, certaines études ont mis en évidence la biodégradation de cet additif par co-métabolisme. En effet, certaines bactéries qui ont grandi en utilisant certains alcanes (l'isopentane, le n-pentane, l'hexane, le 3-méthylpentane et le cyclohexane) comme substrats, sont capables par la suite de dégrader le MTBE (Schirmer et al, 2003).

**En général, la biodégradation des éthers en conditions anaérobies semble se produire à des taux beaucoup plus faibles que ceux observés en conditions aérobies (Somsamak, et al, 2005; Shah et al, 2009).**

### *c) Solubilisation*

La solubilisation des substances de type éther à partir d'une phase non miscible flottante (Light Non Aqueous Phase Liquid - LNAPL) est la principale source d'émission de ces composés en phase dissoute dans les eaux souterraines. Le partage entre la phase non miscible et la phase dissoute dépend du flux des eaux souterraines et des propriétés des substances (solubilité, solubilité effective, âge).

Dans les eaux souterraines, le MTBE forme généralement des panaches plus longs que les panaches de BTEX. A titre indicatif, Stupp et al. ont évalué la longueur moyenne et maximale de différents panaches de pollution en différents composés organiques (Stupp *et al.*, 2007), sur la base de références bibliographiques.

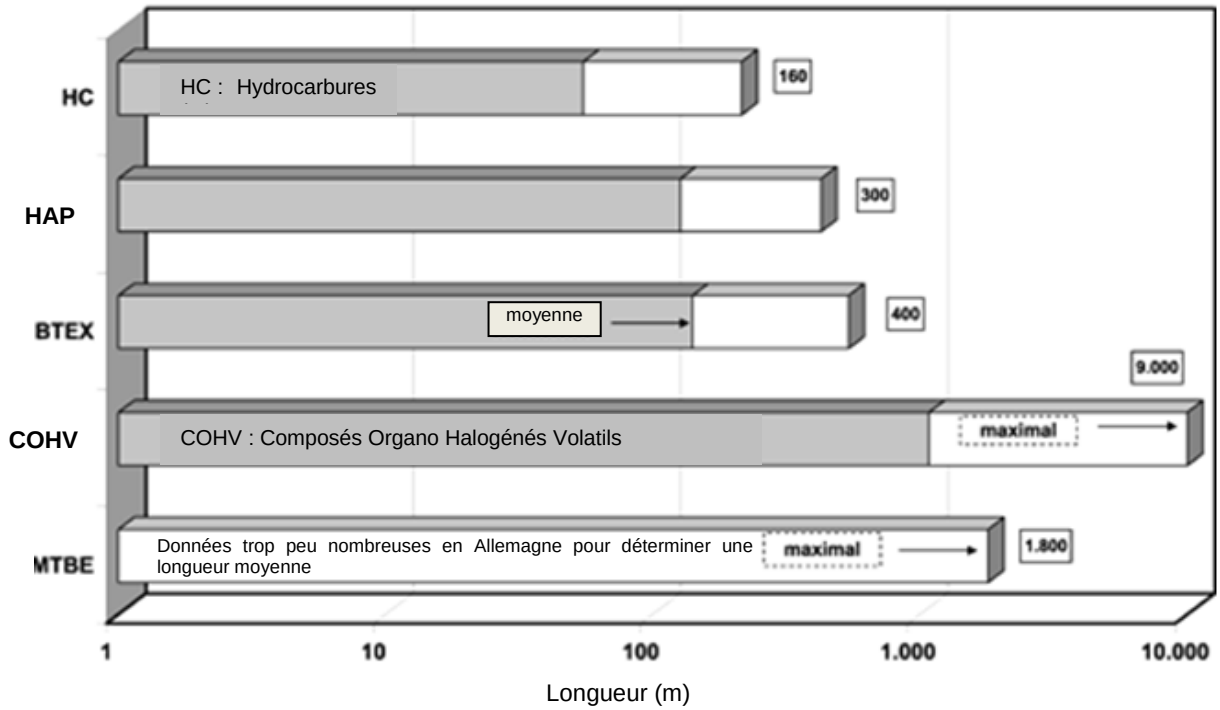



*Figure 25 : Longueur (moyenne et maximale) des panaches de pollution des principaux coomposés organiques (Stupp* et al*, 2007).*

**La solubilité des éthers diminue selon cet ordre : MTBE > TAME > ETBE > DIPE.**

La solubilité élevée des éthers explique que ces composés sont libérés rapidement à partir d'une source de LNAPL et peuvent former de plus grands panaches, avec une concentration plus élevée que les autres composants de l'essence (par exemple, les BTEX).

### *d) Volatilisation*

Les constantes de Henry du MTBE, de l'ETBE, du DIPE et du TAME couvrent une plage de valeurs relativement homogènes (de 53 à 272 $Pa.m^3/mol$). Tous ces éthers passent moins facilement de la phase aqueuse à la phase gazeuse que le benzène (pour lequel la constante de Henry est d'environ 550 $Pa.m^3/mol$). **L'influence de la volatilisation sur le transport des éthers dans le sous-sol est donc généralement faible.**

La constante d'Henry varie dans l'ordre suivant: MTBE < TAME ≤ ETBE < DIPE.

### *e) Vaporisation*

Les éthers sont des composés organiques volatils (points d'ébullition <250°C et valeurs de pression de vapeur allant de 10 100 Pa pour le TAME jusqu'à 60 500 Pa (à 10°C) pour le MTBE).

Les pressions de vapeur de MTBE, ETBE et de DIPE sont plus élevées que la pression de vapeur du benzène (environ 13 000 Pa). **Ces composés passent donc généralement**

**facilement en phase vapeur à partir d'une phase organique (comme l'essence par exemple).**

Les pressions de vapeur suivent l'ordre suivant : MTBE > DIPE > ETBE > TAME.

# 2. Additifs oxygénés de type alcools

## a) *Sorption*

L'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) du méthanol, de l'éthanol, du butanol et du TBA dans le sol est très faible au regard de leur faible valeur de Koc ; celle du TAA étant un peu plus élevée. Leur mobilité dans les eaux souterraines est donc considérée très grande.

## b) *Dégradation*

- **Dégradation abiotique**

Dans l'atmosphère, les alcools sont dégradés par réaction avec des radicaux hydroxyles. Les temps de demi-vie estimés de cette réaction dans l'air sont donnés dans le Tableau 27.

| Subtance | Temps de demi-vie (jours) | Référence bibliographique |
|---|---|---|
| Méthanol | 17 | Kwok, 1994 |
| Ethanol | 1,5 | USEPA, 2010 |
| Butanol | 1,9 | Atkinson, 1989 |
| TBA | 14 | Atkinson, 1990 |
| TAA | 3,3 | Meylan et al., 1993 |

*Tableau 27 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des alcools par les radicaux hydroxyles.*

- **Dégradation biotique**

*méthanol*

La biodégradation du méthanol dans les sols est considérée comme rapide. Les temps de demi-vie obtenus dans des sols du Texas et du Mississippi sont de l'ordre de 1 et un peu plus de 3 jours respectivement (Loehr, 1989). D'après différents tests réalisés sur des échantillons d'eaux usées et de boues activées, la biodégradation du méthanol dans l'eau est également considérée comme rapide (Dore *et al*., 1975 ; Gellman *et al*., 1955 ; Gerhold *et al.,* 1966 ; Lamb *et al*., 1952 ; McKinney *et al*., 1955 ; Wagner *et al*., 1974 ; NITE, 2011 ; Takemoto *et al.*, 1981 ; Ditommaso *et al*., 1973 ; Scheunert *et al*., 1987 ; Oremland *et al.*, 1982 ; Novak *et al*., 1985 ; Goldsmith, 1985).

*éthanol*

L'éthanol se dégrade facilement sous conditions aérobies et anaérobies, avec une vitesse plus importante que les hydrocarbures pétroliers et les autres oxygénants, quel que soit l'accepteur d'électrons. Seules des concentrations supérieures à 100 $g.L^{-1}$ ne seront pas biodégradées car de telles concentrations sont toxiques pour la microflore.

La plupart des bactéries aérobiques peuvent minéraliser l'éthanol en $CO_2$ et $H_20$ selon le cycle de Krebs: l'éthanol est d'abord oxydé en acétaldéhyde par une enzyme déhydrogénase. L'acétaldéhyde est ensuite convertie en acétyl-CoA directement ou en passant par un acétate par les bactéries Gluconobacter et Acetobacter par exemple (Xia et al., 1999). L'acétyl-CoA est ensuite oxydé en $CO_2$.

La biodégradation anaérobie se compose de trois étapes. Au cours de la première, des acides organiques sont principalement formés. La deuxième étape produit du $CO_2$, $H_2$ et des acétates. Les acétates seront ensuite dégradés en $CO_2$ et $CH_4$ au cours de la dernière étape.

Aucun produit intermédiaire n'est toxique. Les métabolites et produits de réaction sont listés dans le tableau suivant.

| Conditions aérobies | Conditions anaérobies |
|---|---|
| Acétaldéhyde | Acétaldéhyde |
| Acétate | Acétate |
| Acétyl-CoA | Acide butyrique |
| Dioxyde de carbone | Acide propionique |
| | Dihydrogène |
| | n-propanol |
| | Acétone |
| | Dioxyde de carbone |
| | Méthane |

*Tableau 28 : Métabolites et produits de biodégradation de l'éthanol (Powers* et al*., 2003).*

Les produits intermédiaires sont métabolisés rapidement et ne s'accumulent pas dans les eaux souterraines. Les vitesses de biodégradation de l'éthanol sont rapides aussi bien en conditions aérobies qu'en conditions anaérobies.

| Composé | Accepteur d'électrons | Temps de demi-vie (jours) |
|---|---|---|
| Ethanol | $O_2$ | 2-3 |
| | $NO_3^-$ | 1,3 |
| | $Fe^{3+}$ | 4 |
| | $SO_4^{2-}$ | 7 |
| | $CO_2$ | 6 |

*Tableau 29 : Temps de demi-vie de la dégradation aérobie et anaérobie de l'éthanol (Powers et al., 2003).*

À première vue, l'éthanol ne pose donc aucun problème environnemental car il se dégrade facilement en toute condition et aucun de ses produits intermédiaires n'est toxique. Cependant, sa présence peut avoir un impact sur la biodégradation des hydrocarbures.

Suivant la chimie de l'aquifère et les conditions rédox, l'éthanol peut stimuler la croissance des micro-organismes car des agrégats de cellules et des biofilms peuvent se former. Aussi, une diminution de la perméabilité du milieu peut s'observer. De plus, une autre conséquence peut être la production de bulles de gaz qui contribuera également à la diminution de la perméabilité et qui fera augmenter la pression et donc réduire la vitesse de la nappe. Ces phénomènes peuvent donc contribuer à la stabilisation du panache de contamination.

Par ailleurs, la dégradation de l'alcool va se faire préférentiellement, ce qui peut inhiber celle des hydrocarbures par consommation des accepteurs d'électrons et des nutriments. L'éthanol étant dégradé en premier, la dégradation des hydrocarbures ne pourra commencer tant que l'éthanol est présent ; ce qui augmente donc le temps d'atténuation naturelle par rapport à un carburant sans éthanol.

Si l'éthanol est présent en petite quantité, sa dégradation et celle des hydrocarbures peuvent être simultanées. L'impact de l'éthanol sur la biodégradation des composés des carburants est donc modéré, compte tenu des proportions en éthanol dans les essences.

Lors de la dégradation anaérobie de l'éthanol, des acides gras volatils (acide acétique, acide propionique, acide butyrique) sont formés. Sans transfert de $H_2$, ces acides gras volatils (VFA) peuvent s'accumuler et en conséquence diminuer le pH, et donc diminuer la vitesse de dégradation des autres composés. Il est à noter que, dans la plupart des cas, les VFA sont facilement dégradés sous conditions dénitrifíantes, sulfato-réductrices, ou ferro-réductrices.

*butanol*

Le temps de demi-vie du butanol dans les sols de surface a été estimé à environ 7 jours (Morris, 1988).

D'après différents tests réalisés sur des échantillons d'eaux de surface, la biodégradation du butanol dans l'eau est considérée comme rapide (Bridie et al., 1979 ; Dore et al., 1975 ; Schering, 1997 ; Yonezawa et al., 1979 ; Loehr, 1989 ; Matsui et al., 1989).

*TBA*

**En conditions aérobies,** il a été montré que les micro-organismes sont capables d'utiliser le TBA (tert-butyl alcool) comme unique source de carbone et d'énergie (Debor & Bastiaens, 2007; Müller et al, 2008; Shah et al, 2009). **La biodégradation pour le TBA a été mise en évidence sur de nombreux sites (cf. Tableau 30).**

La biodégradation anaérobie du TBA en $CO_2$ a également été prouvée, dans des sédiments, en conditions réductrices en utilisant les nitrates, le fer, le manganèse et les sulfates comme accepteurs d'électrons (Bradley et al, 2002).

| Conditions redox | TBA |
|---|---|
| Aérobies | 11 |
| Nitrates réductrices | 4 |
| Fer réductrices | nd |
| Manganèse réductrices | 2 |
| Sulfates réductrices | 5 |
| Méthanogènes | 8 |
| Anaérobies* | 14 |

nd : pas de données
* conditions anaérobies non spécifiques (non inclus dans les autres valeurs du tableau)

*Tableau 30 : Nombre de cas où la biodégradation a été observée en micro-cultures et sur site (Concawe, 2012).*

Différents tests réalisés sur des échantillons d'eaux usées et de boues activées ont montré que le TBA est dégradé plus lentement que les alcools primaires et secondaires. Le temps de demi-vie du TBA dans l'eau a été estimé entre 28 et 180 jours en conditions aérobies, et entre 100 et 500 jours en conditions anaérobies (Howard et al., 1991).

Le temps de demi-vie du TBA en conditions anoxiques a été estimé à environ 200 jours dans un sol non amendé, à 100 jours dans le même sol amendé avec des nitrates et à environ 50 jours dans le même sol amendé avec des sulfates (Hickman et al., 1989).

*TAA*

Selon les résultats de plusieurs études, le TAA est considéré comme difficilement biodégradé dans l'eau et les sols. Ceci est notamment lié à la structure tertiaire de cet alcool (Dias *et al.,* 1971 ; Hatfield, 1957 ; Wagner, 1974 ; Gerhold *et al*., 1966 ; Cowan *et al*., 1996 ; Howard, 2000).

### c) *Solubilisation*

Les 5 alcools considérés (méthanol, éthanol, butanol, TBA et TAA) sont très solubles dans l'eau. Ils sont totalement miscibles pour les molécules les plus courtes (méthanol et éthanol) et partiellement pour les autres.

Les alcools se solubilisant facilement dans l'eau, leur présence va diminuer la polarité de la phase aqueuse. Il en résultera une plus grande solubilisation des composés hydrophobiques dans la nappe et une diminution de l'adsorption dans les sédiments de l'aquifère (« effet co-solvant »). Cela se traduira donc par une quantité et une mobilité plus importantes des hydrocarbures dans les eaux souterraines. Ce phénomène est plus accentué pour des composés de grande hydrophobicité. Par exemple, l'effet sur les xylènes sera plus important que sur le benzène (BRGM, 2005).

### d) *Volatilisation*

La volatilisation des alcools à partir de l'eau contenue dans les sols est un processus important étant donné leur constante de Henry. Ils sont inflammables et leurs vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

### e) *Vaporisation*

Etant donné la pression de vapeur des alcools, ceux-ci tendent à passer sous forme gazeuse à pression ambiante.

# 3. Composés NSO

## a) *Sorption*

Au regard des valeurs du coefficient de partage eau/carbone organique (Koc), l'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) est plus ou moins importante selon les substances. La mobilité dans les eaux souterraines est considérée :

- très faible pour l'acridine et le dibenzo[b]thiophène ;
- moyenne pour la 4-méthyle-quinoline, l'aniline, la 4-méthyle-aniline, le thiophène, le benzothiophène, le carbazole, le dibenzofurane et le diméthydisulfide ;
- élevée pour la quinoline.

## b) *Dégradation*

- **Dégradation abiotique**

Dans l'atmosphère, les composés NSO sont dégradés par réaction avec des radicaux hydroxyles. Les temps de demi-vie estimés de cette réaction dans l'air sont donnés dans le Tableau 31.

| Subtance | Temps de demi-vie (jours) | Référence bibliographique |
|---|---|---|
| Aniline | 0,17 | Atkinson, 1994 |
| 4-méthyle-aniline | 0,13 | Meylan et al., 1993 |
| Quinoline | 1,4 | Atkinson, 1995 |
| 4-méthyle-quinoline | 0,54 | Meylan et al., 1993 |
| Acridine | 0,58 | Meylan et al., 1993 |
| Carbazole | 0,13 | Atkinson, 1987 |
| Thiophène | 1,7 | Atkinson, 1989 |
| Dibenzo[b]thiophène | 2,0 | Kwok et al., 1999 |
| Dibenzofurane | 4 | Kwok et al., 1994 |

*Tableau 31 : Temps de demi-vie de la réaction de dégradation des alcools par les radicaux hydroxyles.*

L'aniline peut également être dégradée dans l'atmosphère par réactions avec des radicaux nitrates et l'ozone, mais ces réactions sont beaucoup plus lentes (les temps de demi-vie estimés sont respectivement de 233 et 10 jours) que celles avec des radicaux hydroxyles (Atkinson, 1990 et Atkinson, 1984).

Le thiophène et le diméthydisulfide peuvent être dégradés dans l'atmosphère par réactions avec des radicaux nitrates. Les temps de demi-vie estimés sont respectivement de 2,5 heures (Sabljic *et al*., 1990) et 1 heure (Yin F *et al*., 1990).

- **Dégradation biotique**

*Aniline*

L'aniline est dégradée par de nombreuses espèces communes de bactéries et de champignons présents dans les sols. Les métabolites identifiés sont l'acétanilide, le 2-hydroxyacétanilide, le 4-hydroxyaniline et le catéchol.

La biodégradation complète de l'aniline en 7 jours dans l'eau d'un bassin polluée par une industrie et l'absence de dégradation dans l'eau non polluée d'un bassin d'agrément, montrent que la biodégradation peut être un phénomène important dans le comportement de l'aniline dans l'eau, sous réserve que les conditions soient réunies (Nishihara *et al*., 1997).

*4-méthyle aniline*

La biodégradation complète de la 4-méthyle-aniline en 4 jours dans un sol inoculé indique que la biodégradation est un phénomène important dans le sol (Alexander *et al*., 1966).

Des essais ont montré que, au bout de 5 jours, la demande biologique en oxygène a atteint 97,7 % et 46 % de sa valeur maximale en utilisant respectivement une boue activée (Pitter, 1976) et une eau de rivière inoculée (Lu *et al*, 2002). Cela indique que la biodégradation est un phénomène important dans l'eau.

*Quinoline*

Plusieurs études ont montré les preuves de la dégradation de la quinoline en conditions aérobies (Chem Inspect Test Inst, 1992 ; Arvin *et al*., 1989 ; Cassidy *et al*., 1988 ; Fowler *et al*., 1994 ; Snider, 1982 ; Thomsen *et al*., 1999 ; Smith *et al*., 1992) et anaérobies (Battersby *et al*., 1989 ; Fowler *et al*., 1994 ; Johansen *et al*., 1997 ; Kaiser *et al*., 1996 ; Liu *et al*., 1994 ; Mrakovic *et al*., 1992).

*4-méthyl quinoline*

Plusieurs études ont mis en évidence la dégradation de la 4-méthyl quinoline en conditions aérobies (Sutton SD *et al*., 1996) et anaérobies (Liu *et al*., 1994 ; Mueller *et al*., 1991 ; Pereira *et al*., 1988).

*Acridine*

Les études consultées montrent que la biodégradation de l'acridine en conditions aérobies peut être considérée comme très peu importante voire nulle (Cassidy *et al*., 1988). En revanche, l'acridine est facilement biodégradable en conditions anaérobies dans l'eau (Knezovich *et al*., 1990 ; Mueller *et al*., 1991 ; Ondrus *et al*., 1990) et le sol (Sims, 1983 ; Mueller *et al*., 1991 ; Pereira *et al*., 1987).

*Carbazole*

Parmi les études consultées, plusieurs ont mis en évidence la dégradation relativement aisée du carbazole (Smith *et al*., 1978 ; Mueller *et al*., 1991 ; Grosser *et al.,* 1991 ; Pereira *et al.*, 1987).

*Thiophène*

La dégradation du thiophène n'est pas considéré comme un processus important selon les résultats des expérimentations menées (Kuhn *et al*., 1989 ; Chemicals Inspection and Testing Institute, 1992 ; Adrian *et al*., 1994.).

*Benzo(b)thiophène*

Les données recueillies sont insuffisantes pour préciser l'importance de la biodégradation.

*Dibenzothiophène*

Les études consultées montrent que le dibenzothiophène peut être biodégradé en conditions aérobies (Chemicals Inspection and Testing Institute, 1992 ; Arvin *et al*., 1989 ; Dyreborg *et al*, 1997 ; Grotzschel *et al*., 2002 ; Mueller *et al*., 1991).

*Diméthyldisulfide*

Bien que quelques données suggèrent que le diméthydisulfide peut être biodégradé (Kiene *et al.,* 1986 ; Kiene, 1988), ces données sont insuffisantes pour préciser l'importance de la biodégradation.

*Dibenzofurane*

Le dibenzofurane peut être biodégradé en conditions aérobies (Chemicals Inspection and Testing Institute, 1988 ; Wittich *et al*., 1992 ; Becher D *et al*., 2000 ; Ellis *et al*., 1991 ; Wilson *et al*., 1985 ; Ward *et al*., 1986 ; Lee *et al.* 1984 ; Jensen *et al*., 1988 ; Thomas *et al*., 1989 ; Mueller *et al*., 1991 ; Dyreborg *et al.,* 1997) et anaérobies (Arvin *et al*., 1989). Ellis *et al*. (1991) ont par exemple montré que, sur un site contaminé par le créosote, la concentration en dibenzofurane (moyenne de 652 mg/kg sur 8 points) a été réduite de 83 % en 4 mois. Dans l'eau, des études de laboratoire ont montré que le dibenzofurane a été dégradé en quelques jours en utilisant des matériaux du sous-sol contaminés par des créosotes. Une fois l'adaptation microbienne réalisée, le dibenzofurane a été rapidement métabolisé en conditions aérobies.

## c) *Solubilisation*

La solubilité dans l'eau des composés NSO considérés est très variable. On peut distinguer :

- un composé très soluble (solubilité à 20-25 °C supérieure à 10 000 mg/L) : l'aniline ;
- des composés solubles (solubilité à 20-25 °C comprise entre 150 et 10 000 mg/L) : le thiophène ; le diméthyldisulfure ; la 4-méthylaniline ; la quinoline ;
- des composés peu solubles (solubilité à 20-25 °C inférieure à 150 mg/L) : la 4-méthylquinoline ; le dibenzofurane ; l'acridine ; le carbazole, le benzo(b)thiophène, le dibenzothiophène.

Les valeurs de solubilité pour les différentes substances sont données en Annexe 6.

### d) *Volatilisation*

Etant donné leur constante de Henry respective, les composés NSO sont considérés faiblement volatils, hormis le thiophène qui est considéré comme volatil.

### e) *Vaporisation*

A l'exception du thiophène et du diméthyldisulfure, les composés NSO sont considérés comme peu volatils. Ces composés passent donc généralement peu facilement en phase vapeur à partir d'une phase organique.

# 4. Amino-éthyl éthanolamine

### *a) Sorption*

Au regard de la valeur du coefficient de partage eau/carbone organique (Koc), l'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) est considérée comme faible. La mobilité dans les eaux souterraines est donc considérée comme importante.

### *b) Dégradation*

- **Dégradation abiotique**

Dans l'atmosphère, l'amino-éthyl éthanolamine est dégradée par réaction avec des radicaux hydroxyles. Le temps de demi-vie de cette réaction dans l'air est estimé à 3 heures (Atkinson, 1987).

- **Dégradation biotique**

Les résultats d'une étude de dégradation ont montré que l'amino-éthyl éthanolamine est facilement biodégradé (Kawasaki, 1980).

### *c) Solubilisation*

L'amino-éthyl éthanolamine est très soluble dans l'eau.

### *d) Volatilisation*

Etant donné sa constante de Henry, l'amino-éthyl éthanolamine est faiblement volatil à partir d'une phase dissoute.

### *e) Vaporisation*

L'amino-éthyl éthanolamine est peu volatil à partir d'une phase organique.

# 5. Tert-butyl formate (TBF)

### *a) Sorption*

Au regard de la valeur du coefficient de partage eau/carbone organique (Koc), l'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) est considérée comme faible. La mobilité dans les eaux souterraines est donc considérée comme importante.

### *b) Dégradation*

Le tert-butyl formate est identifié comme le principal produit de dégradation du MTBE dans l'atmosphère (Squillace et al., 1997) et comme l'un des produits de dégradation de l'ETBE (Langer et al., 1994). Les données recueillies sont insuffisantes pour préciser l'importance de la biodégradation.

### *c) Solubilisation*

Le tert-butyl formate est soluble dans l'eau.

### *d) Volatilisation*

Etant donné sa constante de Henry, le tert-butyl formate est volatil à partir d'une phase dissoute.

### *e) Vaporisation*

Le tert-butyl formate est volatil à partir d'une phase organique.

**Bibliographie :**

**Adrian N.R., Suflita J.M.** (1994) - Anaerobic biodegradation of halogenated and nonhalogenated N-, S- and O-heterocylic compounds in aquifer slurries. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 13, p. 1551-1557.

**Alexander M., Lustignan B.K.** (1966) – Effect of chemical structure on microbial degradation of substituted benzenes. J. AGRICultural and FOOD CHEMistry.; 14:410-3.

**American Petroleum Institute** (2000) - Strategies for characterizing subsurface releases of **gasoline containing MTBE. API publication n°4699.**

**Arvin E., Godsy E.M., Grbić-Galić D., *et al.*** (1989) - Microbial degradation of oil and creosote related aromatic compounds under aerobic and anaerobic conditions. Int Conf Physiochemical Biol Detoxif Hazard Wastes 2: 828-47.

**Atkinson R., Carter W.P.L.,** (1984) - Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. Chem. Rev. 84: 437-70.

**Atkinson R.** (1987) - A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. Int. J. Chem. Kinet. 19: 799-828.

**Atkinson R.** (1989) - Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl with organic compounds. J Phys Chem Ref Data Monograph 2: 1-246.

**Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J.** (1990) - Rate constants for the gas phase reactions of OH and $NO_3$ radicals and ozone [$O_3$] with sabinene and camphene at 296 [+ or -] 2 K. Atmospheric Environment 24:2647-54.

**Atkinson R.** (1994) - Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. J Phys Chem Ref Data, Monograph 2, 216 pp.

**Atkinson R., Tuazon E.C., Arey J., Aschmann S.M.** (1995) - Atmospheric and indoor chemistry of gas-phase indole, quinoline, and isoquinoline. Atmos. Environ. 29 3423–32.

**Battersby N.S., Wilson V.** (1989) - Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. Applied and Environmental Microbiology 55: 433-9.

**Becher D., Specht M., Hammer E. *et al.*** (2000) - Cometabolic Degradation of Dibenzofuran by Biphenyl-Cultivated *Ralstonia* sp. Strain SBUG 290. Applied and Environmental Microbiology 66: 4528-4531.

**Borden R.C. *et al.*** (1997) - Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasolinecontaminated aquifer. Water Resources Research, 33, 5, 1105-1115.

**Bradley P.M. *et al.*** (2001) - Effect of redox conditions on MTBE biodegradation in surface water sediments. Environ Sci Technol 35, 23, 4643-4647.

**Bradley P.M. *et al.*** (2001) - Methyl t-butyl ether mineralization in surface-water sediment microcosms under denitrifying conditions. Applied and Environmental Microbiology, 67, 4, 1975-1978.

**Bradley P.M *et al.*** (2001c) - Widespread potential for microbial MTBE degradation in surface-water sediments. Environ Sci Technol 35, 4, 658-662.

**Bradley P.M. *et al.*** (2002) - TBA biodegradation in surface-water sediments under aerobic and anaerobic conditions. Environ Sci Technol 36, 4087-4090.

**BRGM - Saada A., Nowak C. et Coquereau N.** (2005) - État des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, rapport intermédiaire : résultat de la phase 1, rapport BRGM/RP-53739-FR, 107 pages, 13 fig., 2 ann.

**BRGM - Saada A., Nowak C., Chartier R. et Coquereau N**. (2006) - État des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – rapport final, rapport BRGM/RP-54183-FR, 99 pages, 16 fig., 2 ann.

**Bridie A.L., Wolff C.J.M., Winter M.** (1979) - BOD and COD of some petrochemicals. Water Research 13: 627-30.

**Cassidy R.A., Birge W.J., Black J.A.** (1988) - Biodegradation of three azaarene congeners in river water. Environ Toxicol Chem 7:99-105.

**Chemicals Inspection and Testing Institute** (1992) - Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemicals based on the CSCL Japan. Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology and Information Center. p. 9-21, ISBN 4-89074-101-1.

**Church C.D., Tratnyek P.G.** (2000) - Process Level Investigations of the In Situ Degradation of MTBE. Presented at the MTBE Biodegradation Workshop, Cincinnati, OH, February 1-3.

**CONCAWE** (2012) - Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE Report Number 4/12.

**CONCAWE** (2012) - CONCAWE's market fuel survey: assessing progress in biofuel blending, Evaluating oxygenate concentrations in service station fuels. CONCAWE Review, Volume 21, Number 1, pp.17-18.

**Cowan R.M., Park K.** (1996) - Biodegradation of the gasoline oxygenates MTBE, ETBE, TAME, TBE and TAA by aerobic mixed cultures. Hazard Ind Wastes 28: 523-530 (1996).

**Debor L., Bastiaens L.** (2007) - Bioremediation of groundwater contaminated with MTBE/TBA. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5, Part R. Fuel Oxygenates, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 159-190.

**Dias F.F., Alexander M.** (1971) - Effect of chemical structure on the biodegradability of aliphatic acids and alcohols. Appl MIcrobiol 22: 1114-8.

**Ditommaso A., Elkan G.H.** (1973) - Underground Waste Manage Artif Recharge. Prepr Pap Int Symp, 2nd 1: 585-99.

**Dore M., Brunet N., Legube B.** (1975) – Participation of various organic compounds in the evalutation of global pollution criteria. Trib. Cebedeau; 28:3-11.

**Dyreborg S., Arvin E., Broholm K**. (1997) - Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. J Contam Hydrol ; 25:177–97.

**Ellis B., Harold P., Kronberg H.** (1991) - Bioremediation of a creosote contaminated site. Environmental Technology 12: 447-59.

**Fowler M.G., Brooks P.W., Northcott M. *et al.*** (1994) – Preliminary results from a field experiment investigating the fate of some creosote components in a natural aquifer. Organic geochemistry. Volume: 22 Issue: 3-5 Pages: 641-649.

**Fujiwara Y., Kinoshita T., Sato H. *et al.*** (1984) - Biodegradation and Bioconcentration of Alkyl Ethers: Yukagatu, y. 33, pp.111-114.

**Gellman J., Heukelekian H.** (1955) - Studies of biochemical oxidation direct methods. V. Effect of various seed materials on rates of oxidation of industrial wastes and organic compounds. Sew md. Wastes. 27: 793-601.

**Gerhold R, Malaney G.** (1966) - Structural determinants in the oxidation of aliphatic compounds by activated sludge. J Water Poll Control Fed 38, 562-79.

**Goldsmith Jr., C.D.** (1985) - Biodegradation of methanol and tertiary butyl alcohol in previously uncontaminated subsurface systems (groundwater, gasohol, Virginia, Pennsylvania, New York), Diss. Abstr. Int. B 46(11), 3767.

**Grosser R.J., Warshawsky D., Vestal J.R.** (1991) - Indigenous and enhanced mineralization of pyrene, benzo[a]pyrene, and carbazole in soils. Appl Environ Microb 57: 3462-9.

**Grotzschel S., Köster J., Abed RMM, de Beer D**. (2002) - Degradation of petroleum model compounds immobilized on clay by a hypersaline microbial mat Biodegradation 13: 273-283.

**Hatfield R.** (1957) - Biological oxidation of some organic compounds, Ind Eng Chem 49: 192-6.

**Hickman G.T., Novak J.T., Morris M.S. et al**. (1989) – Effects of the site variations on subsurface biodegradation potential. Research journal of the water pollution control federation. Volume: 61 Issue: 9-10 Pages: 1564-1575.

**Howard P.H., Boethling R.S., Jarvis W.F. *et al.*** (1991) - Handbook of Environmental Degradation Rates. Chelsea, MI: Chelsea, Michigan.

**Howard P.** (2000) - Biodegradation. p 286 in Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals. Boethling RS, Mackay D, eds. Boca Raton, FL: Lewis Publ.

**Jensen B.K., Arvin E., Gundersen A.T**. (1988) - Biodegradation of nitrogen- and oxygen-containing aromatic compounds in groundwater from an oil-contaminated aquifer. Journal of Contaminant Hydrology. 3, no. 1: 65-75.

**Johansen S.S., Arvin E., Mosbaek H. *et al.*** (1997) - Degradation pathway of quinolines in a biofilm system under denitrifying conditions. Environmental toxicology and chemistry. Volume: 16 Issue: 9 Pages: 1821-1828.

**Kaiser J.P., Feng Y., Bollag J.M.** (1996) - Microbial metabolism of pyridine, quinoline, acridine, and their derivatives under aerobic and anaerobic conditions. Microbiol Rev 60: 483-98.

**Kawasaki M.** (1980) - Experiences with the test scheme under the chemical control law of Japan: an approach to structure-activity correlations; Ecotoxic. Environ. Safety 4: 44454.

**Kiene R.P., Oremland R.S., Catena A.** (1986) - Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen. Appl Environ Microbiol 52: 1037-45.

**Kiene R.P., Capone D.G**. (1988) - Microbial transformations of methylated sulfur compounds in anoxic salt marsh sediments. Microb Ecol 15: 275-91.

**Knezovich J.P., Bishop D.J., Kulp T.J. *et al.*** (1990) – Anaerobic microbial degradation of acridine and the application of remote fiber spectroscopy to monitor the transformation process. Environmental toxicology and chemistry. Volume: 9 Issue: 10 Pages: 1235-1243.

**Kuhn E.P., Suflita J.M.** (1989) - Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulphur heterocyclic compounds under anaerobic condition, studies with aquifer samples. Environ. Toxicol. Chem. 8, 1149-58.

**Kwok ESC, Atkinson R., Arey J.** (1999) - Kinetics of the gas-phase reactions of dibenzothiophene with OH radicals, NO3 radicals, and O-3 . Polycyclic aromatic compounds. Volume: 13 Issue: 2 Pages: 175-189.

**Kwok ESC, Atkinson R.** (1994) - Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. Riverside, CA: Univ CA, Statewide Air Pollut Res CTR., CMA Contract NO. AFC-8.0-OR-8.0-OR.

**Lamb C.B., Jenkins G.F.** (1952) - Proc 8th Industrial Waste Conf,. Purdue Univ p. 326-9.

**Langer S., Ljungstrom E.** (1994) – Reaction of the nitrate radical with some potential automotive fuel additives. A kinetic and mechanistic study. Journal of physical chemistry. Volume: 98 Issue: 23 Pages: 5906-5912.

**Lee M.D. *et al.*** (1984) - Dev Ind Microbiol 25: 557-65.

**Liu S., Jones W.J., Rogers J.E.** (1994) - Biotransformation of quinoline and methylquinolines in anoxic freshwater sediment. Biodegradation 5: 113-120.

**Loehr R.C.** (1989) - Treatability Potential For EPA Listed Hazardous Wastes In Soil. ADA, OK: USEPA Robert S Kerr Environ Res Lab, USEPA/600/2-89/011.

**Lu G.H., Zhao Y.H., Yang S.G., Cheng X.J.** (2002) - Quantitative structure-biodegradability relationships of substituted benzenes and their biodegradability in river water. Environ Contam Toxicol 69: 111-6.

**Matsui S., Okawa Y., Ota R.** (1989) - Experience of 16 years operation and maintenance of the Fukashiba industrial wastewater treatment plant of the Kashima petrochemical complex-II. Biodegradability of 37 organic substances and 28 process wastewaters. Water Sci Technol. 20(10):201–10.

**McKinney R.E., Jeris J.S**. (1955) - Sew Indust Wastes 27: 728-35.

**Meylan W.M., Howard P.H.** (1993) - Chemosphere 26: 2293-99.

**Mormille M.R. *et al.*** (1994) - Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: extrapolation of information to multiple sites and redox conditions. Environ Sci Technol 28, 9, 1727-1732.

**Morris M.S**. (1988) - Diss Abstr Int B 49: 2766.

**Mrakovic I., Grbic-Galic D.** (1992) - p. 375 in Amer Soc Microbiol. May 36-20, 1992. New Orleans, LA. Abstract Q-242.

**Mueller J.G., Middaugh D.P., Lantz S.E. *et al.*** (1991) - Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: chemical and biological assessment. Appl Environ Microbiology 57: 1277-1285.

**Müller R.H. *et al.*** (2008) - Degradation of fuel oxygenates and their main intermediates by Aquincola tertiaricarbonis L108. Microbiology, 154, 1414-1421.

**Nishihara T. *et al.*** (1997) - J Appl Microbiol 82: 441-47.

**NITE** (2011) - Chemical Risk Information Platform (CHRIP). Biodegradation and Bioconcentration. Tokyo, Japan: Natl Inst Tech Eval. Available from, as of Sept 16, 2011. Disponible sur: http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html

**Novak J.T., Goldsmith C.D., Benoit R.E., O'Brien J.H.** (1985) - Biodegradation of methanol and tertiary butyl alcohol in subsurface systems, Wat Sci Tech, vOl. 17. pp 71-85.

**Ondrus M.G., Steinheimer T.R.** (1990) - High-performance liquid chromatographic determination of azaarenes and their metabolites in groundwater affected by creosote wood preservatives. J Chromatograph Sci 28: 324-30.

**Oremland R. S., Marsh L. M., Polcin S.** (1982) - Methane production and simultaneous sulfate reduction in anoxic, salt marsh sediments. Nature (Lond.), 296, 143-5.

**Pereira W.E., Rostad CE., Updegraff D.M. *et al.*** (1987) - Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood-treatment chemicals. Environ. Toxicol. Chem. 6:163-176.

**Pereira W.E., Rostad CE., Updegraff D.M. *et al.*** (1988) - Microbial transformations of azaarenes in creosote-contaminated soil and ground water: Laboratory and field studies. Wat. Sei. Technol. 20(11-12): 17-23.

**Powers S.E., Hunt C.S., Heermann S.E. *et al.*** (2003) - The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. Critical reviews in Environmental Science and Technology, v31, n°1, pp. 79-123.

**Sabljic A., Gusten H.** (1990) - Predicting the night-time $NO_3$ radical reactivity in the troposphere. Atmos Environ 24: 73-78.

**Schering M.** (1997) - Environ Sci Technol 31: 2891-97.

**Scheunert I., Vockel D., Schmitzer J. *et al.*** (1987) - Biomineralization rates of 14C-labeled organic chemicals in aerobic and anaerobic suspended soil; Chemosphere 16: 1031-41.

**Schirmer M., Butler B. J., Church C. D. *et al.*** (2003) - Laboratory Evidence of MTBE Biodegradation in Borden Aquifer Material. Journal of Contaminant Hydrology 60(3–4): 229–49.

**Shah N.W. *et al.*** (2009) - Biodegradation potential of MTBE in a fractured chalk aquifer under aerobic conditions in long-term uncontaminated and contaminated aquifer microcosms. J Contam Hydrol 103, 119–133.

**Sims R.C., Overcash M.R.** (1983) - Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAs) in Soil-Plant Systems. Residue Reviews 88:1-68.

**Smith J.H., Mabey W.R., Bohonos N. *et al.*** (1978) - Environmental pathways of selected chemicals in freshwater systems. Part II: Laboratory studies. Athens (GA): US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory. 432 p. Report No.: EPA-600/7-78-074.

**Smith D.F., Kleindienst T.E., Hudgens E.E. *et al.*** (1991) - The photooxidation of methyl tertiary butyl ether: International Journal of Chemistry Kinetics, v. 23, p. 907-924.

**Smith S.C. *et al.*** (1992) - Soil Sci Soc Amer J 56: 737-46.

**Snider E., Manning F.S.** (1982) - Environ Int 7: 237-58.

**Somsamak, P. *et al*** (2005) Carbon isotope fractionation during anaerobic biotransformation of methyl tert-butyl ether and tert-amyl methyl ether. Environ Sci Technol 39, 1, 103-109

**Squillace P.J., Pankow J.F., Korte N.E. *et al.*** (1997) - Review of the environmental behavior and fate of methyl-tert-butyl ether. Environ Toxicol Chem 1997;16(9):1836-44.

**Stupp, H.D.** (2007) Spreading of MTBE and chlorinated hydrocarbons in groundwater: Comparison of groundwater transport and plume dimensions. Handbook Enviromental Chemistry, 5, Part R, Fuel Oxygenates, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 2007, 121-138

**Sutton S.D., Pfaller S.L., Shann J.R.,** (1996) - Aerobic biodegradation of 4-methylquinoline by a soil bacterium. Appl Environ Microbiol 62: 2910-2914.

**Takemoto S., Kuge Y., Nakamoto M.** (1981) – The measurement of BOD in sea water. Suishitsu Odaku Kenkyu ; 4:80-90.

**Thomas J.M., Lee M.D., Scott M.J. *et al.*** (1989) – Microbial ecology of the subsurface at an abandoned creosote waste site. Journal of industrial microbiology. Volume: 4 Issue: 2 Pages: 109-120.

**Thomsen A.B., Henriksen K., Gron C. *et al*.** (1999) - Sorption, transport, and degradation of quinoline in unsaturated soil. Environmental science & technology. Volume: 33 Issue: 17 Pages: 2891-2898.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2010) - Estimation Program Interface (EPI) Suite. Ver. 4.1.

**Wagner R.** (1974) - Investigations into the degradation behaviour of organic compounds using the respirometric dilution method. I. Monohydric alcohols. Vom Wasser, 42: 271-305.

**Wallington T.J., Potts A.R., Andino J.M0 *et al.*** (1993) – Kinetics of the reaction of OH radicals with T-amyl methyl ether revisited. International Journal of Chemical Kinetics. Volume: 25 Issue: 4 Pages: 265-272.

**Ward C.H., Tomson M.B., Bedient P.B. *et al*.** (1986) - Transport and fate processes in the subsurface. In Land Treatment, A Hazardous Waste Management Alternative, R.C. Loehr and J.F. Malina, Jr. (Eds.). Water Resources Symposium 13, University of Texas at Austin, pp. 19-39.

**Wilson J.T., McNabb J.F., Cochran J.W. *et al.*** (1985) – Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in groundwater. Environmental Toxicology and Chemistry. Volume: 4 Issue: 6 Pages: 721-726.

**Wittich Rivi, Wilkes H. Sinnwell V, Francke W, Fortnagel P.** (1992) - Metabolism of dibenzo-p-dioxin by Sphingomonas sp. strain RW1. Appl Environ Microbiol. :58(3):1005—1010.

**Xia M, Dempski R, Hille R.** (1999) - The reductive half-reaction of xanthine oxidase. J Biol Chem.; 274: 3323–30.

**Yeh C.K., Novak J.T.** (1994) - Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. Water Environment Research 66, 5, 744- 752.

**Yin F., Grosjean D., Seinfeld J.H.** (1990) - Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development. J. Atmos. Chem., 11, 309-64.

**Yonezawa Y., Urushigawa Y.** (1979) – Chemico-biological interactions in biological purification systems. Relation between biodegradation rate constants of aliphatic-alcohols by activated sludge and their partition coefficients in a octanol-water system. Chemosphere. Volume: 8 Issue: 3 Pages: 139-142.

# Annexe 5 :

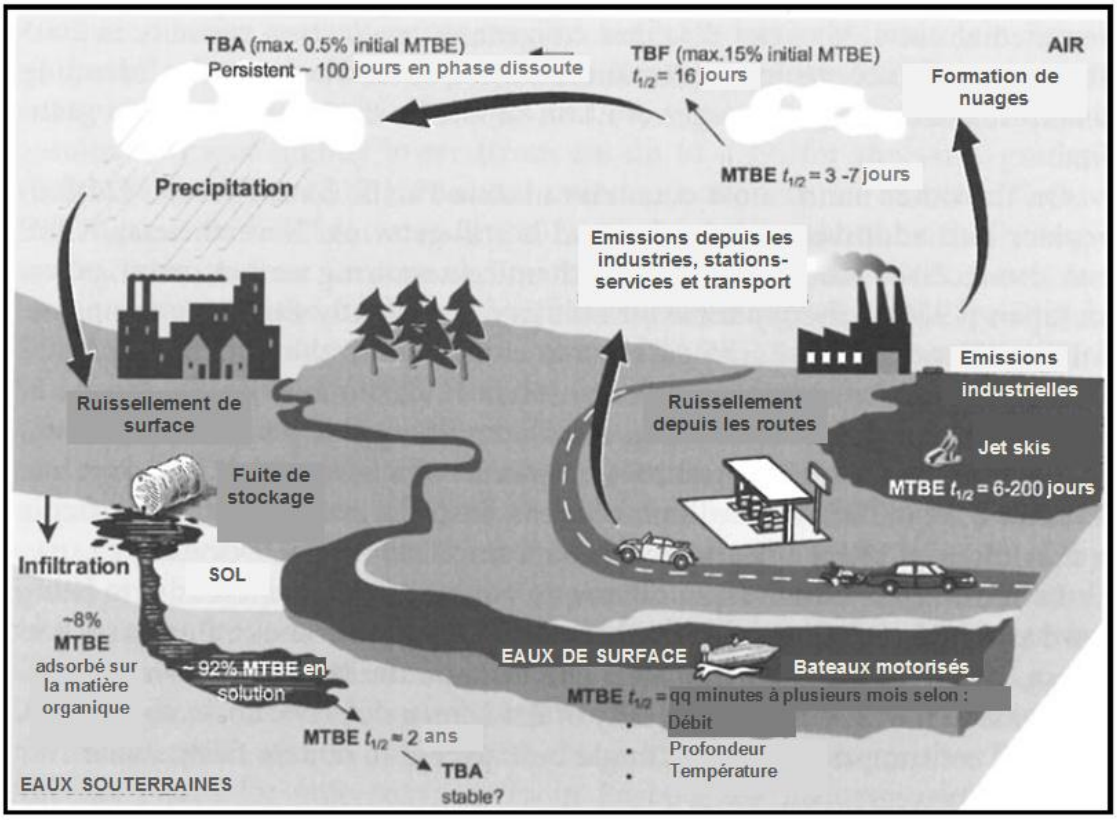
# Données sur la présence des additifs oxygénés et composés NSO dans l'environnement

# 1. Additifs oxygénés de type éthers

Cette section donne un aperçu général sur le devenir des éthers (MTBE, ETBE, DIPE et TAME) dans l'environnement et leurs principales voies de migration qui résultent des éléments détaillés dans l'annexe précédente (Annexe 4).

Rosell et al (2007) fournit un modèle conceptuel qui illustre le devenir du MTBE dans l'environnement et les principales voies de transfert entre les différents compartiments (cf. Figure 26). Ce modèle conceptuel peut également être adopté pour illustrer les émissions et voies de transport pour les autres éthers considérés.

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques, ces substances passent facilement de l'essence aux phases gaz et eau, ce qui entraîne la possibilité d'une large diffusion dans l'environnement. La voie aqueuse représente une voie importante étant donné la biodégradation lente et la grande mobilité générale des éthers dans l'eau, par rapport à la voie « vapeur ».




(t1/2 : temps de demi-vie)

*Figure 26 : Modèle conceptuel du comportement et du devenir du MTBE dans l'environnement (Rosell* et al*, 2007).*

Brown *et al.* (1997) ont évalué la part représentée par les différentes sources d'émission industrielle de MTBE aux États-Unis :

- les émissions d'échappement à partir des 192 millions de véhicules aux États-Unis avec 50 000 à 59 000 tonnes par an ;
- les raffineries constituent la plus source la plus importante avec environ 1 400 tonnes par an ;
- les stations-services lors des ravitaillements avec 590 à 3 600 tonnes par an ;
- l'industrie de chimie organique avec environ 150 tonnes par an.

### *a) Eaux souterraines*

Les connaissances sur les éthers dans les eaux souterraines en Europe sont relativement bonnes (Concawe, 2012) :

- un grand nombre de données de suivi, de recherche et des rapports d'évaluation sont disponibles pour l'Autriche, le Danemark, la Finlande, l'Allemagne, les Pays-Bas, la Suisse et le Royaume-Uni ;
- les documents examinés ont montré que le MTBE est l'éther le plus étudié et qu'il est fréquemment (géographiquement et temporellement) mentionné dans les eaux souterraines européennes ;
- les stations d'essence, les dépôts et les installations de production connexes représentent la majorité des sites à fortes concentrations en éthers ;
- un bruit de fond en MTBE a été observé dans les zones urbaines. Les fréquences de détection varient de 40 à 60 % ;
- les fréquences de détection du MTBE dans les zones rurales sont beaucoup plus faibles (10 à 20 %) ;
- la concentration en MTBE liée à une pollution diffuse varie généralement de 0,01 à 1 µg/L ;
- les concentrations en MTBE supérieures à 1 µg/L sont souvent considérées comme une indication de la proximité d'une source ponctuelle de pollution.

Dans les années 2000, une étude sur la qualité des eaux au niveau de plusieurs sites pétroliers français a été réalisée. Au total, 195 échantillons prélevés au droit de piézomètres et décanteurs dans 43 sites ont été analysés pour les substances suivantes : MTBE, ETBE, TAME et TBA. Les résultats de cette étude sont les suivants :

- les principales pollutions constatées concernent le MTBE : 13 échantillons (soit environ 7 % des échantillons analysés) provenant de 6 sites différents présentent des concentrations dans les eaux souterraines comprises entre 100 et 3 400 µg/L ;
- concernant l'ETBE, 3 échantillons (soit environ 2 % des échantillons analysés) présentent des concentrations de l'ordre de 50 µg/L, correspondant approximativement au seuil organoleptique ;
- concernant le TAME, 2 échantillons (soit environ 1 % des échantillons analysés) concernant un même site présentent des concentrations légèrement supérieures à 50 µg/L ;
- l'observation des résultats en TBA montre que 4 sites (soit environ 2 % des échantillons analysés) présentent des concentrations supérieures à 50 µg/L ;

- un seul site présente simultanément des concentrations supérieures à 50 µg/L en MTBE, ETBE et TAME. Si les concentrations en ETBE et en TAME sont proches de la limite de 50 µg/L, la concentration en MTBE est relativement plus importante (supérieure à 300 µg/L pour 2 échantillons).

### *b) Eau potable*

- **Aux États-Unis :**

En 1995, la présence de MTBE dans des captages d'eau potable (Santa Monica, Californie) a conduit à une perte de 71 % de l'approvisionnement en eau.

En 2006, un questionnaire[45] adressé aux autorités compétentes des différents états américains montre que la problématique liée à la présence de composés de type éther est toujours présente. La répartition du nombre d'état pour lesquels le programme de suivi de la qualité de puits publics d'approvisionnement en eau potable nécessite l'analyse en routine des composés de type éther est la suivante :

| | MTBE | ETBE | TAME | DIPE |
|---|---|---|---|---|
| Oui | 21 | 4 | 5 | 4 |
| Non | 8 | 23 | 21 | 22 |
| Pas nécessaire mais analysé | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Ne sait pas | 10 | 19 | 19 | 19 |

Remarque : tous les états n'ont pas répondu.

*Tableau 32 : Répartition du nombre d'états américains pour lesquels le programme de suivi de la qualité de puits publics d'approvisionnement en eau potable nécessite l'analyse en routine des composés de type éther.*

- **En France :**

Concernant l'eau destinée à la consommation humaine, différents épisodes de quantification de l'ETBE dans l'eau, à des concentrations proches des seuils organoleptiques de détection (cf. section 5.2), ont été recensés en France[46] :

- en octobre 2008, des autocontrôles réalisés sur le site de production de Châteauneuf-de-Gadagne dans le Vaucluse ont montré que l'eau de source utilisée pour produire de l'eau en bouteilles était contaminée en ETBE jusqu'à des niveaux de 5 µg/L. Un retrait du marché des lots de bouteilles contaminées a été effectué ;
- en juin 2009, une contamination du réseau d'eau potable de la communauté urbaine de Bordeaux par l'ETBE a été identifiée avec des concentrations comprises entre 1 et 5 µg/L. La pollution est a priori liée à une fuite d'essence sans plomb, contenant de l'ETBE, au niveau du sol d'une station-service proche du site de pompage. Ce constat a entraîné

[45] State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks, décembre 2006
[46] Saisine de l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) n° 2009-SA-0235

une restriction d'usage pour 106 000 habitants durant 24 heures et l'arrêt de l'exploitation de la ressource contaminée ;

- en juillet 2009, la détection d'ETBE à une concentration d'environ 0,1 µg/L dans le forage de la ville de Châteauneuf-de-Gadagne dans le Vaucluse a conduit à la mise en place d'une restriction d'usage de l'eau et d'une distribution d'eau en bouteille. La restriction d'usage de l'eau potable sur la commune a été levée par arrêté du 14 août 2009, la Ddass « considérant que la pollution aux hydrocarbures (ETBE – Ethyl tertio butyl éther) observée sur le captage communal dit du Moulin alimentant la commune de Châteauneuf est stable à un niveau très faible », et que « la commune s'est engagée à réaliser une connexion à un réseau exempt de pollution dans les meilleurs délais (3 mois), et donc que la durée d'exposition sera limitée dans le temps » ;

- **Dans le reste de l'Europe :**

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (enquête Concawe, 2012) sont les suivants :

- aucune concentration en MTBE dans l'eau potable au-dessus du seuil d'odeur de l'US-EPA (20 µg/L) n'a été signalée ;
- le MTBE a été détecté dans certaines eaux potables en Europe - principalement à l'état de traces (gamme variant de 0,01 à 0,2 µg/L) ;
- par rapport aux eaux souterraines ou de surface, les connaissances disponibles dans la littérature concernant la présence d'éther dans l'eau potable est relativement faible. Une bonne quantité d'informations était disponible pour l'Allemagne, les Pays-Bas, le Royaume-Uni et en partie pour la Suède. Une plus petite quantité d'informations était disponible pour la Suisse et la France, ne permettant pas d'avoir une vision représentative de la présence d'éther dans l'eau potable :
- les fréquences de détection vont d'environ 30 % (Pays-Bas) à environ 40% (Allemagne) ;
- en général, la principale source de contamination en MTBE dans l'eau potable est l'eau brute qui provient de l'eau de surface.

*Remarque :*
*Des informations complémentaires sur les éthers autres que le MTBE n'ont pas pu être obtenues pour l'eau potable.*

### *c) Eaux superficielles*

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (Concawe, 2012) sont les suivants :

- l'évaluation de la littérature et des enquêtes locales montre que la plupart des données concernent de grands fleuves et leurs principaux affluents. Pour les lacs ou étendues d'eau « isolées », la quantité de données publiées est beaucoup plus faible ;
- la plupart des données disponibles sont issues des Pays-Bas, l'Autriche, la Suisse, l'Allemagne et le Royaume-Uni. Les informations sur la distribution des éthers dans les eaux de surface dans d'autres pays européens sont limitées. Les résultats pour ces pays montrent que les éthers ont été mentionnés dans les eaux de surface ;

- d'importantes investigations sur de grandes rivières et des lacs ont montré une concentration de bruit de fond en éther variant de valeurs inférieures à la limite de détection jusqu'à environ 0,5 µg/L ;
- une différence significative entre les bassins versants ruraux et urbains a été mise en évidence ;
- pour les lacs et les rivières, des effets saisonniers (par exemple en raison de variation de niveaux d'eau et de l'usage de bateaux de plaisance) ont été identifiés ;
- les niveaux de concentrations observés pour le MTBE sont pour la plupart supérieurs à ceux de l'ETBE, mais une légère tendance à l'augmentation de l'ETBE a également été observée (en particulier aux Pays-Bas) ;
- les concentrations les plus importantes en éther sont généralement liées à des déversements depuis des bateaux-citernes et des rejets sporadiques depuis des installations industrielles. Ceci est particulièrement important pour le Rhin ;
- un réseau d'observation dense le long du Rhin (comprenant la Suisse, l'Allemagne et les Pays-Bas) existe et est exploité, conduisant à une caractérisation complète des événements de déversements de MTBE et d'ETBE.

### *d) Eaux de ruissellement*

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (Concawe, 2012) sont les suivants :

- les résultats en Suisse et en Allemagne indiquent la présence de MTBE, TAME et DIPE dans l'eau de ruissellement analysée (eaux de ruissellement sur routes et autoroutes en Suisse et eaux de ruissellement en milieu urbain en Allemagne). Des résultats similaires ont été trouvés aux Etats-Unis (eaux de ruissellement de pluies d'orage sur des zones d'usages différents). L'ETBE n'a pas été détecté ;
- les résultats montrent également que les concentrations en éthers dépendent fortement de l'intensité des précipitations et de l'utilisation des terres dans les zones où le ruissellement se produit. Les concentrations détectables se situent généralement entre 0,05 et 1 µg/L ;
- en particulier pour les zones à fort trafic, l'écoulement d'eau de ruissellement peut être considéré comme une source pertinente d'éthers.

### *e) Eaux de pluie et neige*

Squillace et al. (1997) ont estimé que les précipitations dans certaines zones urbaines pouvaient présenter des concentrations en MTBE de l'ordre de 3 µg/L, avec des concentrations plus élevées dans les environs immédiats des sources potentielles de MTBE (tels que les parkings, les stations d'essence ou les routes). Moran et al. (1999) estiment que les précipitations peuvent contribuer à la présence de MTBE dans les eaux souterraines peu profondes à des concentrations aussi élevées que 20 µg/L.

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (Concawe, 2012) sont les suivants :

- la littérature concernant la présence des éthers dans les eaux de pluie et la neige est très limitée. Pour l'Europe, les données sont principalement concentrées en Allemagne ;
- le MTBE peut être présent dans les eaux de pluie, généralement à l'état de traces (ng/L). En général, la concentration dans la neige est plus élevée que dans l'eau de pluie, ce qui indique que la neige agit probablement comme un piège plus efficace du MTBE dans l'air que la pluie ;
- les investigations menées sur les échantillons de pluie indiquent un taux de détection du MTBE beaucoup plus élevé (86 %) pour les zones urbaines que pour les zones rurales (18 %). Les concentrations mentionnées en MTBE dans les eaux de pluie sont constamment en dessous de 0,1 µg/L. Les analyses des échantillons de neige ne révèlent pas de différence notable entre la détection du MTBE en zones urbaines et rurales ;
- le taux de détection du MTBE dans la neige, d'après le nombre limité d'études, est de 65 % ;
- aucune donnée sur la présence des autres éthers (ETBE, TAME et DIPE) dans les eaux de pluie ou la neige n'est disponible en Europe.

### *f) Air*

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (Concawe, 2012) pour le milieu « air » sont les suivants :

- les informations concernant la présence des éthers dans l'air en Europe ne sont pas suffisantes pour tirer une conclusion générale sur leur distribution dans ce milieu ;
- les éthers dans l'atmosphère proviennent principalement des émissions industrielles, des émissions au droit des stations-services et des émissions d'échappement des véhicules à essence ;
- les résultats des analyses effectuées en Finlande indiquent une nette différence dans la concentration du MTBE entre l'air des zones urbaines (de 1,1 à 2,8 µg/$m^3$) et les zones rurales (de 0,08 à 0,15 µg/$m^3$), pour une étude réalisée en 2000-2001 ;
- les résultats en zones urbaines à Helsinki sont comparables aux valeurs moyennes en zones urbaines en Allemagne. Les résultats à Zurich (Suisse) et dans les écoles en Belgique montrent également le même ordre de grandeur ;
- aucune information sur la présence des autres éthers (ETBE, TAME et DIPE) dans l'air n'a été obtenue.

### *g) Sol*

Les résultats de la revue bibliographique et de l'enquête réalisée en Europe (Concawe, 2012) pour le milieu «sol» sont les suivants :

- la connaissance sur la distribution des éthers dans les sols à l'échelon européen est relativement faible ;
- le peu d'informations disponibles suggère que les éthers ne conduisent pas à une contamination générale de type « bruit de fond » dans les sols européens. Néanmoins, dans les zones urbaines, toutefois, le MTBE peut être trouvé à une concentration supérieure aux limites analytiques sans source ponctuelle existante (cas en Suède).

# 2. Alcools, composés NSO, Amino-éthyl éthanolamine et tert-butyl formate

Les données disponibles sont trop peu nombreuses pour avoir une vision représentative de la répartition de ces composés dans les différents milieux de l'environnement.

**Bibliographie :**

**Brown S.L.** (1997) - Atmospheric and potable water exposures to methyl tert-butyl ether (MTBE). Regul Toxicol Pharmacol 25: 256-76.7

**CONCAWE** (2012) - Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE Report Number 4/12.

**Moran M.J., Zogorski J.S., Squillace P.J**. (1999) - MTBE in Ground Water of the United States – Occurrence, Potential Sources, and Long-Range Transport: U.S. Geological Survey Proceedings article, 22p.

**Rosell M. *et al.*** (2007) - Occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the last decade. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5, Part R. Fuel Oxygenates, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 31-55

**Squillace P.J., Pankow J.F., Korte N.E. *et al.*** (1997) - Review of the environmental behavior and fate of methyl-tert-butyl ether. Environ Toxicol Chem 1997; 16(9):1836-44.

# Annexe 6 :

# Propriétés physico-chimiques des additifs oxygénés et composés NSO

| Famille de substances | Composé | n°CAS | Masse molaire (g/mol) | Solubilité (mg/l) | Pression de vapeur (kPa) | Point d'ébullition (°C) | Constante de Henry ($Pa.m^3/mol$) | Densité par rapport à l'air | Densité par rapport à l'eau | log Kow | logKoc (L/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composés NSO | Thiophène | 110-02-1 | 84,14 | 3010 | 10,6 | 84 | 2.30E+02 | 2.9 | 1.06 | 1,81 | 2.4 |
| | Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | 134,20 | 130 | 0,032 | 221 | 2.41E+01 | | 1.15 | 3,12 | 3.0 |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | 184,25 | 1.47 | 0,00027 | 332,5 | 3.45E+00 | | | 4,38 | 4.0 |
| | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | 94.2 | 3000 | 3.8 | 109.8 | 8.16E-03 | 3.24 | 1.063 | 1.77 | 2.34 |
| | Aniline | 62-53-3 | 93,13 | 36 000 | 0,065 | 184,1 | 2.05E-01 | 3.3 | 1.02 | 0,9 | 2.6 |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | 107,15 | 6500 | 0,038 | 201,4 | 2.05E-01 | 3.9 | 0.96 | 1,39 | 2.1 |
| | Quinoline | 91-22-5 | 129,16 | 6110 | 0,008 | 237,1 | 2.74E-02 | 4.45 | 1.09 | 2,03 | 0.5 |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | 143,19 | 480 | 0,0008 | 262 | 7.70E-02 | | 1.0826 | 2,61 | 2.8 |
| | Acridine | 260-94-6 | 179,22 | 38.4 | 0,00018 | 346 | 4.05E-02 | | 1.005 | 3,4 | 4.1 |
| | Carbazole | 86-74-8 | 167,21 | 1.8 | 9,9×10−8 | 354,7 | 8.76E-03 | | 1.1 | 3,72 | 2.8 |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | 168,19 | 3.1 | 0,00033 | 287 | 2.13E+01 | 5.8 | 1.09 | 4,12 | 3.9 |
| Additifs oxygénés | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | 102.18 | 12000 | 12.0-16.5 | 73 | 140-241 | | 0.74 | 1.74-1.92 | 0.94-1.57 |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | 88.15 | 43000-51000 | 17.6-60.5 | 55 | 53-138 | 3 | 0.74 | 0.94-1.6 | 0.02-1.1 |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | 102.18 | 9000 | 17.3-19.8 | 69 | 192-260 | 3.5 | 0.72 | 1.52-1.88 | 1.0 |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | 102.18 | 20000 | 10.1-13.3 | 85 | 134-272 | 3.53 | 0.77 | 1.55-1.95 | 1.6 |
| | Méthanol | 67-56-1 | 32 | miscible | 12.3 | 63 | 4.41E-01 | 1.1 | 0.79 | -0.74 | 0.4 |
| | Éthanol | 64-17-5 | 46.07 | totale | 6.67 | 78 | 4.61E-01 | 1.6 | 0.79 | -0.3 | 0.4 |
| | Butanol | 71-36-3 | 74.1 | 77000 | 0.6 | 117 | 7.79E-01 | 2.6 | 0.81 | 0.9 | 0.4 |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | 74.1 | 1.00E+06 | 5.4-5.9 | 83 | 1.0-1.5 | 2.55 | 0.786 | 0.35-0.73 | 4.10E-01 |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | 88.15 | 99.1 | 1.215 | 102.4 | 1.40E+00 | | 0.81 | 0.89 | 1.9 |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | 104.15 | grande | 0.000109 | 239 | 1.11E-08 | 3.59 | 1.025 | -1.39 | 0.6 |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | 102.13 | 1.12E+04 | 10.45 | 82.5 | 9.60E+01 | | 0.9 | 1.19 | 0.942 |

Bases de données utilisées (consultation en novembre 2013) :

- Norme NF ISO 11504 de juillet 2012
- Base de données Chemspider (http://www.chemspider.com/)
- Base de données GESTIS (http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index-2.jsp)
- Base de données sur les fiches internationales de sécurité chimique
- Base de données (http://www.Henrys-law.org)
- Base de données HSDB (http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB)
- CONCAWE (2012) CONCAWE's market fuel survey: assessing progress in biofuel blending, Evaluating oxygenate concentrations in service station fuels, CONCAWE Review, Volume 21, Number 1, Summer
- Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (INERIS –DRC-02-25590-02DF46.doc - Version n°2-1
- Donald Mackay, Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma, Sum Chi Lee, Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic
- European Union Risk Assessment report for Aniline / CAS n° 62-53-3, 1st priority list ECB (2004)
- S-EPA/SRC EPIsuite tool, v4.0 US EPA (2011)
- OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataset for p-Toluidine / CAS n°106-49-0, 207 p. UNEP -2007
- OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataset for n-Butanol / CAS n° 71-36-3, 33p. UNEP (2005)

Les graphiques suivants (Figure 27 à Figure 30) présentent les principales propriétés physico-chimiques de toutes les substances considérées et, pour comparaison, celles du benzène et du naphtalène.

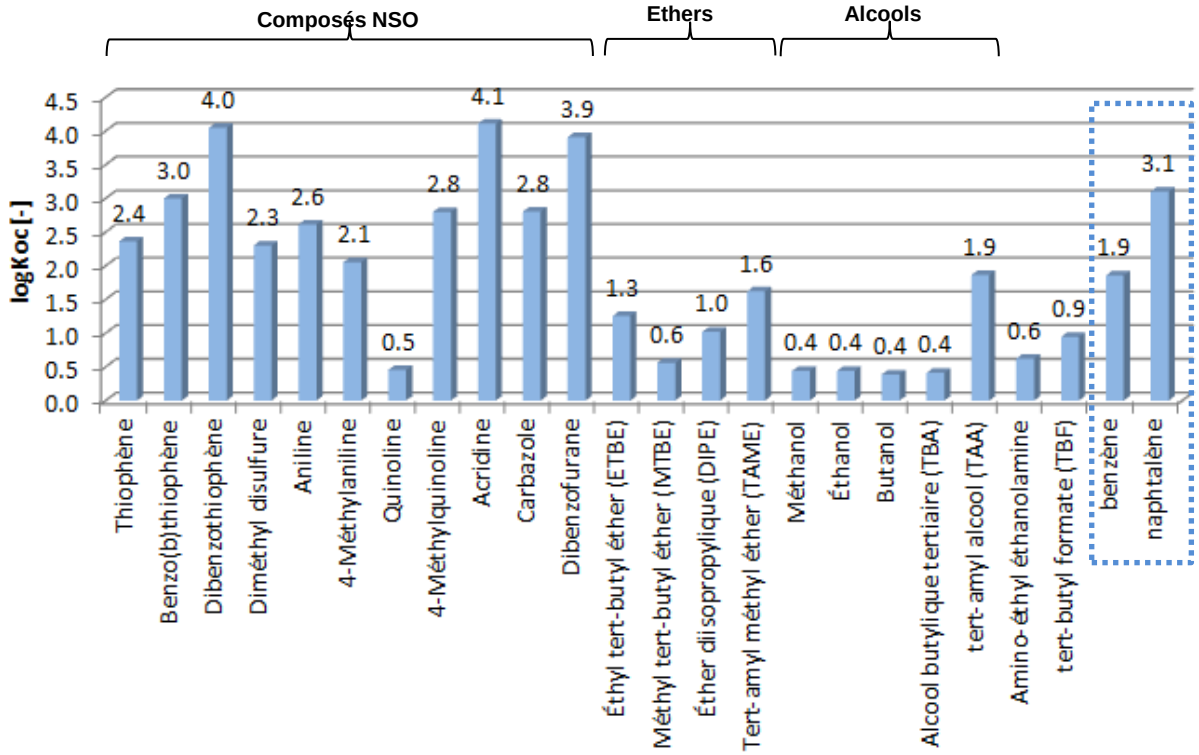



*Figure 27 : Graphique de comparaison du logKoc des différentes substances.*

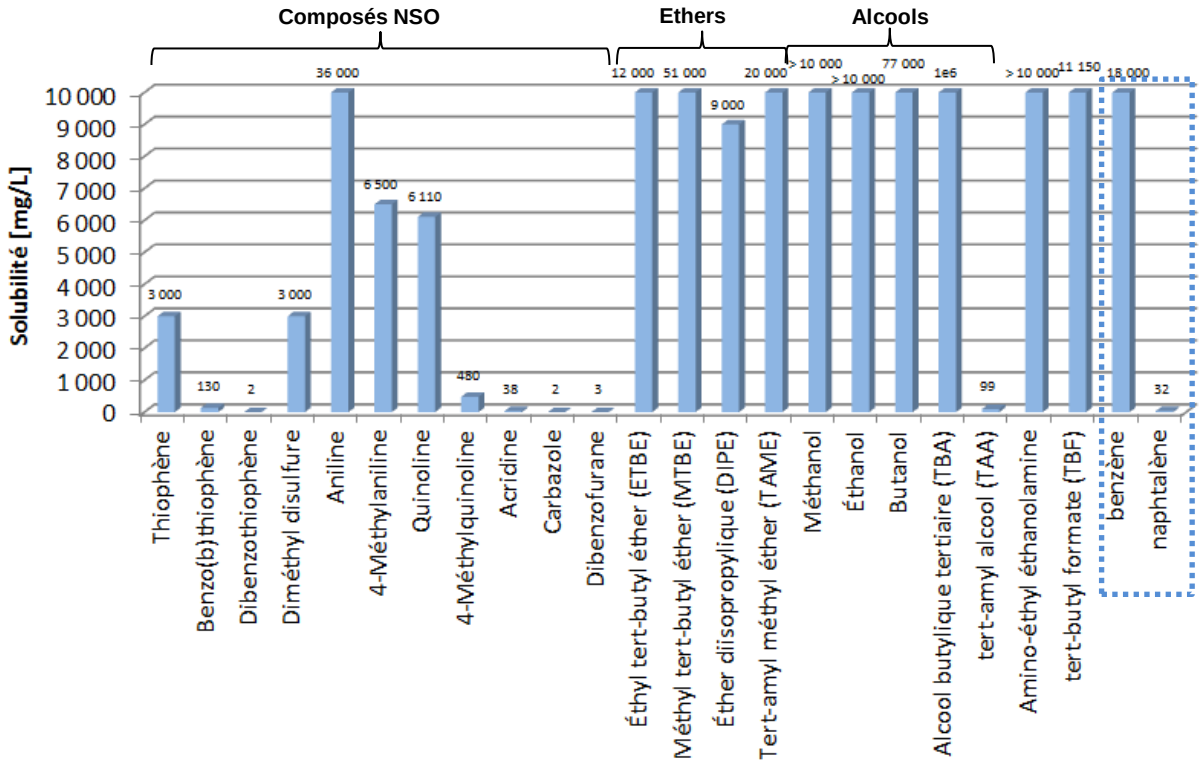



*Figure 28 : Graphique de comparaison de la solubilité pour les différentes substances.*

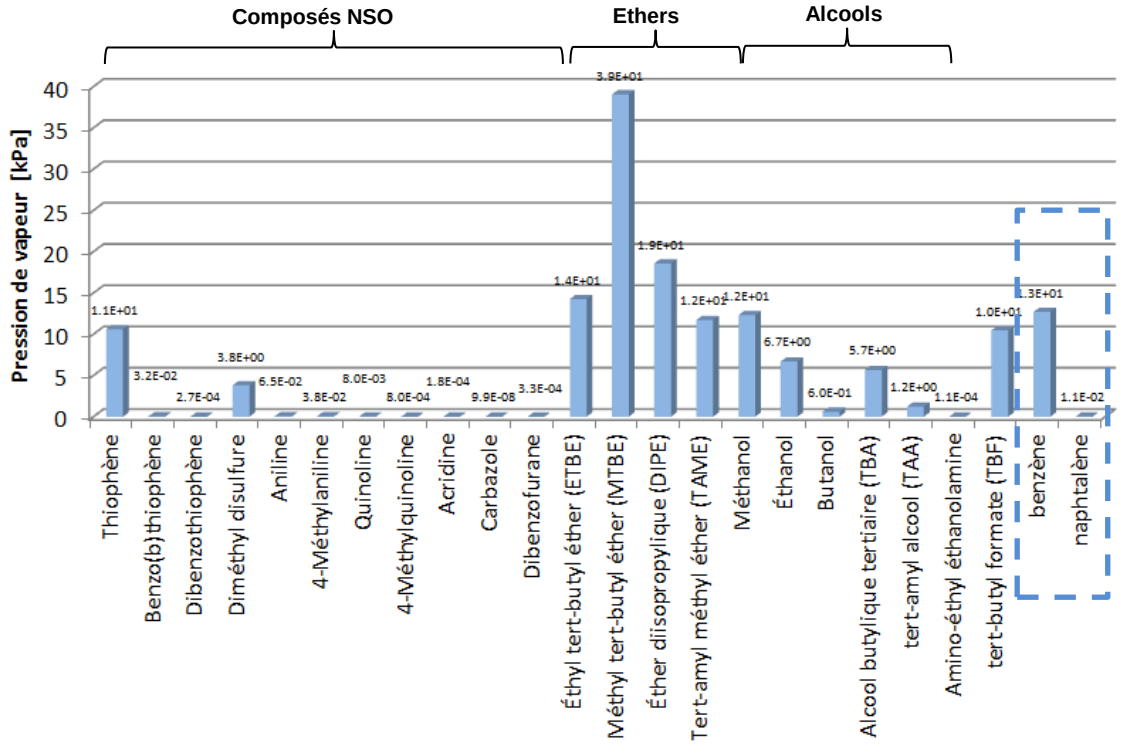



*Figure 29 : Graphique de comparaison de la pression de vapeur pour les différentes substances.*

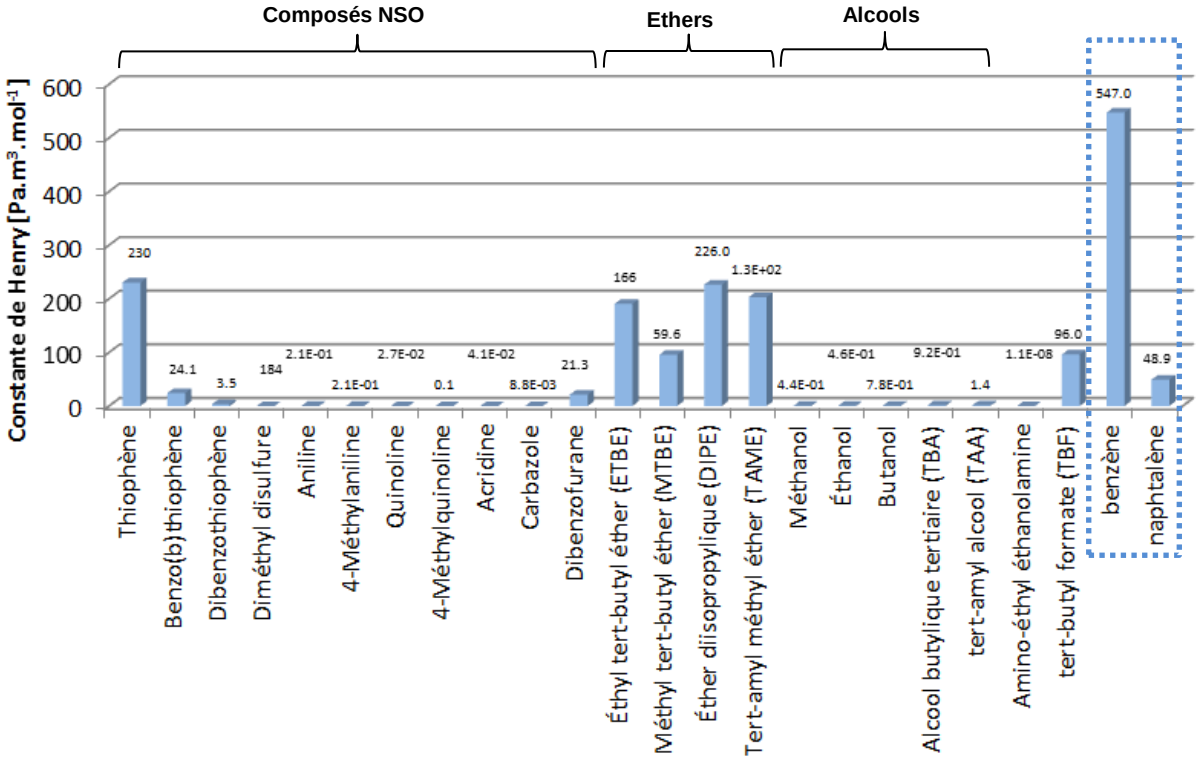



*Figure 30 : Graphique de comparaison de la constante de Henry pour les différentes substances.*

# Annexe 7 :

# Synthèse des valeurs toxicologiques de référence (VTR) disponibles pour les additifs oxygénés et composés NSO

## Revue effectuée fin novembre 2013

## Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour les additifs oxygénés et les composés NSO (revue effectuée début novembre 2013) :

| | | | Classement de cancérogénicité | | | VTR orale à seuil | | | VTR orale sans seuil | | | VTR inhalation à seuil | | | VTR inhalation sans seuil | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | US-EPA | CIRC | UE (ESIS) | Valeur (mg/kg/j) | source | effet critique | Valeur (mg/kg/j)-1 | source | effet critique | Valeur (mg/m3) | source | effet critique | Valeur (mg/m3)-1 | source | effet critique |
| Additifs oxygénés | 637-92-3 | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | - | - | - | 0,25 | RIVM, 2007 (consulté sur ITER) | Diminution du poids corporel chez le rat | - | - | - | 1,9 | RIVM, 2007 (consulté sur ITER) | Augmentation du poids du foie et des reins, congestion de la moelle osseuse chez l'animal | - | - | - |
| | | | | | | 0,01 | Valeur de prévention de l'US-EPA (2009) présentée dans AFSSA, 2010 | Augmentation du poids relatif des reins chez le rat | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 1634-04-4 | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | - | 3 | - | 0,3 | ATSDR, 1996 | Effets hépatiques *VTR intermédiaire* | 1,80E-03 | OEHHA, 1999 | Adénome et carcinome du rein, tumeur testiculaire, leucémie et lymphome | 3 | IRIS - US-EPA, 1993 | Effets rénaux et hépatiques | 2,60E-04 | OEHHA, 1999/2009 | Adénome et carcinome du rein, tumeur testiculaire, leucémie et lymphome |
| | | | | | | 0,01 | Santé Canada, 1991 | Effets rénaux et hépatiques | - | - | - | 2,5 | ATSDR, 1996 | Effets rénaux | - | - | - |
| | | | | | | 0,3 | RIVM, 2004 (consulté sur ITER) | Effets rénaux et hépatiques | - | - | - | 3,70E-02 | Santé Canada, 1991 | Effets neurocomportementaux chez le rat | - | - | - |
| | | | | | | - | - | - | - | - | - | 2,6 | RIVM, 2004 (consulté sur ITER) | Effets rénaux et hépatiques | - | - | - |
| | | | | | | - | - | - | - | - | - | 8 | OEHHA, 2000 | Toxicité rénale et hépatique, prostration, gonflement péri-oculaire | - | - | - |
| | 108-20-3 | Éther diisopropylique (DIPE) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 | PPRTV - US-EPA, 2011 *Valeur provisoire* | Effets sur le développement chez le rat | - | - | - |
| | 67-56-1 | Méthanol | - | - | - | 2 | IRIS - US-EPA, 2013 | Effet sur le développement (côtes cervicales) | - | - | - | 20 | IRIS - US-EPA, 2013 | Effet sur le développement (poids du cerveau) | - | - | - |
| | | | | | | - | - | - | - | - | - | 4 | OEHHA, 2000 | Effet sur le développement | - | - | - |
| | 64-17-5 | Éthanol | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 71-36-3 | Butanol | D | - | - | 0,1 | IRIS - US-EPA, 1990 | Ataxie et hypoactivité | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 75-65-0 | Alcool butylique tertiaire (TBA) | - | - | - | 1 | NSF International, 2002 (consulté sur ITER) | Augmentation du poids des reins chez le rat | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | mélange | Esters méthyliques d'acides gras (FAME) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 994-05-8 | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 111-41-1 | Amino-éthyl éthanolamine | - | - | Repro. 1B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 762-75-4 | tert-butyl formate (TBF) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ND | ethyl tertiary-butyl alcohol (ETBA) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 75-85-4 | tert-amyl alcool (TAA) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,00E-03 | PPRTV - US-EPA, 2013 *Valeur provisoire* | Augmentation du poids du foie chez le chien et le rat | - | - | - |
| Composés NSO | 110-02-1 | Thiophène | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 624-92-0 | Diméthyl disulfure | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 62-53-3 | Aniline | B2 | 3 | Carc. 3, Muta. 3 | 7,00E-03 | Santé Canada, 1993 | Effet sur la rate | 5,70E-03 | IRIS - US-EPA, 1994 | Divers sarcomes, notamment de la rate, chez le rat | 1,00E-03 | IRIS - US-EPA, 1993 | 2 études sources chez l'animal : absence d'effets constatés pour l'une des étude, effets sur la rate pour l'autre | 1,60E-03 | OEHHA | Sarcome de la rate / Dérivation VTR orale |
| | | | | | | 7,00E-03 | PPRTV - US-EPA, 2007 *Valeur provisoire* | Effets hématologiques et sur la rate chez le rat | 5,70E-03 | OEHHA, 2009 | Sarcome de la rate cf. IRIS - US-EPA | - | - | - | - | - | - |
| | 106-49-0 | 4-Méthylaniline | - | - | Carc. 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 91-22-5 | Quinoline | - | - | Carc. 2, Muta. 3 | - | - | - | 3 | IRIS - US-EPA, 2001 | Hémangiosarcomes et hémangioendothéliomes hépatiques | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | 3 | NSF International, 2001 (consulté sur ITER) | Idem IRIS - US-EPA, 2001 | | | | | | |
| | 95-15-8 | Benzo(b)thiophène | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 491-35-0 | 4-Méthylquinoline | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 132-64-9 | Dibenzofurane | D | - | - | 4,00E-03 | PPRTV - US-EPA, 2007 *Valeur subchronique provisoire* | Diminution de la taille et du poids de certains organes, excès de graisse abdominale chez le rat | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 132-65-0 | Dibenzothiophène | - | - | - | 1,00E-02 | PPRTV - US-EPA, 2013 *Valeur provisoire* | Effets hépatiques chez le rat (augmentation du poids du foie et modification histologiques) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 260-94-6 | Acridine | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 86-74-8 | Carbazole | - | - | - | - | - | - | 2,00E-02 | HEAST : http://rais.ornl.gov/epa/heast/Carbazole.html#sfo000086748 | Tumeur du foie chez la souris | - | - | - | - | - | - |

**Liste des acronymes et abréviations – propriétés toxicologiques :**

- AFSSA : Agence française de sécurité sanitaire des aliments
- RIVM : RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Institut néerlandais de la santé publique et de l'environnement)
- IRIS : integrated risk information system
- US-EPA : United-States environmental protection agency (agence américaine de protection de l'environnement)
- PPRTV : Provisional Peer Reviewed Toxicity Values
- HEAST : Health Effects Assessment Summary Tables
- NSF International
- ATSDR : Agency for toxic substances and disease registry (Agence pour le registre des substances toxiques et maladies aux Etats-Unis)
- OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (bureau de l'état de Californie pour l'évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement)
- ITER : International Toxicity Estimates for Risk
- HSDB : Hazardous Substances Data Bank
- INRS : Institut national de recherche et de sécurité

# Annexe 8 :

# Compilation des valeurs guides ou de gestion identifiées à l'étranger pour les milieux eau, sol et air

## Revue effectuée fin novembre 2013

## Valeurs guides et/ou de gestion des éthers et les alcools

| Composé | n°CAS | eau | source | air | source | sol | source |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Éthyl tert-butyl éther (ETBE)** | 637-92-3 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Standards:<br>Connecticut 100 ug/L<br>Michigan 49 ug/L<br>New York 50 ug/L | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| | | Etats-Unis :<br>Groundwater Action Level: entre 1 et 190 µg/l (5 états)<br>Groundwater Cleanup Level: entre 4 et 190 µg/l (2 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| | | Pays-Bas :<br>Target value for remediation of 1 µg/l within drinking water collection areas in accordance with the precautionary principle and the existing drinking water legislation.<br>Outside drinking water collection areas: 15 µg/l | VROM, 2008 / van Wezel, et al 2009 | | | | |
| **Méthyl tert-butyl éther (MTBE)** | 1634-04-4 | Etats-Unis:<br>Federal Drinking Water Guidelines:<br>EPA 20-40 ug/l<br><br>State Drinking Water Standards:<br>CALIFORNIA 13 ug/L (Secondary enforceable standard)<br>COLORADO 15 µg/l<br>DELAWARE 10 ug/L<br>MAINE 35 µg/l<br>Mississippi 240 µg/L<br>Missouri 20 µg/L<br>New Hampshire 13 µg/L<br>NEW JERSEY 70 ug/<br>NEW YORK 50 ug/L<br>Oregon 20 µg/L<br>Vermont 40 µg/L<br><br>State Drinking Water Guidelines:<br>CALIFORNIA 13 ug/L<br>CONNECTICUT 70 ug/L<br>FLORIDA 35 ug/L<br>MASSACHUSETTS 70 ug/L<br>MAINE 35 ug/L<br>NEW HAMPSHIRE 13 ug/L<br>WISCONSIN 60 ug/L | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present] | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | Etats-Unis :<br>Soil Action Level: entre 0,005 et 3910 mg/kg (20 états)<br>Soil Cleanup Level: entre 0,005 et 2400 mk/kg (18 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Etats-Unis :<br>Groundwater Action Level: entre 20 et 240 µg/l (29 états)<br>Groundwater Cleanup Level: entre 6.4 et 200 µg/l (24 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 12 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 9,4 µg/m3 // usage industriel : 47 µg/m3 | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 43 mg/kg // usage industriel : 220 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,0028 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Canada :<br>Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Aesthetic guidelines (AG) : 15 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Drinking water standard : 15 µg/L | Health Canada (may 2008) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality<br><br>Generic Numerical Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 320 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 700 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |
| | | Canada :<br>Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life<br>Freshwater : 10 000 µg/L // Marine water : 5 000 µg/L<br>Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 200 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Aquatic Life - Feshwater : 34 000 µg/L // Marine water : 4400 µg/L // Abreuvage : 11 000 µg/L | Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - December 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/aquatic%20life/aql_summary_7.1_en.pdf<br><br>Ontario (Juillet 1994)<br><br>Generic Numerical Water Standards - Colombie Brittanique | | | | |
| | | Danemark :<br>suggested toxicity level: 350 µg/L in water<br>legally enforced drinking water quality standard: 5 µg/l | BEK, 2007 | | | Finlande :<br>threshold value : 0.1 mg/kg<br>lower critical limit : 5 mg/kg<br>higher critical limit : 50 mg/kg | Décret 214/2007 (SYKE, 2009) du gouvernement finlandais sur les provisions en relation avec la contamination et la remédiation des sols |
| | | Pays-Bas:<br>proposal for a drinking water standard of 1 µg/l, considering the precautionary principle<br>Target value for remediation of 1 µg/l within drinking water collection areas in accordance with the precautionary principle and the existing drinking water legislation.<br>Outside drinking water collection areas, 15 µg/l | RIVM, 2004<br>VROM, 2008 / van Wezel, et al 2009 | | | | |
| | | Pays-Bas :<br>Eaux souterraines - Indicative level for serious GW contamination : 9400 µg/L | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM | | | Pays-Bas :<br>Indicative level for serious Soil contamination : 100 mg/kg | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM |
| | | Allemagne :<br>Eaux souterraines - level of insignificance : 15 µg/l (ne représente pas une valeur de gestion réglementaire sur la qualité des eaux souterraines mais une valeur d'évaluation de la contamination des eaux souterraines) | Altmayer et al, 2004 | | | | |
| | | | | | | Royaume-Uni :<br>Generic Assessment Criteria (détermine le besoin d'investigations approfondies et d'une évaluation des risques quantitative)<br>Usage résidentiel avec jardin potager : 49 mg/kg // Usage résidentiel sans jardin potager : 73 mg/kg // Usage jardin ouvrier (allotments) : 23 mg/kg // Usage commercial : 7900 mg/kg | Soil Generic Assessment Criteria for Human Health Risk Assessment (CL:AIRE, January 2011) |
| | | | | | | Australie :<br>Health Investigation Levels (tout usage : résidentiel avec jardin et sols accessibles, établissements accueillant des enfants, résidentiel sans jardin, usage récréatif, parcs, aires de jeux, usage commercial/industriel) : 0,5 mg/kg | Department of Environment and Conservation, Assessment levels for Soil, Sediment and Water (février,2010) |
| | | Suisse :<br>2 µg/l - guideline value in groundwater. precaution value and used as a tracer for gasoline compounds in groundwater | BUWAL, 2004b | | | | |
| **Éther diisopropylique (DIPE)** | 108-20-3 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Standards:<br>Connecticut 100 ug/L<br>Michigan 30 ug/L<br>New York 50 ug/L | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | Etats-Unis :<br>Soil Action Level: entre 0,37 et 600 mg/kg (4 états)<br>Soil Cleanup Level: / | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Guidelines:<br>New Hampshire 120 ug/L | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present | | | | |
| | | Etats-Unis :<br>Groundwater Action Level: entre 1 et 1200 µg/l (7 états)<br>Groundwater Cleanup Level: entre 120 et 20 000 µg/l (3 états) | State Response Summary<br>for the<br>2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous<br>Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out<br>of Service Tanks<br>(December 2006) | | | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 1 500 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 730 µg/m3 // usage industriel : 3 100 µg/m3 | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 2 400 mg/kg // usage industriel : 10 000 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,37 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |

| Composé | n°CAS | eau | source | air | source | sol | source |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tert-amyl méthyl éther (TAME)** | 994-05-8 | Etats-Unis:<br>State Drinking Water Standards:<br>Connecticut 100 ug/l<br>Michigan 190 ug/L<br>New York 50 ug/L | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | Etats-Unis:<br>Soil Action Level: entre 3,6 et 3900 mg/kg (3 états)<br>Soil Cleanup Level: / | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Etats-Unis:<br>Groundwater Action Level: entre 1 et 750 µg/l (6 états)<br>Groundwater Cleanup Level: entre 130 et 140 µg/l (2 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| **Méthanol** | 67-56-1 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Guidelines:<br>FLORIDA 5 000 ug/L<br>MINNESOTA 3000 ug/L<br>NEW HAMPSHIRE 4,000 ug/L<br>WISCONSIN 5000 ug/L | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | | |
| | | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 60.489 (USEPA); U.S. National Archives and Records Administration's Electronic Code of Federal Regulations. Available from, as of October 7, 2011 | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 7 800 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 4 200 µg/m3 // usage industriel : 18 000 µg/m3 | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 31 000 mg/kg // usage industriel : 310 000 mg/kg // protection des eaux souterraines : 1,6 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 200 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Drinking water standard : 18 000 µg/L | Ontario (Juillet 1994)<br><br>Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 31 000 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 100 000 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |
| | | Pays-Bas :<br>Eaux souterraines - Indicative level for serious GW contamination : 24000 µg/L | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM | | | Pays-Bas :<br>Indicative level for serious Soil contamination : 30 mg/kg | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM |
| **Éthanol** | 64-17-5 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Standards:<br>Michigan 1,9 µg/l<br>New York 50 µg/l | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | [40 CFR 60.489 (USEPA); U.S. National Archives and Records Administration's Electronic Code of Federal Regulations. Available from, as of February 10, 2012: | Etats-Unis :<br>Soil Action Level: entre 3,39 et 380 mg/kg (3 états)<br>Soil Cleanup Level: 40 mk/kg (1 état) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Etats-Unis :<br>Groundwater Action Level: entre 1 et 10 000 µg/l (6 états)<br>Groundwater Cleanup Level: 10 000 µg/l (1 état) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| | | Australie :<br>Trigger values for freshwater :<br>Level of protection (99 % species) : 400 µg/L // Level of protection (95 % species) : 1400 µg/L // Level of protection (90 % species) : 2400 µg/L // Level of protection (80 % species) : 4000 µg/L | Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality (octobre, 2010) | | | | |
| **Butanol** | 71-36-3 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Guidelines:<br>MINNESOTA 700 ug/l<br>FLORIDA 700 ug/l | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 60.489 (7/1/2000) | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 1 500 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 6 100 mg/kg // usage industriel : 62 000 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,32 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Drinking water standard : 3 700 µg/L | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 6 100 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 61 000 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |
| | | Pays-Bas :<br>Eaux souterraines - Indicative level for serious GW contamination : 5600 µg/L | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM | | | Pays-Bas :<br>Indicative level for serious Soil contamination : 30 mg/kg | Dutch Soil Remediation Circular 2009<br>VROM |
| **Alcool butylique tertiaire (TBA)** | 75-65-0 | Etats-Unis:<br>State Drinking Water Standards:<br>CALIFORNIA 12 ug/l<br>Connecticut 100 µg/l<br>MASSACHUSETTS 120 ug/L<br>Michigan 3900 µg/l<br>NEW HAMPSHIRE 40 ug/L<br>NEW JERSEY 100 ug/L<br>New York 50 µg/l | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present<br>State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | Etats-Unis:<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 60.489 (7/1/2000) | Etats-Unis:<br>Soil Action Level: entre 0,005 et 78000 mg/kg (4 états)<br>Soil Cleanup Level: entre 4,1 et 5,7 mk/kg (2 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Etats-Unis:<br>Groundwater Action Level: entre 43 et 3900 µg/l (8 états)<br>Groundwater Cleanup Level: entre 40 et 2200 µg/l (5 états) | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) | | | | |
| **tert-amyl alcool (TAA)** | 75-85-4 | | | | | | |
| **Amino-éthyl éthanolamine** | 111-41-1 | | | Etats-Unis:<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 60.489 (7/1/91) | | |
| **tert-butyl formate (TBF)** | 762-75-4 | | | | | | |

## Valeurs guides et/ou de gestion des composés NSO

| Composé | n°CAS | eau | source | air | source | sol | source |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Thiophène** | 110-02-1 | | | | | Canada :<br>Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - usage agricole : 0,1 mg/kg<br>(valeur provisoire à utiliser en attendant que des "soils quality guidelines" soient produites selon le protocole CCME) | Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - September 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/SOIL/rev_soil_summary_tbl_7.0_e.pdf |
| **Benzo(b)thiophène** | 95-15-8 | | | | | | |
| **Dibenzothiophène** | 132-65-0 | | | | | | |
| **Diméthyl disulfure** | 624-92-0 | Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 0,2 µg/L | Ontario (Juillet 1994) | | | | |
| **Aniline** | 62-53-3 | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | | |
| | | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 116.4 (USEPA); U.S. National Archives and Records Administration's Electronic Code of Federal Regulations. Available from, as of May 28, 2010 | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 12 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 1 µg/m3 // usage industriel : 4,4 µg/m3 | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 85 mg/kg // usage industriel : 300 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,0039 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Canada :<br>Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life<br>Freshwater : 2,2 µg/L<br>Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 2 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Aquatic Life - Feshwater and marine water : 20 µg/L<br>Drinking water standard : 120 µg/L | Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - December 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/aquatic%20life/aql_summary_7.1_en.pdf<br><br>Ontario (Juillet 1994)<br><br>Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 850 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 3 000 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |
| | | Australie :<br>Trigger values for freshwater :<br>Level of protection (99 % species) : 8 µg/L // Level of protection (95 % species) : 250 µg/L // Level of protection (90 % species) : 1100 µg/L // Level of protection (80 % species) : 4800 µg/L | Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality (octobre, 2010) | | | | |
| **4-Méthylaniline** | 106-49-0 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Guidelines:<br>FLORIDA 150 ug/l | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 60.489 (USEPA); U.S. National Archives and Records Administration's Electronic Code of Federal Regulations. Available from, as of June 2, 2010 | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 2,2 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 16 mg/kg // usage industriel : 57 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,00092 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Drinking water standard : 3,5 µg/L | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 26 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 91 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |
| **Quinoline** | 91-22-5 | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | | |
| | | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 116.4 (7/1/2001) | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 0,021 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 0,16 mg/kg // usage industriel : 0,57 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,000068 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Canada :<br>Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life<br>Freshwater : 3,4 µg/L<br>Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 10 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Aquatic Life - Feshwater and marine water : 34 µg/L | Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - December 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/aquatic%20life/aql_summary_7.1_en.pdf<br><br>Ontario (Juillet 1994)<br><br>Generic Numerical Water Standards - Colombie Brittanique | | | Canada :<br>Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - usage agricole : 0,1 mg/kg<br>(valeur provisoire à utiliser en attendant que des "soils quality guidelines" soient produites selon le protocole CCME) | Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - September 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/SOIL/rev_soil_summary_tbl_7.0_e.pdf |
| **4-Méthylquinoline** | 491-35-0 | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | | |
| | | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | 40 CFR 116.4 (7/1/2001) | | |
| **Dibenzofurane** | 132-64-9 | | | Etats-Unis :<br>Listed as a hazardous air pollutant | Clean Air Act as amended in 1990, Sect. 112 (b) (1) Public Law 101-549 Nov. 15, 1990 | | |
| | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - Eau du robinet : 5,8 µg/L | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL | | | Etats-Unis :<br>Screening level (Target Hazard Quotient = 1.0) - usage résidentiel : 78 mg/kg // usage industriel : 1 000 mg/kg // protection des eaux souterraines : 0,11 mg/kg | USA Environmental Guidelines & Standards<br>http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm<br>EPA Regions 3,6,9 RSL |
| | | Ontario - Canada :<br>PROVINCIAL WATER QUALITY OBJECTIVE pour l'eau de surface (rivières, lacs, sources) - Protection de la vie aquatique et usage récréatif : 0,3 µg/L | Ontario (Juillet 1994) | | | | |
| **Acridine** | 260-94-6 | Canada :<br>Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life<br>Freshwater : 4,4 µg/L<br>Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Aquatic Life - Feshwater and marine water : 0,5 µg/L | Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - December 2007<br>http://esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/aquatic%20life/aql_summary_7.1_en.pdf<br><br>Generic Numerical Water Standards - Colombie Brittanique | | | | |
| **Carbazole** | 86-74-8 | Etats-Unis :<br>State Drinking Water Guidelines:<br>FLORIDA 7.5 ug/l | USEPA/Office of Water; Federal-State Toxicology and Risk Analysis Committee (FSTRAC). Summary of State and Federal Drinking Water Standards and Guidelines (11/93) To Present | | | Etats-Unis :<br>Soil Action Level: entre 0,11 et 980 mg/kg (2 états)<br>Soil Cleanup Level: / | State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks (December 2006) |
| | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Generic Numerical Water Standards<br>Drinking water standard : 34 µg/L | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique | | | Colombie Brittanique - Canada :<br>Agricultural, Urban Park, Residential Soil Standard : 240 mg/kg // Commercial, Industrial Soil Standard : 860 mg/kg | Generic Numerical Soil and Water Standards - Colombie Brittanique |

# Annexe 9

# Normes relatives à l’analyse des additifs oxygénés et des composés NSO

## Matrice Eau :

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Ethyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | **NF EN ISO 10301** (1997) : Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse (**non cité dans la norme mais adaptée par les laboratoires**) | | **LQ** : N/A | **Extraction** : Méthode par espace de tête, Les échantillons sont placés dans des flacons scellés dans lesquels le rapport volume d'eau / volume d'air est fixé, La température des échantillons est maintenue entre 50°C et 80°C dans un système thermostaté afin de se placer dans des conditions d'équilibre (30min) ; **Analyse :** GC/ECD ; **Point d'attention** : Ajout d'un excès de thiosulfate de sodium dans le flacon de prélèvement pour éviter la formation de méthanes trihalogénés par réaction entre les halogènes libres et les matières organiques présentes dans l´échantillon. |
| | | - | **EPA-OGWDW/TSC: 524.3** (2009): Purgeable Organic Compounds in Water by GCMS | **LD** = 0,010 µg/L en full scan | **Analyse** : Un volume fixe d'échantillon (5mL) est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte (He) pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés sur un support adsorbant (pas défini), Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite déplacés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse ; **Point d'attention** : Les échantillons sont déchlorés à l'aide d'acide ascorbique et le pH est ajusté à 2, avec de l'acide maléique. |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | **Method 5030** can be used for most volatile organic compounds that have boiling points below 200°C and are insoluble or slightly soluble in water. Volatile water-soluble compounds can be included in this analytical technique; however, quantitation limits (by GC or GC/MS) in some cases are approximately ten times higher with erratic precision because of poor purging efficiency. The method is also limited to compounds that elute as sharp peaks from a coated capillary column. Such compounds include low molecular weight halogenated hydrocarbons, aromatics, ketones, nitriles, acetates, acrylates, ethers, and sulfides. The purging efficiency can be improved for water soluble analytes, e.g. ketones and alcohols, when purging at an elevated temperature of 80 deg. C as compared to 20 deg. or 40 deg. C. **Point d'attention**: Problems are often encountered with the analysis of methyl t-butyl ether (MTBE) and related fuel oxygenated compounds, both with the effectiveness of the analytical methods, and the evaluation of the resulting data. These fuel oxygenated compounds generally include: methyl t-butyl ether (MTBE), ethyl t-butyl ether (ETBE), t-amyl methyl ether (TAME), diisopropyl ether (DIPE), t-amyl ethyl ether (TAEE), t-amyl alcohol (TAA) and t-butyl alcohol (TBA) ; **Analyse** : purge-and-trap GC or GC/MS |
| | | | **USGS-NWQL: O-4024-03 (2003)**: Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | LD = 0,0524 µg/L | Volatile organic compounds are purged from the sample matrix by simultaneously bubbling helium through a 25-mL aqueaous sample and heating at 65oC. The compounds are trapped in a tube containing suitable sorbent materials and then thermally desorbed into a capillary gas chromatographic column interfaced to a mass spectrometer system. Selected compounds are identified by using strict identification criteria, which include analyzing standard reference materials and comparing retention times and relative ratios of the mass spectra. Compounds are quantitated using interal standard procedures. Quantitation that is extrapolated less than the lowest calibration standard is qualified as "estimated" to signify the lower confidence in the extrapolated concentration. Compounds are not quantitated if they do not strictly adhere to identification criteria. Compounds identified with concentrations within the calibration range are reported without qualification, unless quality control or holding times are compromised. **Analyse**: Heated purge and trap - GC/MS |
| | | | **USGS-NWQL: O-4127-96 (1996)**: Volatile Organic Compounds in Water by GC-MS | LD = 0,06 µg/L | Volatile organic compounds are purged from the sample matrix by bubbling helium through a 25-mL aqueous sample. The compounds are trapped in a tube containing suitable sorbent materials and then thermally desorbed into a Megabore capillary gas chromatography column interfaced to a mass spectrometer system. Selected compounds are identified by using strict qualification criteria, which include analyzing standard reference materials and comparing retention times and relative ratios of the mass spectra. Tentatively identified compounds are compared to spectra in the National Institute of Standards and Technology (NIST) libraries. Compounds are quantitated using internal standard procedures. Quantitation that is extrapolated less than the lowest calibration standard is qualified as ?estimated? to signify the lower confidence in the extrapolated concentration. Compounds are not quantitated if they do not strictly adhere to qualification criteria. Compounds identified with concentrations within the calibration range are reported without qualification, unless quality control or holding times are compromised. Analyse : Purge and Trap - GC/MS |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | **NF EN ISO 10301** (1997) : Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse. **(non cité dans la norme mais adaptée par les laboratoires)** | | **LQ** : N/A | **Extraction** : Méthode par espace de tête, Les échantillons sont placés dans des flacons scellés dans lesquels le rapport volume d'eau / volume d'air est fixé, La température des échantillons est maintenue entre 50°C et 80°C dans un système thermostaté afin de se placer dans des conditions d'équilibre (30min) ; **Analyse :** GC/ECD ; **Point d'attention** : Ajout d'un excès de thiosulfate de sodium dans le flacon de prélèvement pour éviter la formation de méthanes trihalogénés par réaction entre les halogènes libres et les matières organiques présentes dans l´échantillon. |
| | | - | **EPA-OGWDW/TSC: 524.3** (2009): Purgeable Organic Compounds in Water by GCMS | **LD** = 0,020 µg/L en full scan | **Analyse** : Un volume fixe d'échantillon (5mL) est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte (He) pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés sur un support adsorbant (pas défini), Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite déplacés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse ; **Point d'attention** : Les échantillons sont déchlorés à l'aide d'acide ascorbique et le pH est ajusté à 2, avec de l'acide maléique. |
| | | | **EPA-NERL: 502.2 (by PID) (1995)**: VOCs in Water by GC/PID/ELCD | N/A | Inert gas is bubbled through a water sample to purge highly volatile organic compounds with low water solubility. Purged sample compounds are trapped in a tube containing suitable sorbent materials. When purging is complete, the sorbent tube is heated and backflushed with helium to desorb the trapped compounds onto a capillary gas chromatography (GC) column. The concentrations of compounds from the trap are measured using a capillary column GC system equipped with a photoionization detector (PID) and an electrolytic conductivity detector (ELCD) placed in series. **Analyse**: Purge and trap - GC/PID/ELCD |
| | | | **EPA-NERL: 524.2 (1995)**: VOCs in Water Using GCMS | LD=0,09 µg/L | Inert gas is bubbled through a water sample to purge volatile organic compounds with low water solubility. Purged compounds are trapped in a tube containing suitable sorbent materials. When purging is complete, the sorbent tube is heated and backflushed with helium to desorb the trapped compounds into a capillary gas chromatography (GC) column. The concentrations of compounds from the trap are measured using a capillary column GC system equipped with a mass spectrometer (MS). **Analyse** : Purge and Trap - GC/MS |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **Standard Methods: 6200B**: Volatile organic compounds in Water by Purge and Trap Capillary-Column GC/MS Method | LD=0,45 µg/L | Volatile organic compounds are transferred from the aqueous to the gaseous phase by bubbling an inert gas through a water sample contained in a purging chamber. The vapor is swept through a sorbent trap that adsorbs the analytes of interest. After purging is complete, the trap is heated and backflushed with the inert gas to desorb the compounds onto a GC column. The GC is temperature-programmed to separate the compounds. The detector is a mass spectrometer. **Analyse** : Purge and Trap - GC/MS |
| | | | **Standard Methods: 6200C**: Volatile organic compounds in Water by Purge and Trap Capillary-Column GC Method | LD=0,41 µg/L | Volatile organic compounds are transferred from the aqueous to the gaseous phase by bubbling an inert gas through a water sample contained in a purging chamber. The vapor is swept through a sorbent trap that adsorbs the analytes of interest. After purging is complete, the trap is heated and backflushed with the inert gas to desorb the compounds onto a GC column. The GC is temperature-programmed to separate the compounds. |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | | **ASTM: D5790 (1995)**: Purgeable Organic Compounds in Water | LD=0,22 µg/L | Volatile organic compounds with low water-solubility are purged from the sample matrix by bubbling an inert gas through the aqueous sample. Purged sample components are trapped in a tube containing suitable sorbent materials. When purging is complete, the sorbent tube is heated and backflushed with inert gas to desorb the trapped sample components into a capillary gas chromatography (GC) column interfaced to a mass spectrometer (MS). The GC column is temperature programmed to separate the test method analytes which are then detected with the MS. Compounds eluting from the GC column are identified by comparing their measured mass spectra and retention times to reference spectra and retention times in a database. Reference spectra and retention times for analytes are obtained by the measurement of calibration standards under the same conditions used for the samples. The concentration of each identified component is measured by relating the MS response of the quantitation ion produced by that compound to the MS response of the quantitation ion produced by a compound that is used as an internal standard. Surrogate analytes, whose concentrations are known in every sample, are measured with the same internal standard calibration procedure. **Analyse**: Purge and Trap - GC/MS |
| | | | **USGS-NWQL: O-4127-96 (1996)**: Volatile Organic Compounds in Water by GC-MS | LD=0,072 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4024-03 (2003)**: Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | LD=0,0381 µg/L | **Analyse**: Les COV sont extraits (purgés) de l'échantillon par dégazage à l'He à travers un échantillon liquide 25 mL chauffé à 65°C, Les composés sont ensuite piégés sur un support adsorbant (tube) spécifique, puis désorbé thermiquement jusqu'au GC/MS ; **Point d'attention**: Etalonnage interne ; meilleur taux de recouvrement à pH =2 qu'à pH=7 |
| Ether diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | - | **EPA-OGWDW/TSC: 524.3** (2009): Purgeable Organic Compounds in Water by GCMS | **LD** = 0,014 µg/L en full scan | **Analyse** : Un volume fixe d'échantillon (5mL) est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte (He) pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés sur un support adsorbant (pas défini), Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite déplacés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse ; **Point d'attention** : Les échantillons sont déchlorés à l'aide d'acide ascorbique et le pH est ajusté à 2, avec de l'acide maléique. |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4024-03 (2003)**: Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | LD=0,0413 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4127-96 (1996):** Volatile Organic Compounds in Water by GC-MS | LD=0,053 µg/L | Méthode décrite plus haut |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Méthanol | 67-56-1 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **LD** = 21 µg/L par distillation azéotropique | **Injection** : L'échantillon peut être introduit dans le GC par différentes techniques dont : l'injection liquide directe, l'injection après distillation azéotropique (EPA 5031), après extraction par solvant. **Analyse** : GC/FID |
| | | | **EPA-RCA: 8260B (1996)**: Volatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | Volatile compounds are introduced into a GC with a capillary column by a purge-and-trap method or by other methods including **azeotropic distillation and direct injection**. Identification of target analytes is accomplished by comparing their mass spectra with the electron impact (or electron impact-like) spectra of authentic standards. Quantitation is accomplished by comparing the response of a major ion relative to an internal standard using a five-point calibration curve. **Analyse**: GC/MS |
| Ethanol | 64-17-5 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **LD** = 12 µg/L par distillation azéotropique | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 8260B (1996)**: Volatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | Méthode décrite plus haut |
| Butanol | 71-36-3 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **LD** = 8 µg/L par distillation azéotropique | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 8260B (1996)**: Volatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | - | **EPA-OGWDW/TSC: 524.3** (2009): Purgeable Organic Compounds in Water by GCMS | **LD** = 0,046 µg/L en full scan | **Analyse** : Un volume fixe d'échantillon (5mL) est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte (He) pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés sur un support adsorbant (pas défini), Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite déplacés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse ; **Point d'attention** : Les échantillons sont déchlorés à l'aide d'acide ascorbique et le pH est ajusté à 2, avec de l'acide maléique. |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | LD=7 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 8260B (1996)**: Volatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4024-03 (2003)**: Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | LD=0,4993µg/L | Méthode décrite plus haut |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | - | **EPA-OGWDW/TSC: 524.3** (2009): Purgeable Organic Compounds in Water by GCMS | **LD** = 0,017 µg/L en full scan | **Analyse** : Un volume fixe d'échantillon (5mL) est dégazé avec un volume fixe de gaz inerte (He) pour extraire les composés volatils qui sont ensuite adsorbés sur un support adsorbant (pas défini), Une fois le processus de dégazage terminé, le piège est chauffé pour désorber les composés volatils qui sont ensuite entrainés par le gaz vecteur vers une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse ; **Point d'attention** : Les échantillons sont déchlorés à l'aide d'acide ascorbique et le pH est ajusté à 2, avec de l'acide maléique. |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4024-03 (2003)**: Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | LD=0,035µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **USGS-NWQL: O-4127-96 (1996):** Volatile Organic Compounds in Water by GC-MS | LD=0,06µg/L | Méthode décrite plus haut |
| Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | - | - | | |
| tert-butyl formate (TBF) | 8052-42-4 | - | - | | |
| Tert-amyl alcool (TAA) | 78-85-4 | - | **USGS-NWQL: O-4024-03** (2003): Volatile organic compounds, whole water, gas chromatography/mass spectrometry, heated purge and trap | **LD** = 0,2155 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 5030C (2003)**: Purge-and-Trap for Aqueous Samples | N/A | Méthode décrite plus haut |
| Thiophène | 110-02-1 | - | - | - | |
| Diméthyl disulfure | 624-92-0 | - | - | - | |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Aniline | 62-53-3 | - | **EPA - METHOD 8131** (1996) : ANILINE AND SELECTED DERIVATIVES BY GAS CHROMATOGRAPHY | **LD** : 2,3 µg/L | **Extraction** : Les échantillons d'eau sont extraits à pH > 11 avec du dichlorométhane (Méthodes 3510 ou 3520). Si nécessaire, les échantillons peuvent être purifiés en utilisant la méthode 3620 (Florisil) et/ou la méthode 3640 (chromatographie par perméation de gel). Avant l'analyse par GC/NPD, étape de transfert de solvant addition de 3-4 ml de toluène dans le flacon juste avant la concentration ultime sous jet d'azote ; **Analyse** : GC/NPD ou GC/MS. |
| | | | **EPA-EAD: 1625**: Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS | N/A | **Extraction** : A pH=12-13, puis à pH<2 avec du dichlorométhane par utilisation de techniques d'extraction en continu. L'extrait est ensuite séché sur du sulfate de sodium et concentrée à 1mL. Un étalon interne est ajouté à l'extrait. Celui-ci est ensuite injecté directement dans le système de chromatographie en phase gazeuse<br>**Analyse** : GC/MS<br>**Point d'intérêt** : Des analogues marqués des composés d'intérêts sont ajoutés à l'échantillon d'eau, avant l'extraction. Résultats d'essais inter-laboratoires en référence. |
| | | | **EPA-RCA: 8270D (1998)** : Semivolatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | The samples are prepared for analysis by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using the appropriate sample preparation (refer to Method 3500) and, if necessary, sample cleanup procedures (refer to Method 3600). The semivolatile compounds are introduced into the GC/MS by injecting the sample extract into a gas chromatograph (GC) with a narrow-bore fused-silica capillary column. The GC column is temperature-programmed to separate the analytes, which are then detected with a mass spectrometer (MS) connected to the gas chromatograph. Analytes eluted from the capillary column are introduced into the mass spectrometer via a jet separator or a direct connection. Identification of target analytes is accomplished by comparing their mass spectra with the electron impact (or electron impact-like) spectra of authentic standards. Quantitation is accomplished by comparing the response of a major (quantitation) ion relative to an internal standard using a five-point calibration curve. **Sample preparation procedure**: Water (including TCLP leachates) - Methods 3510 (extraction liquide/liquide avec du chlorure de méthylène), 3520 (extraction liquide/liquide en continue), 3535 (SPE) ; **Analyse** : GC/MS |
| 4-Méthylaniline | 106-49-0 | - | - | | |
| Quinoline | 91-22-5 | - | **EPA-ORD / EPA-OST: 538** (2009): Determination of Selected Organic Contaminants in Drinking Water by Direct Aqueous Injection-Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (DAI-LC/MS/MS) | **LD** = 1,2 µg/L | **Analyse** : Injection directe de l'échantillon en LC/MS/MS (mode ESI). Phase mobile : Formiate d'ammonium/méthanol. La concentration de chacun des analytes est déterminée par étalonnage interne. Volume d'injection : 50µL |
| Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | | **EPA-EAD: 1625**: Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS | **LD** = N/A | Méthode décrite plus haut |
| 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | - | - | | |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Dibenzofurane | 132-64-9 | - | **EPA-EAD: 1625**: Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS | **LD** : 10 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **EPA-RCA: 8270D (1998)**: Semivolatile Organic Compounds by GC/MS | LD=10µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **DOE: OM100R (1997)**: Semivolatile Organic Compounds in Multimedia Samples by Capillary Column Ion Trap MS | LD=45µg/L | Method similar to **Method 8270** ; The concentrations of certain SVOCs in a sample are determined us a capillary column gas chromatography (GC) system with an mass spectrometer (MS) ion trap detector ; **Analyse** : GC/MS |
| Dibenzothiophène | 132-65-0 | | **EPA-EAD: 1625**: Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS | **LD** : 10 µg/L | Méthode décrite plus haut |
| Acridine | 260-94-6 | - | - | | |
| Carbazole | 86-74-8 | - | **USGS-NWQL: O-1433-01** (2001): Wastewater compounds in water by SPE and GC/MS | **LD** = 0,11µg/L | **Extraction**: L'eau filtrée est ensuite extraite avec des cartouches SPE en polypropylène contenant une résine polystyrène-divinylbenzène. Les cartouches sont ensuite séchées avec un courant de 2L/min de N2 pendant 45min. Après séchage, un mélange de 15ML de dichlorométhane et de diéthyl-éther à 4:1 est utilisé pour extraire les composés adsorbés sur les cartouches SPE. L'extrait est évaporé par un léger courant de N2, jusqu'à un volume de 0,4 mL.<br>**Analyse**: GC/MS<br>**Point d'attention**: Les échantillons sont filtrés sur site pour retirer les matières en suspensions (filtre en fibre de verre de diamètre de pore = 0,7µm). |
| | | | **EPA-EAD: 1625**: Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS | LD=20µg/L | Méthode décrite plus haut |
| | | | **DOE: OM100R (1997)**: Semivolatile Organic Compounds in Multimedia Samples by Capillary Column Ion Trap MS | LD=29µg/L | Méthode décrite plus haut |

# Matrice Sol :

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Ethyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | - **NF ISO 22155** (2013): Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique **(Non cité dans la norme mais adapté par les laboratoires)** | | entre 0,2 et 0,5 mg/kg (GC/FID) entre 0,01 et 0,2 mg/kg (GC/ECD) | **Extraction** : Agitation: Méthanol<br>**Analyse** : Méthode par espace de tête statique GC/FID ou GC/ECD ou GC/MS<br>**Point d'attention** : Prise d'essai: 25g - 50g |
| Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | - **NF ISO 22155** (2013): Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique | | entre 0,2 et 0,5 mg/kg (GC/FID) entre 0,01 et 0,2 mg/kg (GC/ECD) | Méthode décrite plus haut |
| Ether diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | - | - | | |
| Méthanol | 67-56-1 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **-** | **Injection** : 'injection après distillation azéotropique (EPA 5031), ou extraction par solvant.<br>**Analyse** : GC/FID |
| Ethanol | 64-17-5 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **-** | Méthode décrite plus haut |
| Butanol | 71-36-3 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **-** | Méthode décrite plus haut |
| Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | - | **EPA-RCA: 8015C** (2007): Nonhalogenated Organics by GC-FID | **-** | Méthode décrite plus haut |
| Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | - **NF ISO 22155** (2013): Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique | | entre 0,2 et 0,5 mg/kg (GC/FID) entre 0,01 et 0,2 mg/kg (GC/ECD) | Méthode décrite plus haut |
| Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | - | - | | |
| tert-butyl formate (TBF) | 8052-42-4 | - | - | | |
| Tert-amyl alcool (TAA) | 78-85-4 | - | - | | |
| Thiophène | 110-02-1 | - | - | | |
| Diméthyl disulfure | 624-92-0 | - | - | | |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Aniline | 62-53-3 | | **EPA - METHOD 8131** (1996) : ANILINE AND SELECTED DERIVATIVES BY GAS CHROMATOGRAPHY | **LD** : N/A | **Extraction** : Les échantillons solides sont extraits par utilisation des méthodes EPA 3540 (Soxhlet), 3541, 3545 (ASE) ou 3550 (ultrason) avec pour solvant d'extraction : dichlorométhane/acétone (1:1).<br>Puis : méthode décrite plus haut (matrice « eau »). |
| | | | **EPA-RCA: 8270D**: Semivolatile Organic Compounds by GC/MS | N/A | The samples are prepared for analysis by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using the appropriate sample preparation (refer to Method 3500) and, if necessary, sample cleanup procedures (refer to Method 3600). The semivolatile compounds are introduced into the GC/MS by injecting the sample extract into a gas chromatograph (GC) with a narrow-bore fused-silica capillary column. The GC column is temperature-programmed to separate the analytes, which are then detected with a mass spectrometer (MS) connected to the gas chromatograph. Analytes eluted from the capillary column are introduced into the mass spectrometer via a jet separator or a direct connection. Identification of target analytes is accomplished by comparing their mass spectra with the electron impact (or electron impact-like) spectra of authentic standards. Quantitation is accomplished by comparing the response of a major (quantitation) ion relative to an internal standard using a five-point calibration curve.<br>**Sample preparation** - Methods 3540, 3541, 3545, 3546 3550, 3560, 3561 |
| 4-Méthylaniline | 106-49-0 | - | - | | |
| Quinoline | 91-22-5 | | **USGS-NWQL: O-5130-95** (1995): Determination of Semivolatile Organic Compounds in Bottom Sediment by Solvent Extraction, Gel Permeation Chromatographic Fractionation, and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Sepctrometry | **LD** = 34,3 µg/kg | **Séchage**: Centrifugation et ajout de sulfate de sodium anhydre. Ajout de méthanol (25mL) pour éliminer l'eau non absorbée par le sulfate de sodium.<br>**Extraction**: 350 mL de dichlorométhane pendant 12h minimum. L'extrait est purifié dans une colonne de chromatographie par perméation de gel (styrène/divinylbenzène) et élué avec un débit de 1mL/min de dichlorométhane. La fraction récupérée en sortie de colonne (après les 13 premières minutes) est échangé avec de l'acétate d'éthyle puis réduit à 0,5 mL. 1 HAP deutéré est ensuite ajouté à l'extrait comme étalon interne.<br>**Analyse**: GC/MS<br>**Point d'attention**: Cette méthode est applicable pour la détermination des composés organiques semi-volatils dans les sols et sédiments contenant au moins 50µg/kg de chacun des composés d'intérêt. |
| Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | - | - | | |
| 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | - | - | | |
| Dibenzofurane | 132-64-9 | - | **EPA 8270** (1996) : Determination of semivolatil compounds (GC/MS) (grande liste de composés HAP et PCB) (eau, sol, déchets, air) | N/A | **Extraction** : Technique décrite dans **EPA 3550** préconise 2 méthodes en fonction de la concentration de l'échantillon (< ou > à 20mg/kg): A faible concentration - L'échantillon est mélangé avec du sulfate de sodium anhydre. Le mélange est extrait trois fois avec du solvant (ex: acetone/hexane) par ultrason. L'extrait est séparé de l'échantillon par filtration sous vide ou centrifugation ; A forte concentration - L'échantillon est mélangé avec du sulfate de sodium anhydre puis extrait 1 fois avec du solvant par ultrason.<br>**Analyse** : GC/MS |
| Dibenzothiophène | 132-65-0 | - | **USGS-NWQL: O-5130-95** (1995): Determination of Semivolatile Organic Compounds in Bottom Sediment by Solvent Extraction, Gel Permeation Chromatographic Fractionation, and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Sepctrometry | **LD**: 31,1 µg/kg | Méthode décrite plus haut |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Acridine | 260-94-6 | - | **USGS-NWQL: O-5130-95** (1995): Determination of Semivolatile Organic Compounds in Bottom Sediment by Solvent Extraction, Gel Permeation Chromatographic Fractionation, and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Sepctrometry | N/A | Méthode décrite plus haut |
| Carbazole | 86-74-8 | - | **USGS-NWQL: O-5130-95** (1995): Determination of Semivolatile Organic Compounds in Bottom Sediment by Solvent Extraction, Gel Permeation Chromatographic Fractionation, and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Sepctrometry | **LD**: 29,8 µg/kg | Méthode décrite plus haut |

# Matrice Air :

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Ethyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | | - **Métropol 053** (INRS - 2013): Additif oxygénés des essences sans plomb par CPG - atmosphère de travail | **Domaine d'application** : Validé pour des quantités dosées sur tube comprises entre 144 et 2880 µg pour un volume de prélèvement max de 10 L (14 à 288 mg/m3) et 4 et 84 mg/m3 pour le badge GABIE ; **LD** = 4ng | **Extraction** : 5mL d'acétone<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : prélèvement d'au moins 4h; débit: 0,05 à 0,1 L/min; V=10L<br>**Support**: Cartouche de charbon actif (Tube en verre, L=70mm, Diam=4mm, contenant 2 plages de 100 et 50mg de charbon actif; Badge de prélèvement passif GABIE (ou tout autre dispositif par diffusion validé pour ces substances |
| Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | | - **Métropol 053** (INRS - 2013): Additif oxygénés des essences sans plomb par CPG - atmosphère de travail | **Domaine d'application** : Validé pour des quantités dosées sur tube comprises entre 144 et 2880 µg pour un volume de prélèvement max de 10 L (14 à 288 mg/m3) ; **LD** = 5ng | **Extraction** : 5mL d'acétone<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : prélèvement d'au moins 4h; débit: 0,05 à 0,1 L/min; V=10L<br>**Support**: Cartouche de charbon actif (Tube en verre, L=70mm, Diam=4mm, contenant 2 plages de 100 et 50mg de charbon actif; Badge de prélèvement passif GABIE (ou tout autre dispositif par diffusion validé pour ces substances |
| Ether diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | | - **NIOSH METHOD: 1618** (2003) - ISOPROPYL ETHER | **Domaine d'application**: 16 à 4900 mg/m3 (échantillon de 3L) - **Limite de détection** : 0,2 µg par échantillon | **Extraction** : 1 mL de CS2; pendant 30 min<br>**Analyse** : GC/FID<br>**Point d'attention** : débit:0,01-0,05 L/min; Volume max: 3L<br>**Support**: Solid Sorbent Tube (coconut shell charcoal; 100 mg/50 mg) |
| Méthanol | 67-56-1 | | - **Métropol 016** (INRS - 2006): Alcool Méthylique (méthanol) | **Domaine d'application** : 13 mg/m3 pour un prélèvement de 5 L (environ 23 ng injectés) | **Extraction** : La désorption s'effectue dans 5 mL d'eau<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : le taux de récupération dépend du gel de silice utilisé; temps de prélèvement maximal à respecter < 2 h, sous peine de migration du méthanol sur la 2e plage de support<br>**Support**: Tube en verre, longueur 110 mm, ø intérieur 6 mm contenant deux plages de 520 et 260 mg de gel de silice SKC (Cat. SKC n° 226-15 ; breveté) |
| Ethanol | 64-17-5 | | - **Métropol 017** (INRS - 2004): Alcool Ethylique (Ethanol) | **Limite de détection** : 10 ng injecté | **Extraction** : Dichlorométhane (1 à 10 mL) agitation 30 min minimum aux ultrasons<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : Débit 0,5 à 1L/min<br>**Support** : Tube en verre, longueur 150 mm, ø intérieur 8 mm contenant deux plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA) |
| Butanol | 71-36-3 | | - **Métropol 077** (INRS - 2013) : Alcool en C3 à C8 (liste de 9 alcools aliphatiques) | **Limite de détection** : 0,71 ng injecté soit 3,56 µg sur le charbon actif | **Extraction** : Mélange CH2Cl2/CS2 (10/90 v/v) (20 min aux ultrasons)<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : Prélever de suite une partie aliquote lorsque l'alcool ne doit pas rester au contact du charbon actif<br>**Support** : Tube en verre type NIOSH (TCAN), longueur 70 mm, ø intérieur 4 mm contenant 2 plages de 100 et 50 mg de charbon actif; ou : Tube en verre, longueur 150 mm, ø intérieur 8 mm contenant 2 plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA) |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | | - **Métropol 077** (INRS - 2013) : Alcool en C3 à C8 | **Limite de détection** : 0,19 ng injecté soit 940 ng sur le charbon actif | **Extraction** : Mélange CH2Cl2/CS2 (10/90 v/v) (20 min aux ultrasons)<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : Prélever de suite une partie aliquote lorsque l'alcool ne doit pas rester au contact du charbon actif<br>**Support** : Tube en verre type NIOSH (TCAN), longueur 70 mm, ø intérieur 4 mm contenant 2 plages de 100 et 50 mg de charbon actif; ou : Tube en verre, longueur 150 mm, ø intérieur 8 mm contenant 2 plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA) |
| Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | - | - **Métropol 053** (INRS - 2013): Additif oxygénés des essences sans plomb par CPG - atmosphère de travail | **Domaine d'application**: 144 à 2880µg/échantillon pour un prélèvement de 10L max (correspondant à des concentrations de 14 à 288mg/m3) ; **LD** = 4 ng | **Extraction** : 5mL d'acétone<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : prélèvement d'au moins 4h; débit: 0,05 à 0,1 L/min; V=10L<br>**Support**: Cartouche de charbon actif (Tube en verre, L=70mm, Diam=4mm, contenant 2 plages de 100 et 50mg de charbon actif; Badge de prélèvement passif GABIE (ou tout autre dispositif par diffusion validé pour ces substances |
| Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | - | - **OSHA method pv2116** (2004): Aminoethylethanolamine | **Limite de détection** = 1,79µg/échantillon ; **Limite de quantification** = 5,96µg/échantillon | **Extraction** : 2 mL Dimethylformamide (DMF); agitation mécanique 30min<br>**Analyse**: HPLC/UV<br>**Point d'attention** : Concentration cible: 20,7 mg/m3 ; D=0,1L/min; V=10L; pas de perte des composés après stockage de 14jrs à T ambiante<br>**Support**: Tube en verre contenant de la résine XAD-2 revêtu avec 10% (w/w) 1-naphthylisothiocyanate (NITC) |
| tert-butyl formate (TBF) | 8052-42-4 | - | - **NIOSH Method 5042** (1998): BENZENE-SOLUBLE FRACTION AND TOTAL PARTICULATE (ASPHALT FUME) | **LD**: 0,04 mg par échantillon | **Extraction** : 3 mL benzène; bain à ultrasons pendant 20 minutes<br>**Analyse** : Gravimétrique (0,001 mg de sensibilité; utiliser la même balance, si possible, avant et après le prélèvement de l'échantillon) - Analyte: totalité des particules ainsi que de la fraction soluble dans le benzène,<br>**Point d'attention** : Débit: 1 à 4 L/min ; Vmax= 400 L à 5 mg/m3; Gamme de travail : 0,14 à 2 mg/m3 pour un échantillon de 1000L ; La taille des particules doivent être inférieures à 40µm et de préférence inférieures à 30µm.<br>**Support**: Filtre (tared 37-mm, 2-µm, filtre PTFE) |
| Tert-amyl alcool (TAA) | 78-85-4 | - | - **Métropol 077** (INRS - 2013) : Alcool en C3 à C8 (liste de 9 alcools aliphatiques) | **Limite de détection** : 0,71 ng injecté soit 3,56 µg sur le charbon actif | **Extraction** : Mélange CH2Cl2/CS2 (10/90 v/v) (20 min aux ultrasons)<br>**Analyse** : Chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme<br>**Point d'attention** : Prélever de suite une partie aliquote lorsque l'alcool ne doit pas rester au contact du charbon actif<br>**Support** : Tube en verre type NIOSH (TCAN), longueur 70 mm, ø intérieur 4 mm contenant 2 plages de 100 et 50 mg de charbon actif; ou : Tube en verre, longueur 150 mm, ø intérieur 8 mm contenant 2 plages de 900 et 300 mg de charbon actif (TCA) |
| Thiophène | 110-02-1 | - | - | - | |
| Diméthyl disulfure | 624-92-0 | | **EPA Method 16** (1996): Semicontinuous Determination of Sulfure emissions from stationnary sources | **Sensibilité** 50ppb ; la **gamme analytique** peut s'étendre de 0,1 à 100 ppmv | Extraction :<br>**Analyse** : GC/FPD<br>Point d'attention :<br>Support : |

| Molécules | CAS | Norme NF, EN ou ISO | Autres normes EPA, DIN Québec | LQ norme | Point critiques mentionnés les normes |
|---|---|---|---|---|---|
| Aniline | 62-53-3 | | **Method 2017 NIOSH** (1998) | **Limite de détection** = 4 µg/échantillon | **Extraction** : 2 mL d'éthanol<br>**Analyse** : GC/FID<br>Point d'attention :<br>**Support**: Filtre + support adsorbant (filtre en fibres de verre traité à l'acide sulfurique + tube adsorbant de gel de silice, 520/260 mg) |
| 4-Méthylaniline | 106-49-0 | | **OSHA 73** (1988): o-Toluidine; m-Toluidine; p-Toluidine | **Limite de quantification** : 0,55 µg/m3 ; **limite de détection** : 55,3 ng/échantillon | **Extraction** : L'analyse consiste à convertir les sels d'amines libres par ajout d'hydroxyde de sodium, l'extraction des amines est réalisé par ajout de toluène, l'élimination d'une partie de l'extrait, et à la dérivatisation des amines libres dans l'extrait avec de l'anhydride d'acide heptafluorobutyrique<br>**Analyse** : L'analyse est réalisée par quantification des dérivés d'anhydride d'acide heptafluorobutyrique des amines par GC/ECD.<br>**Point d'attention** : V recommandé= 100L, Débit recommandé= 1L/min<br>**Support**: Dispositifs de prélèvement composés en 3 parties ("3-piece cassettes"), contenant chacun deux filtres en fibres de verre traités à l'acide sulfurique séparés par un espaceur) |
| Quinoline | 91-22-5 | - | - | - | |
| Benzo(b)thiophène | 95-15-8 | - | - | - | |
| 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | - | - | - | |
| Dibenzofurane | 132-64-9 | | **EPA 8270** (1996) : Determination of semivolatil compounds (GC/MS) (grande liste de composés HAP et PCB) (eau, sol, déchets, air) | | **Extraction** : Technique décrite dans la méthode **EPA 3542** : Extraction des supports par Soxhlet avec CH2Cl2/CH3OH et séchage avec Na2SO4<br>**Analyse** : GC/MS<br>Point d'attention :<br>**Support**: Système décrit dans la méthode EPA 0010 (1986): filtre en fibre de verre ou quartz + résine en polymères poreux (XAD-2) |
| Dibenzothiophène | 132-65-0 | | **EPA 8270** (1996) : Determination of semivolatil compounds (GC/MS) (grande liste de composés HAP et PCB) | | **Extraction** : Technique décrite dans la méthode **EPA 3542** : Extraction des supports par Soxhlet avec CH2Cl2/CH3OH et séchage avec Na2SO4<br>**Analyse** : GC/MS<br>Point d'attention :<br>**Support**: Système décrit dans la méthode **EPA 0010** (1986): filtre en fibre de verre ou quartz + résine en polymères poreux (XAD-2) |
| Acridine | 260-94-6 | - | - | | |
| Carbazole | 86-74-8 | | **MA. 400 – HAP 1.1** (Quebec - 2011) : Détermination des HAP : dosage par GC/MS (eaux, sols, air) | **Limite de détection méthodologique** : 0,05 µg par HAP ; **Limite de quantification méthodologique** : 0,15µg par HAP | **Extraction** : Extractions des HAP sur les différents supports par du dichlorométhane, après l'ajout d'étalons de recouvrement ; Ensuite, évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif puis ajout d'hexane et reprendre l'évaporation. Purification sur gel de silice,<br>**Analyse** : l'extrait est concentré puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (« SIM »)<br>Point d'attention :<br>**Support**: Les modes d'échantillonnage pour les HAP dans l'air utilisés sont : - Train d'échantillonnage, composés de 4 parties, la buse et la sonde, le filtre, la résine (Tenax, XAD-2,...) et le barboteur. (Utilisé pour les rejets à l'atmosphère (cheminées entre autres).) ; - Trio formé de deux mousses (PUF) et d'un filtre. (Utilisé pour l'analyse de l'air ambiant.) |

# Annexe 10 :

# Traitement des milieux pollués par des additifs oxygénés de type éthers et alcools :

## La problématique des coûts de traitement des pollutions par les éthers

## Principes, retour d'expérience et perspectives d'application des techniques de dépollution envisageables pour traiter les additifs oxygénés

# 1. Problématique : le retour d'expérience disponible sur les coûts de dépollution

Le retour d'expérience sur les coûts de dépollution concerne principalement le MTBE aux États-Unis. Cependant, les données d'utilisation des additifs oxygénés en France et aux Etats-Unis diffèrent. En effet, la France a utilisé majoritairement de l'ETBE à partir des années 1990-2000, laissant présager des problématiques de pollution par l'ETBE plus importantes en France qu'aux États-Unis. Les données ci-dessous relatives au MTBE aux États-Unis sont donc fournies à titre d'illustration.

## 1.1. CAS DU MTBE

En cas de pollution des sols et des eaux souterraines par des carburants, les composés usuellement retenus comme traceurs sont les BTEX, en particulier le benzène, du fait des enjeux environnementaux et sanitaires associés (solubilité et volatilité importantes, toxicité avérée). Les techniques de dépollution viseront prioritairement ces composés. Toutefois, dès lors que du MTBE est présent dans le carburant déversé, les techniques de traitement qui pourront être mobilisées pour traiter la pollution, ainsi que leur dimensionnement et leur coût, peuvent être très différents en raison des propriétés propres à cet additif :

- solubilité dans l'eau 30 fois supérieure à celle du benzène,
- pression de vapeur 3 fois supérieure à celle du benzène,
- volatilité depuis une phase aqueuse 10 fois inférieure à celle du benzène,
- rétention dans les sols inférieure à celle du benzène,
- biodégradation inférieure à celle du benzène.

D'une manière très générale, l'US-EPA (1998) estime que si le traitement de la source est engagé rapidement après le déversement ou la fuite, c'est-à-dire avant que le MTBE ne migre vers la nappe, les coûts associés à la dépollution des sols sont peu affectés, ou affectés marginalement, par la présence de MTBE dans le carburant.

De même, tant que le panache en nappe ne se dissocie pas significativement de celui des BTEX, l'impact financier sur les coûts de dépollution de la nappe résultant de la présence de MTBE est limité. En revanche, dès lors que le panache de MTBE en nappe est nettement plus grand que celui des BTEX et donc susceptible de menacer des usages des eaux souterraines en aval hors de portée des BTEX, c'est alors le MTBE qui devient le composé « driver » des mesures de dépollution. Celles-ci doivent alors porter sur un périmètre nettement plus étendu que les BTEX.

Le bureau des « Underground Storage Tanks » de l'US-EPA estime en 1998 que (US-EPA, 1998) :

- dans 75 % des cas de pollution par du MTBE, les coûts de remédiation sont augmentés de moins de 50 % par rapport à la remédiation de la même pollution sans le MTBE ;

- dans 20 % des cas, l'augmentation des couts de dépollution induite par la présence de MTBE serait comprise entre 50 et 100 % ;
- dans les derniers 5 % des cas, le surcout attribuable au MTBE serait supérieur à 100 %[47].

Une enquête plus récente aux États-Unis fait un état des lieux des expériences des différents états en matière de gestion des pollutions pétrolières sur des sites de stockages souterrains fuyards (NEIWPCC, 2006). Cette enquête fournit une estimation générique, toutes techniques de dépollution confondues, de l'impact du MTBE sur les coûts de remédiation pour chaque état ayant répondu au questionnaire (au nombre de 22). Les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

| **Impact du MTBE sur les coûts de dépollution** | **Pourcentage de sites concernés** |
|---|---|
| 21 états identifient des sites sur leur territoire pour lesquels le MTBE n'a **pas d'impact notable** sur les coûts de dépollution | Le pourcentage déclaré par les états de ces sites varie de 5% à 100% (dans les états ne considérant pas le MTBE comme une problématique à part entière). |
| 13 états identifient des sites sur leur territoire pour lesquels le MTBE a conduit à une **faible augmentation (<20%) des coûts** de dépollution. | Le pourcentage déclaré par les états de ces sites varie de 5% à 95%. |
| 14 états identifient des sites sur leur territoire pour lesquels le MTBE a conduit à une **augmentation significative (20 à 50%) des coûts** de dépollution. | Le pourcentage déclaré par les états de ces sites varie de 1% à 100%. |
| 9 états identifient des sites sur leur territoire pour lesquels le MTBE a conduit à **multiplier les coûts de dépollution par 2**. | Le pourcentage déclaré par les états de ces sites varie de 1% à 25%, le Maryland (MD) déclarant un doublement des coûts pour l'ensemble de ses sites. |
| 7 états identifient des sites sur leur territoire pour lesquels le MTBE a conduit à **multiplier les coûts de dépollution par un facteur supérieur à 2**. | Le pourcentage déclaré par les états de ces sites varie de 1 % à 20 %. |

*Tableau 33 : Impact de la présence de MTBE sur les coûts de dépollution (NEIWPCC, 2006).*

[47] Ces cas correspondent à des situations dans lesquelles le benzène a subi une atténuation naturelle telle que ce composé ne génère plus de risque, alors qu'un panache de MTBE continue de migrer dans le sens d'écoulement de la nappe et contamine des captages d'eau en aval.

## 1.2. AUTRES ADDITIFS OXYGÉNÉS

Ces éléments de retour d'expérience propre au MTBE amène à se poser de la même manière la question de la dépollution des sites pollués par des carburants contenant potentiellement d'autres additifs oxygénés de type éthers ou alcools : quelles techniques de dépollution sont applicables à ces composés ? En quoi la présence de ces composés influence le dimensionnement et les coûts de dépollution ? Quel est le retour d'expérience disponible à l'heure actuelle sur le traitement des sols et des eaux souterraines polluées par des additifs oxygénés ?

Lors de l'enquête du NEIWPCC (2006), la question a été posée aux états de savoir si les additifs autres que le MTBE avaient eu un impact notable sur les coûts de dépollution sur leur territoire. Les réponses des différents Etats sont présentées au Tableau 34. Précisons que la mention de l'absence de surcoûts peut aussi bien refléter le fait que la recherche ou la prise en compte de ces composés n'est pas requise dans certains Etats, ou que la prise en compte effective de ces composés ne conduit pas à la mise en œuvre de dépollution spécifique.

| **Additifs** | **Existence d'un impact sur les coûts de dépollution** | **Absence d'impact sur les coûts de dépollution** | **Ne sait pas** |
|---|---|---|---|
| TBA | 7 | 25 | 14 |
| Ethanol | 1 | 29 | 16 |
| TAME | 2 | 31 | 13 |
| ETBE | 2 | 31 | 12 |
| DIPE | 2 | 30 | 12 |
| TBF | 1 | 29 | 15 |
| TAA | 1 | 29 | 15 |

Remarque : tous les états n'ont pas répondu.

*Tableau 34 : Nombre d'états des États-Unis précisant si les additifs oxygénés ont eu un impact notable sur les coûts de dépollution sur leur territoire (NEIWPCC, 2006).*

Le Delaware (DE) précise que le TBA est une problématique majeure sur certains sites et que le TAME est également rencontré fréquemment sur des sites également concernés par le MTBE.

Les principaux facteurs explicatifs mis en avant par les états de l'augmentation des coûts de dépollution liés au traitement des additifs oxygénés sont : la longueur des panaches, la durée de surveillance, la faible biodégradabilité des composés, la difficulté de les traiter par stripping à l'air et la nécessité d'un plus grand nombre de puits de surveillance.

Les techniques de dépollution susceptibles d'être mises en œuvre pour traiter les additifs oxygénés de type éthers ou alcools sont listées dans le tableau suivant.

| Techniques de dépollution | Type de traitement | Milieu traité | | page |
|---|---|---|---|---|
| | | Sol | Eau souterraine | |
| Air sparging | In situ | | X | 211 |
| Soil venting extraction (SVE) | In situ | X | | 214 |
| Extraction multi-phase (MPE) | In situ | X | X | 217 |
| Oxydation chimique in situ | In situ | X | X | 219 |
| In situ bioremédiation | In situ | X | X | 222 |
| Atténuation naturelle contrôlée | In situ | X | X | 225 |
| Pompage-traitement | Ex situ | | X | 225 |
| Phytoremédiation | In situ | X | X | 238 |
| Barrière perméable réactive | In situ | | X | 238 |
| Traitement thermique in situ | In situ | X | X | 238 |

*Tableau 35 : Techniques de dépollution envisageables pour traiter les additifs oxygénés.*

En préalable indispensable à tout traitement des additifs oxygénés, rappelons la nécessité de :

- bien appréhender le contexte hydrogéologique, si nécessaire en réalisant une étude spécifique poussée intégrant une modélisation hydrogéologique ;
- disposer d'un nombre d'ouvrages de surveillance suffisant et judicieusement positionnés y compris en dehors du site objet de l'étude ;
- réaliser, si nécessaire, des essais en laboratoire ou pilotes (cf. norme NF X 31-620-3) pour étudier la faisabilité de la technologie envisagée et le dimensionnement des installations de dépollution (consommation de réactifs, d'énergie, nombre d'ouvrages de traitement, etc.).

# 2. Air sparging

## 2.1. PRINCIPE

Le sparging consiste à injecter un gaz (le plus souvent de l'air) sous le niveau de la nappe pour extraire les polluants présents dans l'aquifère (norme NF X 31-620-4).

## 2.2. RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LE MTBE

D'après les recherches effectuées dans le cadre de cette étude, l'air sparging est la plus technique la plus couramment mise en œuvre aux Etats-Unis pour le traitement du MTBE présent en phase dissoute dans les eaux souterraines. Sur 323 projets de dépollution du MTBE identifiés aux États-Unis, l'US-EPA indique que l'air sparging a été mis en œuvre sur 123 projets, soit dans 38 % des cas (US-EPA, 2004). Il est mis en œuvre la plupart du temps couplé à un dispositif de SVE (Soil Venting Extraction – cf. p.214) permettant la récupération et le traitement des composés gazeux strippés lors du sparging (60 % des cas). Il est plus rarement utilisé seul (11 %) ou en association avec d'autres techniques (29 % - pompage traitement le plus souvent, extraction multi-phase, écrémage, ISCO, bioremédiation).

En termes de rendements épuratoires, les statistiques sur l'abattement des concentrations en MTBE, obtenues à l'issue d'un traitement par sparging seul pendant une durée médiane de 18 mois, sont présentées dans le tableau ci-dessous (US-EPA, 2004).

| **Concentrations initiales (µg/L)** | | | **Concentrations finales (µg/L)** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Minimum | Médiane | Maximum | Minimum | Médiane | Maximum |
| 230 | 1 600 | 62 000 | 5 | 27 | 980 |

*Tableau 36 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par air sparging (US-EPA, 2004).*

L'ITRC[48] (2005) indique que des dispositifs de traitement par air sparging ont été mis en œuvre avec succès aux États-Unis et se sont révélés efficaces d'une part pour traiter le MTBE dans les zones sources des sites pollués par des déversements d'essence, notamment au Kansas, et d'autre part pour confiner des panaches de pollution par le MTBE (piège hydraulique).

**Le retour d'expérience aux États-Unis sur les sites pollués par du MTBE indique un coût de traitement par air sparging médian de 250 000 USD par site, la majorité des sites présentant un coût compris entre 73 000 € (100 000 USD) et 255 000 € (350 000 USD) (US-EPA, 2004)[49].**

[48] Interstate Technology & Regulatory Council

[49] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

**La durée médiane de traitement du MTBE par air sparging rapportée par l'US-EPA varie de 1 et 5 ans (US-EPA, 2004).**

Sur les sites identifiés par l'US-EPA (2004), le nombre d'ouvrages de sparging varie de 1 à 30 puits, la grande majorité des projets (70 %) utilisant entre 2 et 8 puits. Dans tous les cas identifiés, le traitement était effectué au moyen de puits verticaux ; seuls 3 sites comportaient des puits horizontaux.

Dans les cas où le dispositif de sparging est couplé à une récupération des gaz par SVE, le nombre de puits de venting varie de 1 à 23, avec 40 % des sites disposant de 2 à 5 ouvrages. Les dispositifs de traitement des gaz rejetés mentionnés sont l'adsorption sur Charbon Actif en Grain (CAG,) l'oxydation catalytique et l'oxydation thermique/incinération (cf. documentation sur le traitement des gaz en section 6.2.1 – c).

## 2.3. PERSPECTIVES POUR LES AUTRES OXYGÉNÉS

La technique d'air sparging consiste en premier lieu à éliminer les composés présents sous forme dissoute dans les eaux souterraines et les transférer dans la zone non saturée sous forme gazeuse. Pour chaque substance, l'ampleur de ce transfert de phase dissoute à gazeuse est dépendant de la constante de Henry, paramètre descriptif du partage de la substance entre ces deux phases à l'équilibre. Lors du sparging, une substance caractérisée par une constante de Henry élevée va être plus facilement « strippée » qu'une substance caractérisée par une constante de Henry plus faible.

La constante de Henry des différents composés oxygénés considérés est présentée dans la Figure 30.

Les composés oxygénés de type éthers sont caractérisés par une constante de Henry plus faible que celle des BTEX. Ainsi, un dispositif de traitement dimensionné pour traiter les BTEX ne traitera pas de la même manière les éthers. La présence d'éthers affectera le dimensionnement du système de sparging nécessaire et, en conséquence, le coût de dépollution. **Fields et al. (2001) estiment que le traitement du MTBE nécessite un flux d'air 5 à 10 fois supérieur au flux d'air nécessaire pour traiter les BTEX seuls.**

De plus, les constantes de Henry des additifs oxygénés de type éthers sont de 2 à 3 ordres plus grands que celle des additifs de type alcools. Ceci laisserait à penser que les éthers seraient plus facilement traitables par sparging que les alcools. Théoriquement, tenant compte du seul phénomène de volatilisation, le flux d'air nécessaire pour traiter les alcools serait de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui nécessaire pour traiter les éthers, ce qui ne serait technico-économiquement pas réalisable (risque d'apparition de voies de transfert préférentielles de l'air vers la surface et de dispersion de la pollution en nappe). Cependant, des phénomènes autres que la volatilisation entrent en jeu lors du sparging : l'air injecté dans la nappe se dissout puis diffuse dans la nappe favorisant alors les phénomènes de biodégradation (si les nutriments et les conditions du milieu sont adaptées). Or, les alcools sont plus biodégradables que les éthers. De plus, au regard des enjeux environnementaux et sanitaires associés à ces composés, les objectifs de réhabilitation concernant les alcools peuvent être moins contraignants que ceux définis pour les éthers. De ce fait, l'air sparging peut être utilisé pour traiter les sites contaminés par des additifs aussi bien de type éthers qu'alcools (US-EPA, 2004).

Le retour d'expérience sur les performances et les coûts de mise en œuvre pour les additifs autres que le MTBE est rare. L'US-EPA (2004) identifie deux sites sur lesquels le MTBE a été

traité par air sparging en même temps que d'autres autres composés oxygénés (éthanol et TBA). Toutefois, les concentrations de ces composés avant et après traitement ne sont pas fournies.

Les coûts unitaires de dépollution par air sparging ne sont disponibles ni pour le MTBE ni pour les autres composés oxygénés. Des coûts unitaires génériques (non spécifiques au MTBE) sont par ailleurs fournis dans les rapports suivants : FRTR (2002), Colombano et al. (2010) et ADEME/Ernst & Young (2012). Compte tenu des caractéristiques des additifs oxygénés, les coûts unitaires de dépollution par air sparging d'eaux souterraines polluées par ces composés sont probablement supérieurs aux coûts génériques de dépollution fournis dans la littérature.

# 3. Soil venting extraction (SVE)

## 3.1. PRINCIPE

Le principe consiste à extraire des polluants organiques volatils par mise en dépression de la zone non saturée qui doit posséder une perméabilité à l'air adéquate pour ce traitement (norme NF X 31-620-4).

## 3.2. RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LE MTBE

Cette technique permet de réduire la concentration et la masse de MTBE et des autres composés oxygénés dans la zone non saturée, réduisant ainsi leur migration potentielle vers l'air intérieur des bâtiments et vers la nappe. Le SVE permet également de réduire les concentrations dans la nappe, par accentuation de la vaporisation des éventuels L-NAPL, par volatilisation des composés dissous et par stimulation de la biodégradation.

Sur 323 projets de dépollution du MTBE identifiés aux États-Unis, l'US EPA indique que le SVE a été mis en œuvre sur 138 projets soit 43 % (US-EPA, 2004).

Cette technique est mise en œuvre la plupart du temps en combinaison avec un dispositif d'air sparging (67 % des cas). Elle est plus rarement utilisée seule (14 %) ou en association avec d'autres techniques (18 % - pompage traitement, bioremédiation, ISCO, autres).

Les performances de dépollution par SVE fournies par l'US-EPA ne sont pas réellement exploitables, dans la mesure où elles ne portent que sur les eaux souterraines, milieu dans lequel l'abaissement des concentrations est un « effet secondaire » du traitement de la ZNS par SVE.

**La durée médiane de traitement du MTBE par SVE rapportée par l'US-EPA varie de 3 mois à 5 ans (US-EPA, 2004).**

Sur les sites identifiés par l'US-EPA (2004), le nombre d'ouvrages de SVE varie de 1 à 16 piézairs, la grande majorité des projets (87 %) utilisant entre 2 et 8 puits. Dans tous les cas identifiés, le traitement était effectué au moyen de forages verticaux ; seuls 3 sites comportaient des forages horizontaux.

Les dispositifs de traitement des gaz mentionnés sont l'oxydation thermique/incinération, l'oxydation catalytique et l'adsorption du CAG.

Le retour d'expérience aux États-Unis sur les sites pollués par du MTBE indique un coût médian de traitement par SVE de 150 000 € (206 000 USD) par site, la majorité des sites présentant un coût compris entre 73 000 € (100 000 USD) et 292 000 € (400 000 USD) (US-EPA, 2004)[50].

De nombreux paramètres influencent le dimensionnement d'un dispositif de SVE (US-EPA, 2004) : la concentration, la masse et la distribution des contaminants dans les sols, le contexte

[50] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

géologique et son hétérogénéité, les objectifs de dépollution et les seuils d'émissions gazeuses autorisés.

## 3.3. PERSPECTIVES POUR LES AUTRES OXYGÉNÉS

Le SVE consiste à mettre en dépression la ZNS et ce faisant à volatiliser les composés présents dans la ZNS sous forme de phase pure ou adsorbés à la matrice solide. **Le paramètre qui contrôle majoritairement le phénomène de volatilisation pendant le traitement est la pression de vapeur.** Pour chaque substance, la pression de vapeur exprime l'ampleur du partage de la substance entre sa phase gazeuse et sa phase liquide à l'équilibre. Un composé avec une pression de vapeur importante se vaporisera plus facilement qu'un composé avec une pression de vapeur faible.

La pression de vapeur (en kPa) des différents composés oxygénés considérés est présentée dans l'Annexe 6. **On considère généralement que les composés caractérisés par une pression de vapeur > 10 mm Hg (soit 1,33 kPa) peuvent être traités par SVE. Tous les composés oxygénés ont une pression de vapeur supérieure à 10 mm Hg, la pression de vapeur des éthers étant supérieure à la pression de vapeur des alcools.** Le MTBE, l'ETBE, le DIPE et le méthanol ont une pression de vapeur supérieure à celle des BTEX, suggérant que ces composés seront plus facilement traités par SVE que les BTEX habituellement visés par les dispositifs de SVE. La pression de vapeur du TAME, du TBA et de l'éthanol est de l'ordre de grandeur de celle des BTEX.

Le traitement des composés oxygénés gazeux récupérés peut être effectué par adsorption, traitement thermique et biofiltration (US-EPA, 2004 et ITRC, 2005) :

- **les procédés de traitement des gaz par adsorption ne sont pas les plus efficaces pour le MTBE et les additifs oxygénés.** Du fait de leurs propriétés, le MTBE et les autres oxygénés saturent les CAG à base de charbon bitumineux à des faibles concentrations. L'adsorption préférentielle d'autres composés réduit la capacité du CAG à piéger le MTBE et les autres composés oxygénés, dont l'affinité pour les CAG est faible. L'efficacité de l'adsorption des alcools est moindre que celle des éthers. L'utilisation de ce type d'adsorbant n'est pas efficace pour le TBA. Notons cependant que certains adsorbants spécifiques peuvent fixer préférentiellement certains composés oxygénés. Ainsi, le CAG à base de coque de noix de coco piègerait mieux le MTBE que les autres variétés de CAG. De plus, certaines résines synthétiques ont été développées pour adsorber préférentiellement les composés oxygénés tels que le TBA.

  D'une manière générale, on considère que les procédés de traitement autres que l'adsorption, notamment les procédés thermiques, sont à privilégier pour les additifs oxygénés de type alcools présents à des concentrations importantes ;

- les procédés thermiques utilisés pour traiter le MTBE et les autres composés oxygénés sont principalement :

  - l'oxydation thermique/incinération : une flamme permet de générer les hautes températures nécessaires à l'oxydation des substances. Des taux de destruction de plus de 99 % sont rapportés pour le MTBE,
  - et l'oxydation catalytique, qui utilise des températures plus faibles en présence d'un catalyseur (par exemple : platine, palladium ou un oxyde métallique) pour détruire les substances. Des taux de destruction de 80 à 99 % sont rapportés pour le MTBE. Cependant, certains composés inorganiques ou métaux peuvent agir piéger les catalyseurs et réduire ainsi l'efficacité de l'oxydation ;

- la biofiltration est de plus en plus utilisée pour le traitement des gaz contenant des composés oxygénés (notamment le MTBE). À l'heure actuelle, cette technique, moins onéreuse que les procédés thermiques, est utilisée pour traiter les concentrations en composés oxygénés relativement faibles et pour de faibles débits. Les performances épuratoires sont variables, en particulier pendant la période d'acclimatation des micro-organismes, et sont sensibles aux changements de concentrations du flux entrants et aux conditions de changements du milieu.

Malgré les recherches effectuées, les coûts unitaires de dépollution par SVE ne sont disponibles ni pour le MTBE ni pour les autres composés oxygénés. Des coûts unitaires génériques (non spécifiques au MTBE) sont néanmoins fournis dans les rapports suivants : FRTR (2002), Colombano et al. (2010) et ADEME/Ernst & Young (2012).

Selon l'US-EPA (1998), la dépollution du MTBE (et par extension des autres additifs oxygénés) dans la zone non saturée du sol par SVE n'induit pas ou peu de surcoût par rapport aux coûts nécessaires pour traiter les composés hydrocarbonés seuls, les additifs étant traités en même temps que les autres composés organiques du pétrole. Toutefois, cette affirmation ne vaut que si la dépollution est engagée rapidement après la fuite ou le déversement de carburant, c'est-à-dire avant que la migration des additifs plus mobiles vers la nappe ne soit effective. De plus, un surcoût lié à la présence d'additifs dans les effluents gazeux et à la nécessité d'un traitement avant rejet à l'atmosphère est à prévoir.

# 4. Extraction multi-phase (MPE)

## 4.1. PRINCIPE

L'extraction multi-phase (double ou triple-phase) consiste à exercer une dépression importante dans la zone non saturée, au niveau de la frange capillaire et au niveau de la partie supérieure de la zone saturée, ce qui a pour but d'extraire les gaz des sols, le surnageant (cas des produits flottants) et la phase dissoute (norme NF X 31-620-4).

Les liquides et gaz extraits font l'objet d'une séparation et d'un traitement spécifique (cf. section 3 et section 7 de cette Annexe).

## 4.2. RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LE MTBE

Sur les 323 projets de dépollution visant le MTBE identifiés par l'US-EPA, 13 ont mis en œuvre des techniques de MPE (soit 4 %). La plupart de ces projets (9) utilisent la MPE seule, les 4 autres ont ajouté à cette technique d'autres moyens : air sparging ou ISCO.

La MPE a été mise en œuvre pour traiter le MTBE et les oxygénés dans différentes configurations :

- dispositifs avec 1 pompe récupérant simultanément les phases liquides et gazeuses (réseau unitaire, correspondant au slurping). Un tel dispositif a été mis en œuvre pour traiter le MTBE sur 5 sites aux États-Unis ;
- dispositifs avec deux pompes, une pompe pour récupérer les eaux et le surnageant, une pompe pour aspirer l'air du sol (réseaux séparés). Dans ce cas, les flux liquides et gazeux sont séparés tout au long de la chaine de traitement. Un tel dispositif a été mis en œuvre pour traiter le MTBE sur 8 sites. Ces dispositifs sont constitués de 4 à 17 puits d'extraction de gaz avec des flux d'air moyen compris entre 8 à 31 $m^3$/h, et de 2 à 8 puits de récupération de liquides avec des débits de pompage variant de 0,025 à 0,15 $m^3$/h.

En termes de performance, l'US-EPA (2004) indique que la MPE a permis de traiter le MTBE présents dans les eaux souterraines à hauteur de 100 000 µg/L et d'atteindre des concentrations résiduelles inférieures à 50 µg/L. Sur les 13 sites faisant l'objet d'une dépollution par MPE aux États-Unis, des données chiffrées sur les dépollutions achevées sont rares (2 sites uniquement) et peu probantes.

En termes de coûts, peu d'informations sont disponibles. À titre purement indicatif, les données relatives à deux sites sont fournies par l'US-EPA (2004) : pour l'un, ayant mis en œuvre la MPE seule, le coût total de la dépollution serait de 95 000 € (130 000 USD) et pour l'autre ayant mis en œuvre simultanément une MPE et de l'air sparging, le coût total serait de 280 000 € (383 000 USD)[51]. Les données fournies sur ces sites n'ont pas permis à l'US-EPA de déduire des coûts unitaires.

[51] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

Les coûts de MPE sont fortement influencés par les dispositifs de traitement employés en surface ainsi que par les durées de traitement.

## 4.3. PERSPECTIVES POUR LES AUTRES OXYGÉNÉS

Aucun projet de MPE identifié par l'US-EPA ne traite les oxygénés autres que le MTBE.

Les mécanismes d'élimination des composés volatils en jeu lors de la MPE sont la volatilisation et l'advection de la phase gazeuse, la dissolution et l'advection dans les eaux souterraines. Les propriétés physico-chimiques qui contrôlent ces phénomènes sont principalement la pression de vapeur, la solubilité et le coefficient de partage carbone organique/eau. **Les composés qui présentent une forte pression de vapeur, une forte solubilité et un coefficient de partage faible sont en général plus facilement traitables par MPE.** Les composés oxygénés, de type éthers comme alcools, présentent en général des propriétés physico-chimiques plus favorables à un traitement par MPE que les BTEX. Notons cependant une exception : certains alcools, notamment le TBA et l'éthanol, ont une pression de vapeur moindre et seront moins facilement récupérés dans la phase gazeuse (cf. paragraphe 1).

La MPE, soit seule soit en combinaison avec une autre technique, peut être une approche adaptée quand des additifs oxygénés sont présents et doivent faire l'objet d'une dépollution. En général, lorsque le SVE et le pompage / traitement sont tous les deux envisagés sur un site, alors la MPE (reposant également sur la volatilisation, la dissolution et l'advection) peut également constituer une alternative intéressante.

Au-delà des propriétés physicochimiques des substances, l'applicabilité de la MPE dépend des propriétés du milieu : conductivité hydraulique, transmissivité, profondeur de la nappe, teneur en eau du sol. Les performances de la MPE dépendront également de la masse, de la concentration mise en jeu, de la distribution des polluants dans les sols et la nappe, de l'hétérogénéité des milieux, des objectifs de dépollution, des limites d'émission et de rejets à respecter.

À titre indicatif, sur la MPE en général, les coûts de traitement en France sont de l'ordre de 25 à 65 €/$m^3$ de liquides pompés/traités et les délais sont de l'ordre de 4 mois à 18 mois (Colombano *et al.,* 2010).

# 5. Oxydation chimique in situ (ISCO)

## 5.1. PRINCIPE

L'oxydation chimique *in situ* consiste à injecter un oxydant dans les sols (zones saturée et non saturée) sans excavation. Cet oxydant va détruire totalement ou partiellement les polluants. Ce procédé permet donc d'aboutir à la destruction des polluants (aboutissant à la transformation en eau, gaz carbonique et sels) ou à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus biodégradables (norme NF X 31-620-4).

## 5.2. RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LE MTBE

Aux Etats-Unis, les oxydants utilisés pour traiter le MTBE dans les sols et les eaux souterraines sont le peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$), l'ozone ($O_3$), le permanganate ($MnO_4^-$), ainsi que les ions persulfates ($S_2O_8^-$). Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 37. Ces composés réagissent avec le MTBE soit directement, soit par le biais de radicaux libres hautement réactifs ($OH^•$, $H^•$ ou $SO_4^{-•}$) pour former des produits de dégradation, tels que des alcools, du $CO_2$ et de l'eau.

| **$H_2O_2$** | **$O_3$** | **$MnO_4^-$** | **Autres oxydants** |
|---|---|---|---|
| Cinétique d'oxydation du MTBE et des composés oxygénés rapide.<br><br>Si utilisé seul : solution concentrée (35 à 50%)<br><br>Si utilisé dans du Fenton : nécessité de maintenir un pH acide dans le milieu et de dissocier l'injection du $H_2O_2$ du catalyseur afin que les radicaux ne se forment pas avant l'injection dans le milieu à traiter | Cinétique d'oxydation du MTBE et des composés oxygénés rapide.<br><br>Classiquement utilisé dans les traitements des eaux ex-situ.<br><br>Utilisé dans des systèmes d'ozone-air sparging : injection sous forme de microbulles, dans lesquelles le MTBE se volatilise et s'oxyde.<br><br>La présence de bromure dans l'eau à traiter peut conduire à l'apparition de bromates toxiques. | Cinétique d'oxydation du MTBE et des composés oxygénés plus lente mais demi-vie de l'oxydant plus longue dans les milieux.<br><br>Produit du dioxyde de manganèse ($MnO_2$) qui peut précipiter dans le milieu et réduire sa perméabilité et colmater les ouvrages de traitement. | Des combinaisons des oxydants précités ou d'autres oxydants tels que les persulfates ($S_2O_8^-$) ont également été utilisés pour traiter le MTBE. |

*Tableau 37 : Caractéristiques des réactions d'oxydation du MTBE induites par différents réactifs (d'après US-EPA, 2004).*

Ces composés sont parfois utilisés de manière combinée (ex : $H_2O_2$ et $O_3$) ou en association avec un catalyseur (ex : réactif de Fenton – $H_2O_2 + Fe^{2+}$) pour favoriser la formation de radicaux libres.

Le REX aux États-Unis (US-EPA, 2004) montre que l'oxydant le plus fréquemment utilisé pour traiter le MTBE est le Fenton ($H_2O_2$ en présence de $Fe^{2+}$).

L'oxydation chimique *in situ* constitue l'une des techniques mises en œuvre pour traiter le MTBE dans les eaux souterraines aux États-Unis mais elle est employée moins fréquemment que d'autres techniques, notamment l'air sparging et la bioremédiation. Sur les 323 sites identifiés par l'US-EPA, cette technique a été mise en œuvre sur 21 sites, soit dans 6,5 % des cas. Elle est majoritairement utilisée seule (67 % des cas) et plus rarement en association avec d'autres techniques (SVE ou pompage-traitement).

La nature des dispositifs d'injection de l'oxydant les plus fréquemment mis en œuvre aux US pour traiter le MTBE n'est pas précisée. D'une manière générique, les dispositifs suivants sont cités (cf. Tableau 38).

| **Injection par des forages** | **Système de recirculation des eaux** | **Injection haute pression pour fracturer le milieu à traiter** | **Malaxage des sols** | **Barrière perméable réactive** |
|---|---|---|---|---|
| Distribution des oxydants injectés sous forme liquide, solide ou gazeuse par migration naturelle. Nécessite un espacement adéquat des ouvrages pour assurer la fourniture effective de l'oxydant dans l'ensemble de la zone à traiter. | Extraction des eaux en limite aval de la zone à traiter, ajout en surface de l'oxydant et réinjection du mélange en amont de la zone à traiter. Permet d'accentuer le gradient hydraulique et la masse d'oxydant traversant la zone à traiter. Permet également le confinement hydraulique de cette zone. | Permet d'augmenter la perméabilité de la zone à traiter et de minimiser les besoins en nouveaux puits d'injection dans cette zone. | Pour les sols de faible perméabilité. Permet la mise en contact des sols pollués avec l'oxydant. Retournement des terres en surface ou par deep soil mixing pour les sols plus profonds. | Oxyde les composés présents dans les eaux souterraines lors qu'elles traversent la barrière. Permet le confinement du panache. |

*Tableau 38 : Description des dispositifs d'ISCO (d'après US-EPA, 2004).*

Pour les sites pollués par le MTBE, la durée de traitement rapportée varie généralement de 9 à 18 mois, avec une durée médiane approximative de 1 an (US-EPA, 2004).

Les informations relatives aux coûts de traitement du MTBE par ISCO ne sont disponibles que pour un site et s'élèvent à 107 000 € (146 000 USD) (projet combinant ISCO et SVE)[52].

En termes de performances, les données disponibles sur 6 sites montrent les abattements des concentrations en MTBE suivants (cf. Tableau 39 ).

[52] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentrations initiales (µg/L) | 451 | 6 300 | 50 000 | 403 000 | 55 | 6 400 |
| Concentrations finales (µg/L) | 171 | 79 | 6,6 | 1 430 | 4 | 70 |
| Echelle | pilote | pilote | chantier | chantier | chantier | chantier |
| Durée (mois) | 12 | 2 | 14 | 2 | 14 | Non disponible |

*Tableau 39 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par ISCO (US-EPA, 2004).*

## 5.3. PERSPECTIVES POUR LES AUTRES OXYGÉNÉS

Aucune donnée relative à un traitement par ISCO des additifs oxygénés autres que le MTBE n'est identifiée par l'US-EPA (2004).

Les additifs oxygénés, qu'ils s'agissent d'éthers ou d'alcools, sont de bons candidats à un traitement par ISCO. **Dès lors que des oxydants suffisamment forts sont apportés en quantités suffisantes et que le temps de contact est également suffisant, tous les alcools et éthers peuvent être minéralisés en $CO_2$ et $H_2O$.** La stœchiométrie des oxydants à apporter dépend de la longueur de la chaine carbonée des additifs oxygénés à minéraliser : plus la chaine carbonée est longue, plus la quantité d'oxydant à apporter est importante.

Indépendamment de la nature chimique du composé cible à dégrader, les quantités d'oxydants nécessaires seront, comme lors de toute application d'ISCO, dépendantes des autres contaminants non spécifiquement visés mais qui consommeront malgré tout de l'oxydant, de la demande chimique en oxygène du sol, des conditions (pH, température, alcalinité) affectant les constantes d'équilibre et de vitesse des réactions, de l'adéquation de la nature de l'oxydant avec la nature du composé à traiter, ainsi que des paramètres du milieu contrôlant la distribution de l'oxydant dans le milieu à traiter. De ce fait, des analyses préalables de terrain et des essais pilotes sont indispensables pour dimensionner la nature et les quantités d'oxydants nécessaires.

Cependant, l'oxydation du MTBE et des autres oxygénés est un processus chimique en plusieurs étapes, chacune étant régie par des constantes d'équilibre et de vitesse propres. La démonstration de l'efficacité de chaque oxydant pour minéraliser complétement le MTBE n'est pas pleinement établie à ce stade, certains pouvant conduire à la présence résiduelle de sous-produits, tels que le TBF (tert-butyl formate) ou le TBA (tert-butyl alcool). Les sous-produits susceptibles d'apparaitre, en cas de sous-dimensionnement de l'apport en oxydant ou de sa mauvaise distribution dans les milieux, ne sont pas tous identifiés.

Les autres avantages et inconvénients de cette technique (traitement des hot-spots, rapidité, problème de sécurité des personnes, etc.) sont inhérents à la technique elle-même et sont indépendants de la nature des produits traités.

# 6. Bioremediation *in situ*

## 6.1. PRINCIPE

Cette partie porte sur les dispositifs de biorémediation *in situ* « actifs », impliquant par exemple des puits ou tranchées d'injection, des systèmes de recirculation et des barrières perméables réactives. L'atténuation naturelle monitorée en est exclue ; elle est traitée en section 0.

## 6.2. RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LE MTBE

Le MTBE est réputé non dégradable ou résistant à la biodégradation dans les eaux souterraines. Néanmoins, des études récentes montrent qu'il peut être dégradé par voie aérobie ou anaérobie, bien que les cinétiques de dégradation anaérobie soient relativement lentes.

La biodégradation du MTBE peut être effectuée par des microorganismes utilisant le MTBE :

- soit comme substrat primaire : le MTBE est alors l'unique source de carbone et d'énergie des microorganismes (Miljøstyrelsen, 2002). Des études ont montré que des microorganismes naturellement présents dans les milieux sont capables d'utiliser le MTBE comme seule source de carbone et d'énergie. Cependant, ils sont assez peu repandus et se développent, dans certains cas, trop lentement pour constituer une population suffisamment dense pour dégrader le MTBE (US-EPA, 2004) ;
- soit comme substrat secondaire : le MTBE est dégradé lors de la transformation par les microorganismes d'un substrat primaire, qui fait fonction de source principale de carbone et d'énergie (Miljøstyrelsen, 2002). On parle de dégradation du MTBE par cométabolisme. Dans ce cas, on ajoute alors un substrat organique (donneur d'électron) facilement utilisé par ces microorganismes ce qui favorise, en parallèle, l'oxydation du MTBE par ces mêmes organismes. Les substrats organiques adaptés pour ces microorganismes sont généralement des alcanes à poids moléculaire réduit tels que le propane ou le butane (US-EPA, 2004 ; Miljøstyrelsen, 2002). Les approches par cométabolisme sont souvent considérées pour traiter le MTBE car elles permettent de soutenir une population microbienne suffisante. Des études en laboratoire menées par l'EPA danoise (Miljøstyrelsen, 2002 et 2009) sur les taux de dégradation microbienne du MTBE par adjonction de substrat primaire et les abattements de concentrations atteignables montrent que la dégradation biologique du MTBE par cométabolisme est un procédé envisageable pour traiter les concentrations en MTBE de l'ordre du mg/L. En revanche, cette méthode ne conviendra pas pour atteindre des concentrations de quelques µg/L. Même avec apport de substrats primaires (propane et isobutane), les cinétiques de dégradation du MTBE sont très lentes si on souhaite atteindre des concentrations résiduelles de quelques µg/L. De plus, les BTEX ne peuvent pas faire office de substrat primaire permettant une dégradation du MTBE.

Seuls les sites qui présentent des conditions aérobies dans la zone polluée, du fait d'une nappe peu profonde ou d'une vitesse de recharge de la nappe importante, ont permis une biodégradation significative du MTBE (Stocking et al., 2000). Les dépollutions à l'échelle industrielle réussies par bioremédiation *in situ* utilisent uniquement la voie aérobie (US-EPA, 2004). Comparativement à la voie anaérobie, la voie aérobie permet de faire croitre les populations de microorganismes dégradant le MTBE plus rapidement. Alors que les microorganismes dégradant le MTBE par voie aérobie sont bien identifiés, la voie anaérobie est

moins documentée. De plus, lorsque l'accepteur final d'électrons n'est pas (suffisamment) présent, il suffit d'insuffler de l'air dans la nappe en voie aérobie, alors que les produits qui seraient à ajouter en voie anaérobie pourraient poser des problèmes environnementaux. Des études de recherche se poursuivent sur les mécanismes de dégradation anaérobie du MTBE, utilisant différents accepteurs d'électrons ($NO_3^-$, $Fe^{3+}$, $SO_4^{2-}$ ou $CO_2$) et conduisant à différents produits de dégradation.

Sur les 323 projets de remédiation du MTBE identifiés par l'US-EPA (2004), 73 (soit 23 % des cas) ont mis en œuvre des dispositifs de bioremédiation actifs, majoritairement *in situ* (20 % des cas) et dans une moindre mesure ex situ (3 % des cas). Les dispositifs de biodégradation *in situ* sont généralement mis en œuvre seuls et dans une moindre mesure en combinaison avec d'autres technologies (sparging, SVE, pompage-traitement ; il s'agit alors de (bio)sparging, de (bio)venting et de pompage/traitement (bio)dynamisé).

La plupart des systèmes mis en œuvre reposent sur la voie aérobie et incluent une biostimulation par apport d'oxygène (dispositif de sparging à l'air, à l'oxygène ou introduction d'agents libérateurs d'oxygène - ORC) et apport de nutriments. La bioaugmentation est souvent également nécessaire car les microorganismes capables de dégrader le MTBE peuvent ne pas être présents naturellement dans le milieu et leur croissance est lente (Rittmann, 2003 ; Wilson, 2003b). Les dispositifs de biodégradation peuvent également inclure l'addition de substrats primaires pour favoriser la mise en place d'une population bactérienne active et accélérer la dégradation des oxygénés. Les gaz hydrocarbonés, tels que le propane et le butane, constituent des substrats utilisés sur les terrains du fait de leur facilité d'injection et de diffusion (Steffan *et al.,* 2003).

En termes de performances, aux États-Unis, les 25 sites, dont le traitement par biodégradation *in situ* seule est achevé, montrent les abattements suivants (cf. Tableau 40). La durée médiane de traitement est de 6 mois à 1 an.

| **Concentrations initiales (µg/L)** | | | **Concentrations finales (µg/L)** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Minimum | Médiane | Maximum | Minimum | Médiane | Maximum |
| 5 | 2 800 | 100 000 | 1 | 35 | 33 000 |

*Tableau 40 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par biodégradation in situ (US-EPA, 2004).*

Le coût médian de dépollution par biodégradation *in situ* (biostimulation et/ou bioaugmentation) est globalement de 91 000 € (125 000 USD), le coût de la plupart des projets étant compris entre 37 000 € (50 000 USD) et 183 000 € (350 000 USD)[53]. Les données collectées sur ces sites ne permettent pas d'établir des coûts de dépollution spécifiques au MTBE.

Les voies de biodégradation anaérobie pourraient être avantageuses dans certaines conditions, notamment pour traiter les pollutions dans les aquifères profonds. Cependant, les recherches effectuées en laboratoire conduisent à des résultats variables et n'ont pas permis de démontrer

[53] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

jusqu'à présent l'efficacité de voies de dégradation anaérobie des composés oxygénés jusqu'à leurs produits finaux de dégradation (Finneran et Lovely, 2003).

Il faut signaler que, lors de la dégradation du MTBE comme substrat primaire ou secondaire, il peut se former, avec certaines cultures de bactéries, de l'alcool butylique tertiaire (TBA) (Miljøstyrelsen, 2002 et 2009). Il est démontré que le TBA peut être persistant dans des conditions anaérobies (Vance *et al*., 2003) et qu'il peut, dans certains cas, conduire à des panaches avec des concentrations en TBA supérieures à celles en MTBE (Wilson, 2003a).

## 6.3. PERSPECTIVES POUR LES AUTRES ADDITIFS OXYGÉNÉS

Les cinétiques de biodégradation des autres composés oxygénés n'ont pas été évaluées de manière détaillée jusqu'à présent. Toutefois, **dans le cadre de travaux de recherche utilisant des cultures en mélange (Church and Tratnyek, 2000), il a été observé que les vitesses de dégradation aérobie du TAME, ETBE, DIPE, TBA et du TAA étaient du même ordre de grandeur que celle du MTBE.** Selon l'US EPA (2004), cette étude, doublée du constat de structures moléculaires proches d'un composé à l'autre, suggère que les systèmes enzymatiques et les voies de dégradation des différents composés oxygénés doivent être proches ou similaires.

Différents systèmes de bioremédiation ont été appliqués au MTBE et aux autres oxygénés : dispositifs incluant l'apport de microorganismes (bioaugmentation), de nutriments, de substrats et/ou d'accepteurs d'électrons (biostimulation). La vitesse de dégradation dépend des conditions du site, à savoir de la chimie des eaux souterraines, de la présence d'autres contaminants, du nombre de microorganismes naturellement présents capables de dégrader ces composés, etc.

La présence d'alcools tels que l'éthanol peut inhiber la biodégradation des composés oxygénés de type éthers en induisant une déplétion des accepteurs d'électrons ou des nutriments (Da Silva, 2003).

Certains sites identifiés par l'US-EPA mentionnent le TBA comme co-contaminant du MTBE. Sur 8 d'entre eux, sont fournies des indications de performance de traitement de biodégradation du TBA par stimulation ou augmentation *in situ*. Les concentrations initiales en TBA atteignent un maximum de 90 000 µg/L et les concentrations finales (disponibles uniquement pour 2 sites) sont inférieures à 5 µg/L.

L'US-EPA mentionne deux exemples dans lesquels les concentrations en TBA ont été réduite à des niveaux inférieurs aux objectifs de dépollution, dans un cas en couplant la biodégradation à des techniques de SVE ou de désorption thermique *in situ* ce qui a permis d'atteindre des concentrations en TBA résiduelles de 100 à 1 000 µg/L, d'ans l'autre cas en mettant en œuvre un traitement de biodégradation au sein d'une BPR ce qui a permis de réduire les concentrations en TBA de plus de 1 000 µg/L à moins de 5 µg/L.

# 7. Pompage-traitement

## 7.1. L'EXTRACTION

Un dispositif de pompage-traitement comporte généralement plusieurs puits d'extraction d'eau qui agissent comme une barrière hydraulique, évitant la propagation du panache en aval, et après un laps de temps plus long, qui permettent la récupération en masse des polluants présents.

Du fait de leur faible rétention dans les sols et de leur forte solubilité, les additifs oxygénés sont facilement lixiviés des sols et se retrouvent présents en masse sous forme dissoute dans la nappe. De ce fait, les dépollutions par pompage-traitement visant ces composés se révèlent efficaces (Miljøstyrelsen, 2002 et 2009 ; ITRC, 2005 ; US-EPA, 1998 et 2004).

### 7.1.1. Retour d'expérience sur le MTBE

**Les dispositifs par pompage-traitement ont été fréquemment mis en œuvre aux États-Unis pour traiter des eaux souterraines polluées par du MTBE et parfois d'autres composés oxygénés (US-EPA, 2004).**

Très majoritairement, les systèmes d'extraction sont constitués de puits de récupération verticaux. Plus récemment et plus rarement, des puits horizontaux et des tranchées sont mis en œuvre pour récupérer les eaux souterraines polluées. Les dispositifs mis en œuvre (système d'extraction, nombre et position des points d'extraction, dimensionnement des ouvrages, matériel de pompage…) et les coûts associés sont très variables et dépendent peu de la nature des polluants ciblés (que ce soit des additifs oxygénés ou d'autres composés) mais plutôt des caractéristiques du site : extension du panache, contexte hydrogéologique, encombrement en surface, etc. Les systèmes usuels d'extraction (par exemple : les matériaux de construction tels que les tubages en PVC, les pompes en acier inoxydable) sont adaptés au MTBE et aux autres composés oxygénés aux niveaux de pollution habituellement rencontrés en nappe.

Sur les 323 sites pollués par du MTBE faisant l'objet d'une remédiation identifiés par l'US-EPA (2004), cette technique a été mise en œuvre sur 85 sites, soit dans 26 % des cas. Elle est utilisée seule (54 % des cas) ou en association avec d'autres techniques (SVE ou air sparging en particulier).

Les coûts de dépollution par pompage traitement (utilisé seul) dans le cadre de 15 projets varient de 52 000 à 820 000 € (71 900 à 1 120 000 USD), le coût médian rapporté étant de 365 000 € (500 000 USD)[54]. Les données recueillies par l'US-EPA sont insuffisantes pour définir des coûts unitaires de dépollution. D'une manière générale, sur le plan financier, le pompage-traitement est considéré comme moins avantageux pour traiter les eaux souterraines que les autres technologies disponibles (FRTR, 2002). Des ordres de grandeur génériques des coûts de dépollution en France sont fournis par Colombano *et al.* (2010).

[54] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

**Pour les sites pollués par le MTBE, la durée médiane de traitement par pompage-traitement varie de 1,5 à 5,5 ans (US-EPA, 2004).**

En termes de performances, les données disponibles sur 8 sites aux États-Unis montrent les abattements des concentrations en MTBE suivants (cf. Tableau 41).

| | Unité | Minimum | Médiane | Maximum | Durée médiane des projets |
|---|---|---|---|---|---|
| Concentrations en MTBE initiales | µg/L | 96 | 1 800 | 8 000 | 27 mois |
| Concentrations en MTBE finales | µg/L | 2 | 24 | 68 | |

*Tableau 41 : Retour d'expérience sur la performance épuratoire du MTBE par pompage-traitement (US-EPA, 2004).*

Il va de soi que l'efficacité et les coûts d'un dispositif de pompage-traitement sont très largement déterminés par le traitement préalable de la source à l'origine du panache en nappe.

### 7.1.2. Perspectives pour les autres composés oxygénés :

Du fait de leur solubilité dans l'eau et de leur coefficient de partage Koc faible, les additifs oxygénés en général (éthers et alcools) sont présents en masse dans la phase dissoute dans la nappe et, de ce fait, sont de bon candidats pour une extraction des eaux souterraines par pompage (US-EPA, 2004 ; ITRC, 2005).

L'US-EPA (2004) identifie 20 projets sur lesquels des composés oxygénés ont également été traités comme co-contaminants du MTBE : c'est le cas du TBA dans 16 cas, du TAME dans 6 cas, de l'éthanol dans 2 cas et du DIPE dans 1 cas.

Des indications de performances ne sont toutefois disponibles que pour le TBA traité par pompage-traitement sur 9 sites (US-EPA, 2004). Des concentrations initiales allant jusqu'à 17 000 µg/L ont pu être abattues par pompage-traitement à des niveaux inférieurs à 50 µg/L. Dans la plupart des cas, les procédés de traitement des eaux extraites mis en œuvre sont des procédés par oxydation (HiPOx : combinaison d'ozone et de peroxyde d'hydrogène) ou par filtration du CAG.

## 7.2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE TRAITEMENT EX SITU DES EAUX POMPÉES

Les procédés utilisés pour traiter les eaux souterraines polluées par du MTBE et les autres composés oxygénés reposent sur une combinaison de récupération, de destruction ou de transfert de la masse du polluant (ITRC, 2005). Les technologies usuelles sont (California MTBE Research Partnership, 2000) :

- l'air stripping ;
- l'adsorption ;
- l'oxydation chimique ;

- le biotraitement.

L'objectif est de sélectionner la solution de traitement correspondant à un optimum technico-économique et permettant d'atteindre les concentrations voulues en sortie. Cet optimum peut être atteint en combinant plusieurs technologies (NRC, 1994). Certains sous-produits de l'oxydation ou de la destruction incomplète du MTBE (exemple : TBA, TBF, acétone, formaldéhyde, formate, acétate, méthanol) pourraient être plus toxiques et plus difficiles à traiter que le MTBE (California MTBE Research Partnership, 2000).

Sur les 323 projets de dépollution identifiés par l'US-EPA visant le MTBE ainsi que les 15 projets de production d'eau potable (US-EPA, 2004), les procédés de traitement *ex situ* des eaux souterraines sont documentés pour 70 sites. Les statistiques d'utilisation des différents procédés sont les présentées dans le tableau suivant.

| **Technique de traitement ex situ** | **Nombre de sites** |
|---|---|
| Air stripping seul | 11 |
| Air stripping + adsorption | 10 |
| Adsorption seule | 26 |
| Adsorption + oxydation | 3 |
| Oxydation seule | 19 |
| Biotraitement seul | 1 |

*Tableau 42 : Fréquence d'utilisation des différents procédés de traitement ex situ des eaux souterraines pompées (US-EPA, 2004).*

Les données fournies par l'US-EPA (2004) ne sont pas suffisamment robustes pour évaluer et comparer les performances épuratoires des différentes techniques de traitement ex situ des eaux pompées, ni pour comparer la contribution de chacune de ces techniques aux coûts globaux de dépollution par pompage-traitement.

En revanche, le California MTBE Research Partnership (2000) fournit des coûts unitaires de traitement ex situ du MTBE dans les eaux par différentes techniques (air stripping, adsorption et oxydation) en fonction de la taille du projet (débit traité) (cf. Tableau 43).

| Technique | Débit traité : 14 m³/h | | Débit traité : 140 m³/h | | Débit traité : 1 400 m³/h | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | minimum | maximum | minimum | maximum | minimum | maximum |
| Air stripping | 0,53 | 1,03 | 0,09 | 0,35 | 0,04 | 0,20 |
| Adsorption | 0,74 | 1,48 | 0,25 | 0,76 | 0,09 | 0,72 |
| Oxydation | 0,70 | 1,32 | 0,18 | 0,67 | 0,10 | 0,51 |

*Tableau 43 : Coûts unitaires de traitement ex situ d'eaux contenant du MTBE (€ / 100 m³ traités[55]).*

Ces informations montrent que le stripping à l'air coute moins cher que l'adsorption et l'oxydation (California MTBE Research Partnership, 2000). De la même manière, l'API (2001) a démontré que le stripping était la technique la moins onéreuse pour dépolluer de l'eau contenant initialement 22 000 µg/L de MTBE jusqu'à une concentration résiduelle de 10 µg/L.

### 7.2.1. Air stripping

En ce qui concerne le MTBE :

- selon l'ITRC (2005), le stripping à l'air est une technique éprouvée qui permet d'éliminer le MTBE présents dans des eaux jusqu'à atteindre des critères de potabilité ;
- le REX aux États-Unis montre que cette technique a été mise en œuvre pour traiter ex situ le MTBE dans les eaux souterraines pompées dans 30 % des cas (US-EPA, 2004). Elle a été mise en œuvre aussi bien seule (15 % des cas) qu'en combinaison avec des techniques d'adsorption (15 % des cas) ;
- pour le MTBE, le ratio volumique air / eau nécessaire au traitement efficace du MTBE est au minimum de 150 à 200 volumes d'air pour 1 volume d'eau (California MTBE Research Partnership, 2000 ; ITRC, 2005) ;
- les informations rapportées par l'US-EPA (2004) indiquent que les effluents gazeux récupérés ont alors été traités par oxydation catalytique ;
- les technologies permettant de maximiser le ratio flux d'air / flux d'eau et la mise en contact de l'eau et de l'air (diminution de la taille des gouttelettes) utilisables pour traiter le MTBE par air stripping sont présentées dans le rapport ITRC (2005), avec leurs avantages et leurs limites.

En ce qui concerne les autres oxygénés :

- cette technique de traitement des eaux exploite la propension des composés à passer, par volatilisation, de la phase aqueuse à la phase gazeuse, propension mesurée par la constante de Henry. **La constante de Henry des additifs oxygénés étant inférieure à celle des BTEX, ces composés sont moins facilement extraits que les BTEX dans un**

[55] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

**tour de stripping. Le traitement efficace des oxygénés par stripping nécessite un temps de contact plus important, qui peut être atteint soit par l'utilisation de tours plus grandes, soit par l'emploi d'un matériau de garnissage avec une surface spécifique.** Au regard des seules constantes de Henry des éthers et des BTEX, il apparait que l'extraction des éthers nécessite 5 à 10 fois plus de contact avec l'air que l'extraction de la même concentration de BTEX ;

- le stripping des additifs oxygénés de type alcools présents dans les eaux souterraines est encore plus difficile, voire dans certains cas impraticable (US-EPA, 2004). L'ITRC estime que le traitement du TBA par stripping à l'air n'est pas efficace (ITRC, 2005) ;
- ces dispositifs nécessitent un traitement des effluents gazeux, dont l'efficacité pour les additifs oxygénés du type éthers ou alcools est avérée (cf. section 6.2.1 - c).

### 7.2.2. Adsorption

La traitabilité d'un composé présent dans un flux d'eau par adsorption sur charbon actif granulaire (CAG) ou résine dépend d'un grand nombre de facteurs. En première approche, l'épuration par adsorption du MTBE et des autres additifs oxygénés peut être appréciée sur la base de leur propension à se partager depuis l'eau vers une matrice organique, propension que mesure leur coefficient de partage avec le carbone organique (Koc). **Au regard de la valeur du Koc de chaque additif, il apparait d'une manière très générale que :**

- **les additifs de type éthers sont moins facilement traitables que les BTEX par adsorption et nécessitent un dimensionnement spécifique des dispositifs ;**
- **les alcools de poids moléculaire le plus bas (exemple : méthanol) ne sont pas efficacement traitables par adsorption.**

Le REX aux États-Unis montre que l'adsorption a été mise en œuvre pour traiter *ex situ* le MTBE dans les eaux souterraines pompées dans 56 % des cas identifiés (US-EPA, 2004). C'est la technique la plus fréquemment utilisée. Elle a été mise en œuvre aussi bien seule (37 % des cas) qu'en combinaison avec des techniques de stripping ou d'oxydation (19 % des cas).

Les informations rapportées par l'US-EPA (2004) indiquent que les matrices adsorbantes utilisées sont des charbons actifs bitumineux, des charbons actifs à base de coques de noix de coco, des argiles organiques, des résines ou des CAG ensemencés par des microorganismes.

La bibliographie disponible sur l'adsorption pour épurer les eaux polluées par du MTBE ou d'autres oxygénés révèle que (California MTBE Research Partnership, 2000 ; Miljøstyrelsen, 2009 ; ITRC, 2005) :

- **En ce qui concerne l'utilisation des filtres à CAG (charbon actif granulaire) :**
  - **le MTBE et les oxygénés s'adsorbent moins sur les CAG que les BTEX ;**
  - **la consommation de charbon actif pour traiter une eau polluée par du MTBE est globalement 10 fois supérieure à celle nécessaire à l'épuration d'une même concentration de BTEX ;**
  - **les autres contaminants potentiellement présents voire même certains composés naturellement présents dans les eaux souterraines réduisent la capacité d'adsorption du CAG pour le MTBE et les oxygénés ;**

- **certains contaminants, présentant une affinité plus grande pour le CAG, peuvent même prendre la place des additifs oxygénés déjà adsorbés et les libérer dans l'effluent en sortie du dispositif ;**
- **dans certains cas, le CAG à base de coques de noix de coco piègerait mieux le MTBE que les autres variétés de CAG ;**
- **l'utilisation de charbon actif peut être intéressante pour traiter de faibles concentrations en MTBE dans les eaux (inférieures à 500 µg/L) ;**
- **en général, aux Etats-Unis, deux lits de CAG ou plus sont disposés en série. Ce dispositif permet de contrôler la qualité de l'effluent en sortie du 1er lit sans prendre le risque d'une libération massive de contaminant en sortie du dispositif ;**
- **Les CAG ne sont généralement pas efficaces pour traiter les eaux polluées par du TBA.**

- **En ce qui concerne l'utilisation d'autres matériaux :**
  - des travaux de recherche ont permis d'identifier d'autres matrices susceptibles de piéger préférentiellement les additifs oxygénés. Certaines résines synthétiques ont été développées pour adsorber préférentiellement les composés oxygénés (tels que le TBA) qui sont moins adsorbés par le CAG ;
  - l'agence de protection de l'environnement danoise a étudié l'efficacité épuratoire de différents matériaux adsorbants pour le MTBE dans l'eau. Certaines zéolithes « high silica moddenite » ont ainsi révélé des capacités d'adsorption 8 à 12 fois supérieures au charbon actif. Ont également été identifiées, dans la littérature, deux résines organiques (Ambersorb 563 et 572) offrant des capacités d'adsorption du MTBE de 11 à 16 mg/g-résine pour une concentration dans l'eau de 1 mg/L. Des études expérimentales ont confirmé que ces deux résines possèdent des capacités d'adsorption du MTBE supérieures au charbon actif le plus efficace identifié par les auteurs. L'agence de protection de l'environnement danoise précise cependant que ces deux résines sont introuvables au Danemark et conclut que les essais effectués avec les résines ne révèlent pour l'instant pas d'avantage technico-économique par rapport à l'emploi de charbon actif ;
  - ces technologies sont toujours en cours de développement et restent onéreuses. Elles n'ont, pour l'instant, pas fait l'objet de démonstration à l'échelle du site.

Constatant que les éthers sont très difficilement traitables à des niveaux de concentration de l'ordre du microgramme par litre, l'AFSSA (2010) conclut que seuls des traitements couplés pourraient être mis en œuvre efficacement : par exemple, une aération forcée (stripping) dans un rapport de 15 à 20 volumes d'air par volume d'eau et une adsorption sur charbon actif dont l'indice d'iode est supérieur à 1000 et la surface spécifique supérieure à 1000 m²/g.

### 7.2.3. L'oxydation chimique ex situ

La plupart des dispositifs de traitement des eaux souterraines polluées par du MTBE ou d'autres additifs oxygénés par oxydation chimique ex situ repose sur la production de radicaux hydroxyles, capables d'oxyder complètement la matière organique en $CO_2$ et $H_2O$. Les radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du MTBE et des autres additifs oxygénés peuvent être produits par différentes technologies (US-EPA, 2004 ; ITRC, 2005) :

- combinaison de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) et de rayonnement UV ;
- combinaison de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) et d'ions ferreux (Fenton) ;

- combinaison d'ozone et de rayonnement UV ;
- combinaison d'ozone et de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) (système HiPOx) ;
- cavitation ultrasonique, laquelle produit des températures et pressions intenses qui cassent les molécules d'eau en radicaux libres ;
- des rayons d'électrons de haute énergie, lesquels cassent les molécules d'eau par radiation et produisent des radicaux libres.

L'efficacité des deux derniers dispositifs pour traiter le MTBE a été démontrée à l'échelle pilote (Kelley *et al*., 2003). Les démonstrations à l'échelle du site sont peu nombreuses (ITRC, 2005).

L'oxydation incomplète du MTBE et des autres additifs oxygénés peut conduire à la production de produits intermédiaires indésirables tels que le TBF (tert-butyl formate), TBA (ter-butyl alcool) et l'acétone. **Le dimensionnement (dosage des oxydants et temps de contact) doivent donc être adaptés pour permettre une oxydation totale ou, à défaut, un traitement complémentaire doit être prévu pour traiter les composés résiduaires (US-EPA, 2004 ; ITRC, 2005).**

De plus, la présence dans les eaux souterraines d'autres composés susceptibles de consommer les oxydants (carbone organique, fer, carbonates, etc.) peut nécessiter un prétraitement des eaux, visant à éliminer ces composés, ou bien un surdosage de l'oxydant et/ou un temps de contact prolongé afin d'assurer la destruction efficace du MTBE et des autres additifs visés (US-EPA, 2004 ; ITRC, 2005).

Le REX aux États-Unis montre que l'oxydation chimique a été mise en œuvre pour traiter ex situ le MTBE dans les eaux souterraines pompées dans 31 % des cas (US-EPA, 2004). Elle a été utilisée majoritairement seule, et ponctuellement en combinaison avec des techniques d'adsorption. **Les informations rapportées par l'US-EPA indiquent que les oxydants utilisés sont :**

- **Plus fréquemment :**
  - **combinaison de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) et d'ozone** (dans 16 cas sur les 21 documentés). Pour détruire efficacement le MTBE, un ratio $O_3/H_2O_2$/MTBE de 9:3:1 est nécessaire (9 mg/L d'$O_3$ et 3 mg/L de $H_2O_2$ sont nécessaire pour traiter 1 mg/L de MTBE) (ITRC, 2005) ;
  - **combinaison de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) et de rayonnement UV** (dans 3 cas sur les 21 documentés). L'oxydation du MTBE par la combinaison UV/$H_2O_2$ nécessite un ratio $H_2O_2$/MTBE de 5,7:1. Les concentrations importantes en fer peuvent absorber les rayons UV est réduire la formation de radicaux hydroxyles (ITRC, 2005) ;
- Plus rarement :
  - le peroxyde d'hydrogène seul ($H_2O_2$) (dans 1 cas sur les 21 documentés) ;
  - la cavitation ultrasonique (dans 1 cas sur les 21 documentés).

### 7.2.4. Biotraitement (traitement biologique intensif)

Le MTBE et les autres additifs oxygénés présents dans les eaux souterraines peuvent être biodégradés *ex situ* dans des dispositifs contrôlés. Ces dispositifs sont adaptés pour traiter les faibles concentrations de MTBE ou d'autres additifs oxygénés (US-EPA, 2004). Le choix du

dispositif et son dimensionnement dépendent de la biodégradabilité des différents composés visés. **Deux types de dispositifs sont généralement employés :**

- **d'une part, les bioréacteurs dans lesquels les cultures de micro-organismes sont fixées ;**
- **d'autre part, les bioréacteurs dans lesquels les cultures sont libres (principe des boues activées) ;**

**ces dispositifs étant complétés par une filtration permettant de séparer la biomasse de l'eau traitée. En cas de traitement d'un mélange d'hydrocarbures contenant du MTBE, c'est la cinétique de dégradation du MTBE, plus lente que celle des BTEX par exemple, qui déterminera le temps de séjour de l'eau dans le bioréacteur.**

Bien qu'il s'agisse de techniques éprouvées pour les BTEX, les technologies de biotraitement du MTBE sont seulement en cours de développement à l'heure actuelle et le nombre de sites d'application de ces technologies est très limité (ITRC, 2005). L'US-EPA (2004) n'a ainsi identifié qu'un seul site sur lequel le traitement *ex situ* du MTBE dans les eaux souterraines a été opéré par biotraitement.

Les données bibliographiques disponibles sur les bioréacteurs mentionnent aussi bien la possibilité d'une minéralisation complète du MTBE en $CO_2$ qu'une dégradation partielle en sous-produits intermédiaires persistants (ITRC, 2005). Le TBA, en tant que sous-produit de dégradation du MTBE a également fait l'objet d'étude de biodégradation. Dans des études avec des cultures pures, la vitesse de biodégradation du TBA serait du même ordre de grandeur que celle du MTBE (Deeb *et al*., 2000, dans ITRC, 2005), suggérant ainsi qu'il pourrait ne pas y avoir d'accumulation de TBA dans les eaux traitées.

Des travaux expérimentaux menés par l'Agence de Protection de l'Environnement danoise (Miljøstyrelsen, 2002) ont étudié les vitesses de dégradation du MTBE dans des bioréacteurs à cultures libres, pour différentes conditions de température et pH, et se sont intéressés aux éventuels sous-produits générés. Ces essais ont montré une dégradation du MTBE efficace par trois cultures différentes (utilisant le MTBE comme substrat primaire). Les concentrations initiales en MTBE de 10-50 mg/L étaient ramenées à quelques µg/L et les cinétiques de dégradation étaient inchangées quel que soit le niveau de concentration en MTBE (pas d'effet d'inhibition). Une des cultures testées peut dégrader le MTBE à 10 °C sur une large plage de pH sans formation de TBA. Cependant, le taux de croissance des cultures testées était très bas, ce qui rend critique l'utilisation de cette technologie à une grande échelle par ensemencement de nouveaux réacteurs (Miljøstyrelsen, 2002). L'objet des recherches actuelles est donc d'identifier des substrats pouvant stimuler la croissance bactérienne.

Des dispositifs combinant adsorption et biodégradation ont été développés pour traiter les eaux souterraines contenant du MTBE : dans ces dispositifs, du CAG tient lieu de milieu de rétention des microorganismes dégradant le MTBE (US-EPA, 2004 ; ITRC, 2005).

**Pour les faibles concentrations en MTBE et autres additifs oxygénés, le retour d'expérience montre que des essais de traitabilité sont indispensables pour dimensionner un dispositif qui assurera une biomasse microbienne suffisante pour traiter les eaux (US-EPA, 2004).**

**D'une manière générale, les études disponibles indiquent que l'efficacité du traitement du MTBE en bioréacteur dépend :**

- **de la température :** une diminution de la température entraine une diminution de l'efficacité ;

- **de l'oxygène dissous :** une diminution de la concentration en oxygène dissous entraine une diminution de l'efficacité ;
- **de la concentration en MTBE :** une diminution de la concentration entraine une diminution de l'efficacité ;
- **du flux d'entrée :** une diminution du flux entraine une diminution de l'efficacité ;
- **du temps de résidence :** une diminution du temps de résidence entraine une diminution de l'efficacité ;
- **du pH :** l'efficacité est maximale entre 6,5 et 7,5 unités pH ;
- **de la présence d'autres sources de carbone :** en cas de métabolisme direct (le MTBE est la source primaire de carbone et d'énergie), la présence d'autres sources de carbone entraine une diminution de l'efficacité ; en cas de cométabolisme (le MTBE est dégradé en tant que substrat secondaire), l'impact sur l'efficacité dépendra de la nature de la source de carbone.

# 8. Atténuation naturelle contrôlée

### 8.1.1. Mécanismes d'atténuation naturelle du MTBE et du TBA

Les **mécanismes abiotiques** d'atténuation du MTBE se résument principalement à la dispersion dans la zone saturée (BRGM - Saada *et al.,* 2005). En effet, du fait de son faible Koc et sa grande solubilité, le MTBE ne sera pas ou peu adsorbé. De plus, il ne se volatilisera pas aisément à partir de la phase aqueuse compte tenu de sa constante de Henry. Bien qu'il s'agisse d'un phénomène très secondaire, la littérature rapporte cependant des possibilités d'atténuation par volatilisation (LABO (2009) et Carey (2000), dans Saada *et al*., 2013). Ainsi, la dispersion constitue le seul mécanisme abiotique significatif d'atténuation naturelle.

Toutefois, la dispersion ne permet pas la perte en masse et engendrera de longs panaches de contamination, la vitesse de migration du MTBE approchant la vitesse d'écoulement de la nappe.

Les **mécanismes biotiques** d'atténuation du MTBE sont constitués principalement de la biodégradation aérobie et, dans une moindre mesure, la biodégradation par co-métabolisme (LABO (2009) et Carey (2000), dans Saada *et al.,* 2013). La biodégradation étant le seul processus d'atténuation permettant la destruction du contaminant, il est primordial d'examiner la faisabilité de la biodégradation.

Peu de travaux ont été réalisés sur la biodégradation du MTBE par rapport aux BTEX. Parmi ces études, peu reconnaissent la biodégradation en tant que processus d'atténuation naturelle qui peut contenir l'expansion d'un panache de MTBE dans les eaux souterraines (BRGM - Saada *et al.,* 2005). Seuls certains micro-organismes sont capables de dégrader le MTBE dans un milieu très oxygéné. Les bactéries dégradant les éthers sont peu représentées et peu répandues (U.S. EPA, 2005).

**Les additifs du type MTBE, ETBE et TBA sont récalcitrants à la biodégradation dans de nombreux cas.** La difficulté à dégrader ces composés provient de la résistance à l'action des micro-organismes du carbone tertiaire ou quaternaire (BRGM - Saada *et al.,* 2005) et de la liaison éther stable et non réactive (Mormile *et al*., 1994, dans BRGM - Saada *et al.,* 2005). Toutefois, sous certaines conditions, il apparait que la biodégradation du MTBE est significative.

Saada et al. (BRGM, 2005) estiment que le nombre d'études de biodégradation en laboratoire ou sur site est insuffisant pour permettre une généralisation quant aux conditions les plus favorables à la biodégradation du MTBE. Néanmoins, il semble apparaître que des conditions aérobies permettent des vitesses de dégradation plus élevées (Stocking *et al.,* 2000). En conditions anaérobies, la dégradation du MTBE a été observée sous conditions méthanogéniques.

Le principal chemin de dégradation du MTBE dans les sols, les eaux souterraines et les eaux de surface est le suivant (AFCEE, 1999, dans BRGM - Saada *et al*., 2005) : oxydation et/ou hydrolyse, contrôlée par les microorganismes, du MTBE en TBA, composé considéré comme le principal produit de dégradation du MTBE ; le TBA est ensuite dégradé en 2-propanol par dé-méthylation ; le 2-propanol est enfin oxydé en acétone ou en acétate de méthyle.

Le TBA est donc souvent considéré comme un indicateur de dégradation du MTBE. Toutefois, sa présence n'est pas une preuve irréfutable de la biodégradation du MTBE notamment car le TBA n'est pas uniquement un produit de dégradation de ce dernier mais peut être présent à

l'état de trace dans les carburants. Par ailleurs, la présence de TBA sur un site pollué par des produits pétroliers, même s'il est issu de la dégradation anaérobie du MTBE au niveau de la source, n'est pas à considérer comme un résultat positif de biodégradation car les données actuellement disponibles ne permettent pas de montrer que le TBA est facilement dégradé dans des conditions anaérobies (US-EPA, 2007). La dégradation du TBA peut avoir lieu si toutes les conditions (bactéries, hydrogéochimie) sont réunies et après une période d'acclimatation des micro-organismes (US-EPA, 2007).

Les hydrocarbures pétroliers, en particulier les BTEX, sont dégradés en tant que donneurs d'électrons dans le métabolisme bactérien et leur biodégradation est uniquement limitée par la disponibilité des accepteurs d'électrons (dégradation très efficace en présence d'oxygène) (BRGM, 2006). Une compétition aura lieu entre les différentes familles de polluants à dégrader (Saada et al, 2013) : les accepteurs d'électrons sont utilisés en premier lieu pour la dégradation des BTEX (l'oxygène est le premier à être réduit, puis le nitrate, le fer, le manganèse et enfin le sulfate) puis le reste des accepteurs d'électrons sera utilisé pour dégrader le MTBE puis le TBA (US-EPA, 2007). De ce fait, compte tenu de l'épuisement des accepteurs d'électrons les plus favorables dans la zone source, les éthers ne se dégraderont efficacement qu'une fois qu'ils seront sortis du panache des BTEX et que des conditions aérobies seront retrouvées. De plus, une période d'acclimatation des micro-organismes au MTBE est nécessaire avant que la biodégradation du MTBE en TBA puisse se produire (Saada *et al.,* 2013).

Bien que la dégradation du MTBE ne commence pas tant que celle des hydrocarbures n'est pas terminée, certaines études ont mis en évidence la biodégradation de cet additif par co-métabolisme. En effet, certains bactéries, qui se sont développées en utilisant certains alcanes de faible poids moléculaire comme substrats, sont capables par la suite de dégrader le MTBE (Schirmer *et al*., 2003 ; BRGM - Saada *et al*., 2005).

### 8.1.2. Retour d'expérience pour le MTBE

L'US-EPA (2004) ne propose pas de retour d'expérience sur la mise en œuvre de protocoles d'atténuation naturelle monitorée (ANM) aux États-Unis.

Des études effectuées sur un grand nombre de sites au Texas (Mace et Choi, 1998), en Floride (Integrated Science and Technology, 1999) et en Californie (Happel *et al*., 1998) suggèrent que l'atténuation naturelle permet de limiter la longueur des panaches de MTBE. Sur cette base et au regard des résultats des essais de biodégradation du MTBE disponibles, l'ITRC estime que les preuves d'atténuation naturelle du MTBE sont suffisantes pour envisager sérieusement cette méthode (ITRC, 2005). Saada et al. (BRGM, 2005) mentionnent le cas du site de la Air Force Base de Vandenberg en Californie, pollué par des hydrocarbures pétroliers et du MTBE. Dans ce cas, des mécanismes d'atténuation naturelle ont été mis en évidence au niveau du site contrôlant pleinement l'extension du panache de BTEX (longueur du panache BTEX = 15 à 30 m). En revanche, bien que des phénomènes d'atténuation naturelle par biodégradation du MTBE aient été mis en évidence localement, ceux-ci se sont avérés insuffisants pour contenir l'extension du panache, lequel s'étend bien plus loin en aval hydraulique du site (longueur du panache MTBE = 520 m).

En raison de la faible attaque des micro-organismes sur le MTBE, il est difficile d'apprécier la vitesse de biodégradation de ce composé dans les eaux souterraines. Par exemple, l'US-EPA (2005, dans Saada *et al.,* 2013) indique que la cinétique de biodégradation du MTBE est en moyenne dix fois plus lente que celles des BTEX.

Selon l'ITRC (2005), l'ANM est appropriée pour traiter le MTBE dans les eaux souterraines uniquement en combinaison de mesures de maitrise de la source et de traitement des concentrations dissoutes élevées. Avant la mise en œuvre d'une ANM, les L-NAPL doivent être éliminés et des traitements actifs des concentrations dissoutes élevées sont nécessaires. **L'ANM est adaptée pour les panaches en résorption et est souvent la dernière étape d'une séquence de technologies qui visent, chronologiquement, à protéger les récepteurs, maitriser les sources, traiter les composés dissous, et en dernier lieu, atténuer naturellement les faibles concentrations résiduelles des composés dissous.**

La mise en œuvre d'un programme d'ANM nécessite un bon niveau de compréhension des écoulements sur le site et son voisinage. Cette technique n'est donc pas envisageable sur les sites dont le contexte hydrogéologique est complexe avec des voies de transferts préférentielles (milieux fracturés ou karstiques par exemple). **Un site favorable pour l'ANM du MTBE est un site (ITRC, 2005) :**

- **dont le contexte hydrogéologique est simple,**
- **sur lequel les écoulements sont lents (permettant un temps suffisant pour la biodégradation),**
- **présentant un panache dont l'extension est bien caractérisée et est en résorption,**
- **au voisinage duquel ne se trouve aucun récepteur sensible,**
- **caractérisé par la présence de conditions favorables à la biodégradation : présence des accepteurs d'électrons appropriés, de nutriments, pH approprié, etc.,**
- **sur lequel le délai estimé pour atteindre les objectifs de remédiation par atténuation naturelle est raisonnable (relativement court).**

Le réseau de surveillance piézométrique doit être suffisant, en trois dimensions, pour assurer que les contaminants subissent effectivement une atténuation naturelle (et ainsi exclure la possibilité qu'ils ne migrent par une voie de transfert inconnue). Un programme d'ANM démarre avec un grand nombre d'échantillons collectés fréquemment et d'analyses des eaux souterraines. Dans un premier temps, il est recommandé d'évaluer le potentiel d'atténuation du MTBE selon les seuls processus abiotiques pour voir si ces phénomènes suffisent à contrôler le panache, c'est-à-dire estimer le temps et les distances nécessaires à ces phénomènes abiotiques pour atteindre des concentrations acceptables (BRGM - Saada *et al*., 2005 ; ITRC, 2005). Si ces phénomènes ne sont pas suffisants, il conviendra alors d'évaluer les mécanismes de biodégradation existants dans le panache et d'estimer la vitesse à laquelle les concentrations vont diminuer dans l'espace et dans le temps. Cette étude de la faisabilité de la biodégradation pourra nécessiter des analyses en laboratoire, des mesures sur le terrain pour évaluer les conditions redox du milieu (sulfates, nitrate, etc.) et des modélisations. Parmi les sous-produits de dégradation du MTBE, l'ITRC (2005) indique que seul le TBA doit nécessairement être contrôlé, les autres sous-produits ayant une durée de vie faible et ne s'accumulant pas. Après atteinte des objectifs de dépollution, la surveillance des eaux souterraines est prolongée sur une période suffisante pour s'assurer que les objectifs sont atteints de manière permanente (ITRC, 2005).

Les coûts de mise en œuvre de l'ANM vont être spécifiques au site selon la dimension du panache, la profondeur de la nappe, la géologie, la vitesse d'atténuation et le délai total pour atteindre les objectifs de dépollution. Après installation du réseau de puits de surveillance, un programme d'ANM peut classiquement coûter entre 7 300 et 37 000 €/an (10 000 et

50 000 USD/an) (de surveillance et interprétation) sur un site pollué par une fuite d'un stockage d'essence comportant du MTBE (ITRC, 2005)[56].

### 8.1.3. Atténuation naturelle de l'éthanol

L'éthanol se dégrade rapidement dans les eaux souterraines. Les vitesses de dégradation sont rapides aussi bien en conditions aérobies qu'anaérobies. Les métabolites et produits de dégradation de l'éthanol sont (Powers *et al.,* 2003, dans BRGM - Saada *et al.,* 2005) :

- en conditions aérobies : acétaldéhyde, acétate, acétyl-CoA, $CO_2$ ;
- en conditions anaérobies : acétaldéhyde, acétate, acide butyrique, acide propionique, $H_2$, n-propanol, acétone, $CO_2$, $CH_4$.

Ces produits sont rapidement métabolisés et ne s'accumulent pas dans les eaux souterraines. Ces produits intermédiaires de décomposition sont considérés comme peu ou pas toxiques (BRGM - Saada *et al.,* 2005). Ainsi l'atténuation naturelle de ce composé est efficace et rapide.

Saada et al. (BRGM, 2005) soulignent cependant que la présence d'éthanol peut influencer considérablement le transport et l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers (cf. section 2 de l'Annexe 4).

[56] Taux de conversion utilisé : 1 USD = 0,73 €. Cette conversion est une conversion mathématique, par application d'un taux de conversion, et ne tient pas compte des écarts ou des différences structurelles existant entre les marchés américains et européens de la dépollution.

# 9. Autres techniques de dépollution

Trois autres techniques de dépollution, bien que peu ou pas mises en œuvre, peuvent se révéler adéquates dans certains contextes au traitement des sols et des eaux souterraines pollués par du MTBE ou d'autres additifs oxygénés (US EPA, 2004 ; Miljøstyrelsen, 2009) :

- la phyto-remédiation (selon 3 phénomènes : phyto-extraction par prélèvement racinaire, phyto-volatilisation et, dans une moindre mesure, phyto-stabilisation) ;
- les barrières perméables réactives - BPR (traitement par oxydation chimique ou par biodégradation) ;
- le traitement thermique *in situ* (mobilisation par augmentation de la pression de vapeur et destruction thermique des molécules).

# 10. Synthèse

Les pollutions par des additifs oxygénés, alcools et éthers, sont traitables par la plupart des techniques conventionnelles de dépollution :

- traitement de la zone source : excavation / traitement sur site ou hors site, extraction multi-phase (MPE), soil venting extraction (SVE), air sparging, oxydation chimique *in situ* (ISCO), bioremediation *in situ* ;
- traitement du panache : pompage-traitement, air sparging, bioremediation *in situ*, oxydation chimique *in situ* (ISCO), atténuation naturelle monitorée (ANM), phyto-remédiation.

En ce qui concerne les éthers d'une manière générale, si le traitement de la source est engagé rapidement après le déversement ou la fuite, c'est-à-dire avant que les éthers ne migrent vers la nappe, les coûts associés à la dépollution des sols sont peu affectés, ou affectés marginalement, par la présence de ces composés dans le carburant. De même, tant que le panache en nappe ne se dissocie pas significativement de celui des BTEX, l'impact financier sur les coûts de dépollution de la nappe résultant de la présence d'éthers est limité. En revanche, dès lors que le panache d'éthers en nappe est nettement plus étendu que celui des BTEX et donc susceptible de menacer des usages des eaux souterraines en aval hors de portée des BTEX, ce sont alors les éthers qui deviennent les composés « drivers » des mesures de dépollution (lesquelles portent sur un périmètre nettement plus étendu que pour les BTEX).

Le tableau suivant, extrait du document de l'ITRC (2005), compare, de manière qualitative, les coûts et les durées de traitement du MTBE et du TBA dans la nappe.

| Technique | Cout de caractérisation | Cout d'équipement et construction | Cout d'opération et maintenance | Coût de monitoring et interpré-tation | Durée | Capacité à contrôler le procédé |
|---|---|---|---|---|---|---|
| pompage-traitement | €€ | €€ - €€€ | €€ - €€€ | €€ | mois - années | bonne |
| air sparging | € - €€ | € - €€ | € - €€ | € | mois - années | moyenne |
| bioremediation *in situ* | €€€ | € | € | €€ - €€€ | mois - années | faible - moyenne |
| oxydation chimique *in situ* (ISCO) | €€ - €€€ | €€ - €€€ | € | €€ | jours - mois | faible - moyenne |
| phyto-remédiation | €€ | €€ | €-€€ | €€ - €€€ | années | faible |
| atténuation naturelle monitorée (ANM) | €€€ | € | € | €€€ | années - décennies | faible |

*Tableau 44 : Comparaison des coûts et durées des différentes techniques de dépollution des eaux souterraines.*

En complément, il convient de souligner que le traitement des éthers par oxydation chimique, bioremédiation et atténuation naturelle monitorée (ANM) peut conduire à la formation de sous-produits indésirables et persistants (TBF : tert-butyl formate, TBA : ter-butyl alcool, acétone, formaldéhyde, etc.). La mise en œuvre de ces technologies nécessite donc une évaluation préalable fine de la quantité d'oxydant nécessaire ou de la faisabilité de la biodégradation (essais en laboratoire et pilotes).

L'AMN mérite d'être envisagée, dans certaines conditions, mais le retour d'expérience sur les éthers est trop faible pour être sûr de l'efficacité de cette solution ou de la maitrise de l'expansion du panache.

Les techniques de phyto-remédiation des additifs éthers et alcools peuvent être considérées comme non mature à l'heure actuelle.

**Bibliographie :**

**ADEME/Ernst & Young** (2012) - Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France, synthèse des données 2010, Janvier 2012.

**AFCEE – Air Force Center for Environment Excellence** (1999) – MTBE, its movement and fate in the environment and potential for natural attenuation. Technical report 022/733939/18.

**AFCEE – Air Force Center for Environment Excellence** (1999) - Natural attenuation of fuel hydrocarbons performance and costs, results from multiple air force demonstration sites, octobre, 2009, Technology demonstration – technical summary report.

Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'éthyl-tertbutyl-éther (ETBE) dans les eaux destinées à la consommation humaine Afssa – Saisine n° 2009-SA-02351 Maisons-Alfort, le 15 mars 2010.

**American Petroleum Institute** (2001) - Cost-Effective, Alternative Treatment Technologies for Reducing the Concentrations of Methyl Tertiary Butyl Ether and Methanol in Groundwater. API publication n° 4497.

**Association Française de Normalisation - AFNOR** (2011) - NF X31-620-4 : Qualité du sol - Prestations de services relatives aux sites et sols pollués - Partie 4 : exigences dans le domaine des prestations d'exécution des travaux de réhabilitation

**Association Française de Normalisation - AFNOR** (2011) - NF X31-620-3 : Qualité du sol - Prestations de services relatives aux sites et sols pollués - Partie 3 : exigences dans le domaine des prestations d'ingénierie des travaux de réhabilitation.

**BRGM - Saada A., Nowak C. et Coquereau N.** (2005) - État des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures, rapport intermédiaire : résultat de la phase 1, rapport BRGM/RP-53739-FR, 107 pages, 13 fig., 2 ann.

**BRGM - Saada A., Nowak C., Chartier R. et Coquereau N**. (2006) - Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – rapport final, rapport BRGM/RP-54183-FR, 99 pages, 16 fig., 2 ann.

**California MTBE Research Partnership** (2000) - Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MtBE) from Drinking Water, Second Edition, February.

**Carey M.A., Finnamore J.R., Morrey M.J. *et al.*** (2000) - Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. WRC, R&D publication 95. Disponnible sur: http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SR-DPUB95-e-e.pdf.

**Church C.D., Tratnyek P.G.** (2000) - Process Level Investigations of the In Situ Degradation of MTBE. Presented at the MTBE Biodegradation Workshop, Cincinnati, OH, February 1-3.

**Colombano S., Saada A., Guerin V. *et al.*** (2010) - Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices - Rapport final BRGM-RP-58609-FR.

**Da Silva M.L.B., Ulrich A., Edwards E. *et al.*** (2003) - Enhanced Anaerobic Bioremediation of BTEX-Ethanol Mixtures Through Bioaugmentation. Presented at the "In Situ and On-Site Bioremediation" Conference", Orlando, FL. Session B.4. June 2.

**Federal Remediation Technology Roundtable – FRTR** (2002) - Remediation Technology Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition. http://www.frtr.gov.

**Fields K.A., Zwick T.C., Leeson A. *et al.*** (2001) - Air sparging life cycle design for an MtBE and BTEX site. In: Enhanced Aerobic Restoration, In Situ Aeration Aerobic Remediation, the Sixth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, California. June 4-7, 2001. Colume 6, pp. 1-8. (Leeson, A., Johnson, P.C., Hinchee, R.E., Semprini, L., and Magar, V.S., Eds.). Columbus, Ohio. Battelle Press.

**Finneran K.T., Lovely D.R.** (2003) - Anaerobic In Situ Bioremediation. In MTBE Remediation Handbook. Moyer, E.E. and Kostecki, P.T., Eds. Amherst Scientific Publishers.

**Happel A. M., Beckenbach E. H., Halden R. U.** (1998) - An Evaluation of MTBE Impacts to California Groundwater Resources. UCRL-AR-130897. Livermore, Calif.: Lawrence Livermore National Laboratory.

**Integrated Science and Technology** (1999) - Comparative MtBE Versus Benzene Plume Behavior: BP Oil Company Florida Facilities. Cleveland, Ohio.

**Interstate Technology & Regulatory Council – ITRC** (2005) - Overview of Groundwater Remediation Technologies for MTBE and TBA, Technology Overview.

**Kelley, Marley and Sperry** (2003) dans Moyer et Kostecki (2003) MtBE Remediation Handbook, Amherst Scientific Publishers.

**LABO** (2009) - Consideration of natural attenuation in remediating contaminated sites.

**Mace R. E., Choi W.-J.** (1998) - The Size and Behavior of MTBE Plumes in Texas, Proceedings, API/NWGA/STEP Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water—Prevention, Detection, and Remediation Conference, A. Stanley, ed., pp. 1–11. American Petroleum Institute and National Ground Water Association.

**Miljøstyrelsen – Agence danoise pour la protection de l'environnement** (2002) - Technologies testées dans le cadre du programme de l'Agence pour la protection de l'environnement relatif à la pollution des sols et des eaux souterraines, rapport N° 714, 2002, Agence pour la protection de l'environnement, Ministère de l'environnement et de l'énergie.

**Miljøstyrelsen – Agence danoise pour la protection de l'environnement** (2009) - Développement de technologie dans le cadre de mesures correctives contre la contamination des sols et des eaux souterraines au Danemark, Programme de développement technologique en matière de pollution des sols et des eaux souterraines, Skou Jacob, Heron Tom, Asp Fuglsang Inger, Riis Charlotte E. et Christensen Anders G., Projet environnemental N° 1261.

**New England Interstate Water Pollution Control Commission – NEIWPCC** (2006) - State Response Summary for the 2006 Survey of State Experiences with Petroleum and Hazardous Substance Releases at LUST Sites, Heating Oil Tanks, and Out of Service Tanks, NEIWPCC, 116 John Street, Lowell, Massachusetts 01852-1124.

**NRC** (1994) - Alternatives for Ground Water Cleanup. Washington, D.C.: National Academy Press.

**Powers S.E., Hunt C.S., Heermann S.E. *et al.*** (2003) - The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. Critical reviews in Environmental Science and Technology, v31, n°1, pp. 79-123.

**Rittmann B. E.** (2003) - Monitored Natural Attenuation of MTBE. MTBE Remediation Handbook. Moyer, E.E. and Kostecki, P.T., Eds. Amherst Scientific Publishers.

**Saada A., Blanc C, Colombano *et al.*** (2013) - Protocole opérationnel de gestion de sites par ATTEnuation NAturelle dans le contexte réglementaire français, Projet ATTENA – Phase 2, rapport final, janvier 2013, étude réalisée pour le compte de l'ADEME.

**Schirmer M., Butler B. J., Church C. D. *et al.*** (2003) - Laboratory Evidence of MTBE Biodegradation in Borden Aquifer Material. Journal of Contaminant Hydrology 60(3–4): 229–49.

**Steffan R.J., Farhan H.H., Condee C.W**. (2003) - Bioremediation at a New Jersey Site Using Propane-Oxidizing Bacteria. MTBE Remediation Handbook. Moyer, E.E. and Kostecki, P.T., Eds. Amherst Scientific Publishers.

**Stocking A., Deeb R. A., Flores A. *et al.*** (2000) - Bioremediation of MTBE: A Review from a Practical Perspective. Biodegradation 11(2–3): 187–201.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (1998) - Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater, MTBE Fact Sheet 2, Document EPA 510-F-97-015 de janvier 1998, Office of solid waste and emergency response, Office of underground storage tank.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2004) - Technologies for Treating MtBE and Other Fuel Oxygenates, May 2004, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC 20460.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2005) - Monitored Natural Attenuation of MTBE as a risk management option at leaking underground storage tank sites. EPA/600/R-04/179.

**U.S. Environmental Protection Agency – US-EPA** (2007) - Monitored Natural Attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (TBA) in Ground Water at Gasoline Spill Sites.EPA/600/R-07/100.

**Vance, David B., Lupo M., *et al.*** (2003) - Anaerobic Bio-Oxidation of MTBE and 1,2-DCA. Proceedings of the 10th Annual International Petroleum Environmental Conference. Houston, TX.

**Wilson J.T.** (2003a) - Fate and Transport of MTBE and Other Gasoline Components. In MTBE Remediation Handbook. Moyer, E.E. and Kostecki, P.T., Eds. Amherst Scientific Publishers.

**Wilson J.T.** (2003b) - Aerobic In Situ Bioremediation. In MTBE Remediation Handbook. Moyer, E.E. and Kostecki, P.T., Eds. Amherst Scientific Publishers.

# Annexe 11

# Traitement des milieux pollués par des composés NSO :

## Techniques d'oxydation chimique *in situ* et de bioremédiation

## Bilan des travaux de recherche en cours sur l'applicabilité de ces techniques aux composés NSO poly-aromatiques

Une partie des composés NSO ciblés sont des composés polycycliques aromatiques comportant un hétéro-élément. Il s'agit de :

- composés contenant du soufre : benzo(b)thiophène, dibenzothiophène ;
- composés contenant de l'azote : carbazole, quinoline, 4-méthylquinoline, acridine ;
- composés contenant de l'oxygène : dibenzofurane.

Les recherches bibliographiques effectuées dans le cadre de la présente étude n'ont pas permis d'identifier l'existence d'un retour d'expérience sur le traitement de ces composés que ce soit dans la zone non saturée ou dans la nappe.

Ces composés s'apparentent structurellement à des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), auxquels la présence d'un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène confère un caractère sensiblement plus polaire.

Les matrices génériques de pré-screening des techniques de dépollution pour les composés organiques identifient des possibilités de traitement des HAP (Colombano *et al.,* 2010) :

- pour les sols et les eaux souterraines, par confinement, traitement biologique ou oxydation chimique ;
- pour les sols, par désorption thermique, vitrification ou incinération.

Au-delà des matrices de pré-screening, le choix de la technique de remédiation à mettre en œuvre est effectué de manière spécifique à chaque site, sur la base de critères de faisabilité technique, de critères économiques, environnementaux et sociopolitiques. Sont ainsi pris en compte de nombreux paramètres comme la nature et la teneur des contaminants, la pression foncière, la durée du traitement, l'acceptabilité sociétale, etc.

**Compte tenu des similarités entre les composés NSO poly-aromatiques et les HAP (structures moléculaires et comportement dans l'environnement proche), les techniques de traitement dont l'efficacité est reconnue pour les HAP peuvent également être envisagées pour les composés NSO poly-aromatiques.** Si l'applicabilité des techniques de confinement, désorption thermique ou incinération aux composés NSO poly-aromatiques n'amène pas de question, leur traitabilité par oxydation chimique et bioremédiation n'est, en revanche, à ce jour pas clairement établie.

Cette annexe présente, dans un premier temps, les techniques d'oxydation chimique *in situ* et de bioremédiation ainsi que leur possibilité d'application au traitement des HAP et, dans un second temps, un bilan des travaux de recherche en cours sur les effets de ces techniques sur les composés NSO poly-aromatiques.

# 1. Oxydation chimique in situ

Cette technique consiste à générer des réactions chimiques d'oxydation dans les sols et les eaux souterraines polluées par apports d'agents oxydants, afin de dégrader les composés organiques visés en composés non nocifs.

Le traitement par oxydation chimique *in situ* (ISCO) s'effectue sur le sol ou la nappe en place. Les recherches bibliographiques effectuées montrent que cette technique est le plus souvent utilisée pour le traitement de la nappe. Dans le cas de la zone non saturée, les réactions entre oxydant et polluant doivent également s'effectuer en phase aqueuse et, de ce fait, nécessitent de saturer localement le sol par l'utilisation d'oxydant liquide.

Sur le plan opérationnel, la mise en contact effective de l'oxydant avec le polluant est un élément déterminant. L'efficacité à dégrader le polluant sera d'autant plus importante que le mode d'injection permettra un contact étroit des polluants avec la quantité d'oxydant nécessaire. De plus, le rayon d'action du traitement sera d'autant plus faible que l'oxydant sera puissant. En effet, les oxydants les plus forts sont plus rapidement consommés par les autres composants des sols (matière organique notamment), ce qui limite leur migration spatiale. Il existe trois modes d'injection/récupération différents (Colombano *et al.*, 2010) : l'injection d'oxydants liquides (procédé proche du lavage *in situ*), l'injection d'oxydants gazeux (essentiellement $O_3$) et le malaxage *in situ*.

Les agents oxydants les plus couramment utilisés sont le permanganate, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le persulfate. Selon les oxydants, les mécanismes d'oxydation peuvent :

- correspondre à des chaines réactionnelles de transferts d'électrons classiques (cas du permanganate) ;
- ou également être dus la formation de radicaux libres (cas du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone et du persulfate).

**Le cas de deux agents oxydants, reconnus comme efficaces pour le traitement des HAP (donc potentiellement des composés NSO), est détaillé par la suite :**

- **cas du permanganate de potassium ou de sodium :**

  le permanganate est un agent oxydant qui agit préférentiellement sur la double liaison carbone-carbone des composés organiques. Les cinétiques réactionnelles sont rapides pour la plupart des polluants. Son efficacité à dégrader les HAP est avérée.

  La réaction d'oxydation produit du dioxyde de manganèse ($MnO_2$), susceptible de causer une perte de perméabilité de la zone traitée, de réduire l'efficacité de l'injection et de générer des problèmes dans le cas d'une utilisation des eaux pour l'AEP si les concentrations en $MnO_2$ atteignent le seuil de potabilité (50 µg/L) (Touzé *et al.*, 2005) ;

- **cas du peroxyde d'hydrogène- $H_2O_2$ et réaction de Fenton et Fenton like :**

  en milieu acide, le peroxyde d'hydrogène est un des plus puissants oxydants connus. De plus, le peroxyde d'hydrogène associé au Fe(II) produit des radicaux hydroxyles extrêmement réactifs (OH•). Cette association (peroxyde d'hydrogène et ion ferreux), appelée agent Fenton, permet d'atteindre une cinétique d'oxydation rapide. Une partie du principe actif peut se décomposer de manière naturelle par dismutation de $H_2O_2$ ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$), cette réaction libère de l'oxygène dans le milieu, ce qui peut favoriser les réactions biologiques naturelles de certains polluants.

  Toutefois, l'agent Fenton n'est efficace qu'en milieu acide car, à pH neutre, le Fe(II) précipite et ne joue donc plus son rôle de catalyseur. Des études ont démontré qu'il est possible de travailler à pH neutre, en faisant intervenir la réaction de Fenton like, mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène et un catalyseur métallique solide comme la magnétite ($Fe_3O_4$) (Usman *et al.*, 2012a, 2012b).

**Malgré ces éléments, il n'existe pas à l'heure actuelle de retour d'expérience propre au traitement des composés NSO polycycliques aromatiques par oxydation chimique *in situ*.**

Le principal désavantage lié à l'utilisation de méthodes chimiques réside dans la possibilité de transfert des contaminants et des réactifs dans les eaux souterraines en cas de mauvaise maîtrise de ces techniques ou/et de mauvaise appréciation des conditions de terrain. D'autres méthodes plus douces peuvent alors être proposées ; c'est notamment le cas de la bioremédiation.

# 2. Bioremédiation

La bioremédiation repose sur l'utilisation du potentiel métabolique des microorganismes (bactéries, champignons) pour atténuer la toxicité des composés visés via des réactions de biotransformation et minéralisation. Ce potentiel métabolique peut être amélioré (Lundstedt, 2003) :

- en modifiant les conditions physico-chimiques du milieu : la texture (ajout d'agents structurants), le pH, le taux d'humidité, la température, l'aération, ainsi que la concentration en éléments nutritifs. Il s'agit alors de biostimulation des microorganismes impliqués dans la dégradation ;
- en introduisant des microorganismes capables de dégrader les polluants. Il s'agit alors de bioaugmentation.

Cependant, la bioremédiation des HAP est peu répandue du fait de la toxicité des sous-produits de dégradation (Lundstedt *et al*., 2007).

Les procédés les plus utilisés in situ sont le bioventing, le landfarming, les biotertres ou le compostage et en conditions contrôlées les bioréacteurs (bioslurry).

- **Voies métaboliques de la dégradation des HAP**

Dans les sols, la dégradation microbienne est un des mécanismes majeurs. Bien que des bactéries anaérobies puissent dégrader les HAP en conditions dénitrifiantes, sulfato-réductrices ou méthanogènes, les bactéries aérobies sont majoritairement responsables de leur biodégradation dans les sols (Haritash et Kaushik, 2009).

La première étape d'hydroxylation des cycles aromatiques des HAP est primordiale pour initier la biodégradation. Cette étape est réalisée par des bactéries possédant le complexe enzymatique de HAP-dioxygénase (PAH-RHD) (Anders *et al.,* 2005). Ces enzymes sont codées par des gènes spécifiques présents à la fois chez les bactéries à coloration de Gram positive et Gram négative (Habe et Omori, 2003 ; Cébron *et al.,* 2009). Par incorporation de deux atomes d'oxygène, les bactéries oxydent les HAP en cis-dihydrodiols qui sont ensuite oxydés par l'action de déshydrogénase jusqu'au catéchol (cf. Figure 31).

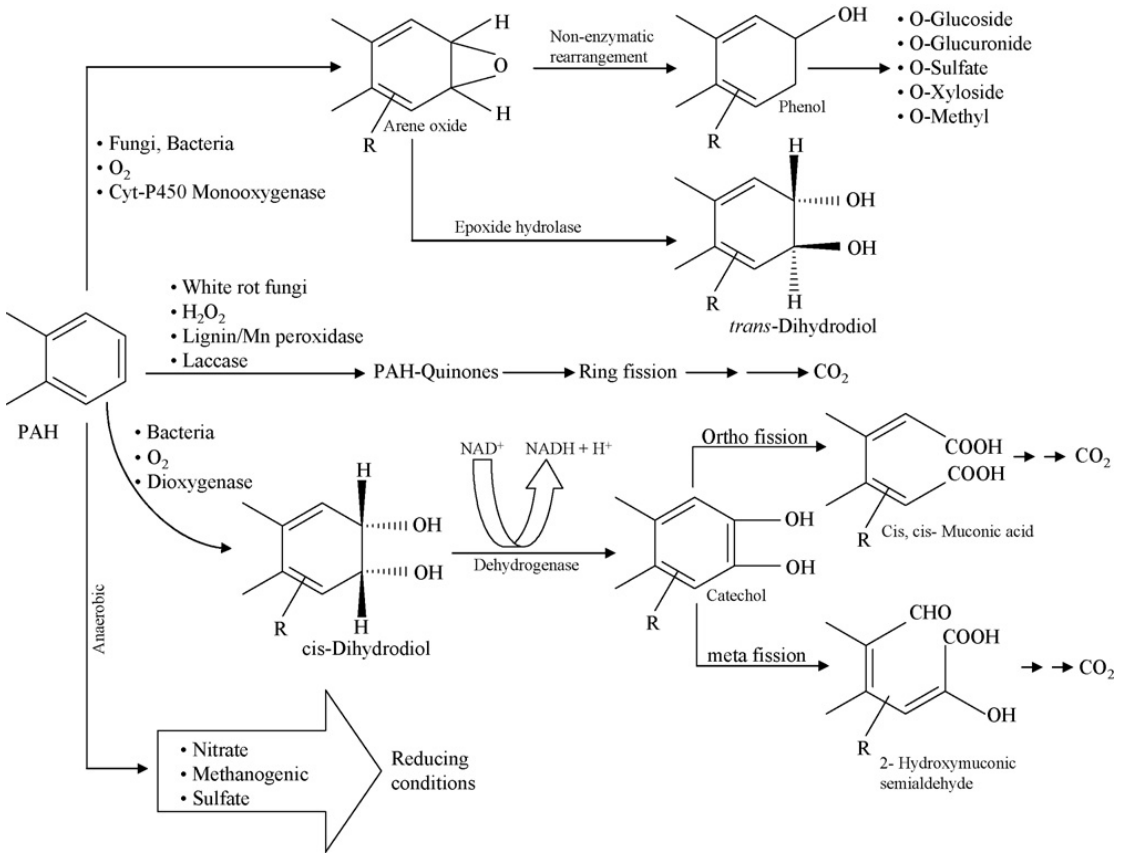



*Figure 31 : Différentes voies métaboliques de dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les microorganismes (Haritash et Kaushik, 2009).*

En plus des bactéries, les champignons sont capables de dégrader les HAP selon deux grands processus : 1) à l'aide de cytochrome P450 mono oxygénases, 2) ou grâce à des enzymes lignolytiques extracellulaires : phénol-oxydases (laccases) et lignines et manganèse péroxydases (Haritash et Kaushik, 2009).

- **Biodégradation aérobie des HAP par les bactéries présentes dans les sols**

La plupart des bactéries isolées en cultures pures peuvent utiliser les HAP de faible poids moléculaire[57] comme source de carbone. En revanche, les HAP de plus de 4 noyaux aromatiques[58] sont oxydés par cométabolisme (Anders *et al.,* 2005).

Les bactéries communément étudiées capables de dégrader les HAP appartiennent aux genres *Sphingobium*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus* ou *Paenibacillus* (Anders *et al*., 2005). Bien que de nombreuses souches bactériennes soient capables de minéraliser

[57] exemples : naphtalène, anthracène

[58] exemples : benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène

complètement les HAP, la littérature présente l'isolement de souches dégradant partiellement des HAP et produisant des métabolites intermédiaires tels que des composés aromatiques polycycliques oxygénés (Kunihiro *et al*., 2013).

- **Biodégradation des HAP par les champignons**

La grande majorité des champignons n'utilisent pas les HAP comme source de carbone.

Dans les sols les champignons lignolytiques connus pour leur propriété à dégrader les HAP sont : *Phanerochaete chrysosporium*, *Bjerkandera adusta* et *Pleurotus ostreatus*. Cette dégradation s'effectue par co-métabolisme. Les champignons peuvent dégrader une large gamme de HAP, même ceux de haut poids moléculaire, et générer des métabolites intermédiaires de type quinone, plus ou moins facilement dégradés selon leur structure (Stinen et al, 2010). Plusieurs essais de bioremédiation de sol contaminé aux HAP par des champignons lignolytiques ont montré la formation de composés aromatiques polycycliques polaires au cours de la dégradation (Andersson et Henrysson 1996 ; Saponaro *et al*., 2002 ; Lundstedt, 2003 et 2007).

Les champignons non lignolytiques produisent des métabolites oxygénés : hydroxy-, dihydroxy-, dihydrodiol et des dérivés quinone (Haritash et Kaushik, 2009).

# 3. Travaux de recherche sur la traitabilité des composés NSO poly-aromatiques

Le projet européen Snowman III « PACMAN » porte sur le devenir des composés aromatiques polycycliques polaires, dont les composés NSO poly-aromatiques font partie, dans les sols lors des procédés de remédiation. Les partenaires engagés dans ce projet sont : l'Université Umeå (Suède), le CNRS-Université de Lorraine (GEoRessources et LIEC) et le BRGM. Le site internet dédié à ce projet est le suivant : http://www.snowmannetwork.com/main.asp?id=122.

Ce projet a notamment pour objectif d'évaluer l'efficacité des traitements par oxydation chimique et bioremédiation sur les composés NSO poly-aromatiques : quelle est l'efficacité du traitement sur ces composés ? Quels sont les sous-produits susceptibles d'être générés ?

Dans le cadre de ces travaux, des essais en laboratoire ont été réalisés sur des terres issues de deux sites pollués (une ancienne cokerie et une ancienne usine de traitement du bois à la créozote).

Les premiers résultats suggèrent la faisabilité d'un traitement par oxydation chimique et par bioremédiation des composés NSO poly-aromatiques dans certaines conditions. Cependant, ces résultats doivent faire l'objet d'une validation par des essais complémentaires en laboratoire et à l'échelle pilote.

**Bibliographie :**

**Anders R., Johnsen L.Y., Wick H.H.** (2005) - Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution 133, 71-84.

**Andersson B.E. and Henrysson T.** (1996) - Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons.

**Cébron A., Beguiristain T., Faure P. *et al.*** (2009) - In situ bacterial community and PAH-degraders under plant influence in aged PAH-contaminated and thermal desorption treated soil. Applied and Environmental Microbiology 75 (19), 6322-6330.

**Colombano S., Saada A., Guerin V. *et al.*** (2010) - Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices - Rapport final BRGM-RP-58609-FR.

**Habe H., Omori T.** (2003) - Genetics of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism in diverse aerobic bacteria. Biosci Biotechnol Biochem 67, 225–243.

**Haritash A.K., Kaushik C.P.** (2009) - Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. Journal of Hazardous Materials 169: 1–15.

**Kunihiro, M., Ozeki, Y., Nogi Y., Hamamura, N., Kanaly, R.A.** (2013) - Benz[a]anthracene biotransformation and production of ring fission products by *Sphingobium sp.* strain KK22, Appl. Env. Microbiol. 79, 4410-4420.

**Lundstedt S.** (2003) - Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry. Environmental Chemistry. Umea University. Sweden.

**Lundstedt S., Haglund P., Berg O.L.** (2003) - Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. Environmental Toxicology and Chemistry 22 (7), 1413-1420.

**Lundstedt S., White, P.A., Lemieux, C.L*. et al.*** (2007) - Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. Journal of the Human Environment 36(6), 475-485.

**Saponaro S., Bonomo L., Petruzzelli G. *et al.*** (2002) - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) site aged soil. Water Air Soil Pollut 135, 219–236.

**Stinen S., Janh C., Anders R.J.** (2010) - Fungal PAH-Metabolites Resist Mineralization Soil Microorganisms. Environ. Sci. Technol 44, 1677–1682.

**Touzé S., Ignatiadis I., Saada A. *et al.*** (2005) - État de l'art de la technologie de l'oxydation in situ. BRGM/RP-54096-FR, 60 pp.

**Usman M., Faure P., Ruby C. *et al.*** (2012a) - Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation Applied Catalysis B: Environmental, 117– 118, 10–17.

**Usman M., Faure P., Hanna K. *et al*.** (2012b) - Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. Fuel, 96, 270–276.

# Annexe 12

# Tableau de cotation des différents critères utilisés pour évaluer la nécessité de prendre en compte les additifs oxygénés et les composés NSO considérés dans la présente étude (cf. section 2. Périmètre de l'étude)

| Famille de sub-stances | Composé | n° CAS | Présence dans les produits | | Propriétés physico-chimiques | | | Enjeux | | | | | | Capacité à gérer | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | Cotation abondance des valeurs de gestion à l'étranger | | | Cotation faisabilité analytique | | | Facilité de traitement des pollutions | |
| | | | Cotation fréquence | Cotation teneur | Probabilité de présence dans les eaux souter-raines | Probabilité de présence dans les gaz du sol | Dégra-dation | Cotation toxicité orale | Cotation toxicité inhalation | Cotation organo-leptique | eau | sol | air | eau | sol | air | Possibilité de traitement avec des techniques éprouvées | Impact financier du traitement sur la dépollution totale |
| Additifs oxygénés | Éthyl tert-butyl éther (ETBE) | 637-92-3 | +++ | +++ | +++ | +++ | + | +++ | +++ | +++ | +++ | 0 | 0 | +++ | +++ | +++ | oui | ++ |
| | Méthyl tert-butyl éther (MTBE) | 1634-04-4 | +++ | +++ | +++ | ++ | + | +++ | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ | oui | ++ |
| | Éther diisopropylique (DIPE) | 108-20-3 | + | ND | +++ | +++ | + | + | ++ | + | +++ | + | ++ | +++ | +++ | +++ | oui | ++ |
| | Tert-amyl méthyl éther (TAME) | 994-05-8 | + | ND | +++ | +++ | + | + | + | + | +++ | + | 0 | +++ | +++ | +++ | oui | ++ |
| | Méthanol | 67-56-1 | + | ++ | +++ | ++ | +++ | +++ | +++ | + | +++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ | oui | non |
| | Éthanol | 64-17-5 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | + | + | + | +++ | + | + | +++ | +++ | +++ | oui | non |
| | Butanol | 71-36-3 | ND | ND | +++ | ++ | +++ | +++ | + | + | +++ | ++ | + | +++ | +++ | +++ | oui | non |
| | Alcool butylique tertiaire (TBA) | 75-65-0 | ++ | ++ | +++ | ++ | ++ | +++ | + | + | +++ | + | + | +++ | +++ | +++ | oui | + |
| | tert-amyl alcool (TAA) | 75-85-4 | ND | ND | +++ | ++ | + | + | ++ | + | 0 | 0 | 0 | ++ | + | +++ | oui | + |
| **C**omposés NSO | Benzo(b)-thiophène | 95-15-8 | +++ | ND | + | + | ND | + | + | + | 0 | 0 | 0 | +++ | + | + | oui | + |
| | Dibenzothiophène | 132-65-0 | +++ | + | + | + | ++ | ++ | + | + | 0 | 0 | 0 | +++ | +++ | +++ | oui | + |
| | Thiophène | 110-02-1 | PP | ND | ++ | +++ | + | + | + | + | 0 | + | 0 | ++ | + | + | oui | + |
| | Diméthyl disulfure | 624-92-0 | PP | ND | ++ | + | ND | + | + | + | + | 0 | 0 | ++ | + | ++ | oui | + |
| | Dibenzofurane | 132-64-9 | ND | ND | + | + | ++ | ++ | + | + | ++ | + | + | +++ | +++ | +++ | oui | + |

| Famille de sub-stances | Composé | n° CAS | Présence dans les produits | | Propriétés physico-chimiques | | | Enjeux | | | | | | Capacité à gérer | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | Cotation abondance des valeurs de gestion à l'étranger | | | Cotation faisabilité analytique | | | Facilité de traitement des pollutions | |
| | | | Cotation fréquence | Cotation teneur | Probabilité de présence dans les eaux souter-raines | Probabilité de présence dans les gaz du sol | Dégra-dation | Cotation toxicité orale | Cotation toxicité inhalation | Cotation organo-leptique | eau | sol | air | eau | sol | air | Possibilité de traitement avec des techniques éprouvées | Impact financier du traitement sur la dépollution totale |
| Composés NSO | Aniline | 62-53-3 | PP | ND | +++ | + | +++ | +++ | +++ | + | +++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ | oui | + |
| | 4-Méthylaniline | 106-49-0 | PP | ND | ++ | + | +++ | + | + | + | +++ | ++ | + | ++ | ++ | +++ | oui | + |
| | Quinoline | 91-22-5 | PP | ND | +++ | + | ++ | +++ | + | + | ++ | ++ | + | ++ | ++ | + | oui | + |
| | 4-Méthylquinoline | 491-35-0 | PP | ND | + | + | ++ | + | + | + | 0 | 0 | + | ++ | ++ | + | oui | + |
| | Acridine | 260-94-6 | PP | ND | + | + | ++ | + | + | + | + | 0 | 0 | ++ | +++ | + | oui | + |
| | Carbazole | 86-74-8 | PP | ND | + | + | +++ | ++ | + | + | +++ | ++ | 0 | +++ | +++ | +++ | oui | + |
| Autres | Amino-éthyl éthanolamine | 111-41-1 | ND | ND | +++ | + | ++ | + | + | + | 0 | 0 | + | ++ | + | +++ | oui | + |
| | tert-butyl formate (TBF) | 762-75-4 | ND | ND | +++ | +++ | ND | + | + | + | 0 | 0 | 0 | ++ | + | +++ | oui | + |

**Critères de cotation :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Critères de cotation de présence dans les produits :** | | ND | Absence de donnée permettant une appréciation |
| | **Fréquence** | PP | Présence possible |
| | | + | Faible |
| | | ++ | Moyenne |
| | | +++ | Forte |
| | **Teneur** | + | Faible (< 0,1 % massique) |
| | | ++ | Moyenne (entre 0,1 % ou 1 % massique) |
| | | +++ | Forte (> 1 % massique) |

| | | |
|---|---|---|
| **Critères de cotation des propriétés physico-chimiques:** | ND | Absence de donnée permettant une appréciation |
| **Probabilité de présence dans les eaux souterraines** | + | Faible (substances peu solubles et hydrophobes ou peu solubles et moyennement hydrophiles) |
| | ++ | Moyenne (substances solubles et moyennement hydrophiles) |
| | +++ | Forte (substances solubles et hydrophiles ou très solubles et moyennement hydrophiles ou très solubles et hydrophiles) |
| **Probabilité de présence dans les gaz du sol** | + | Faible (substances non volatiles à partir de la phase non miscible et faiblement volatiles à partir de la phase dissoute) |
| | ++ | Moyenne (substances volatiles à partir de la phase non miscible et faiblement volatiles à partir de la phase dissoute) |
| | +++ | Forte (substances volatiles à partir de la phase non miscible et volatiles à partir de la phase dissoute) |
| **Dégradation** | + | Faible (Evalué qualitativement) |
| | ++ | Moyenne (Evalué qualitativement) |
| | +++ | Forte (Evalué qualitativement) |
| **Critères de cotation des connaissances sur la toxicité :** | +++ | Existence de VTR |
| | ++ | Existence de VTR non validées de l'US-EPA (provisoires ou présentant un niveau de confiance faible : PPRTV ou HEAST) |
| | + | Absence de VTR |
| **Critères de cotation sur les propriétés organoleptiques** | + | Absence de retour d'expérience sur la remise en cause d'un usage du fait de constats organoleptiques |
| | +++ | Existence d'un retour d'expérience sur la remise en cause d'un usage du fait de constats organoleptiques |
| **Critères de cotation sur l'existence des valeurs de gestion à l'étranger** | | |
| **eau** | 0 | Absence de valeur identifiée. |
| | + | Existence de valeur pour protéger des usages des eaux autres que la consommation humaine |
| | ++ | Existence de valeur guide pour l'usage "consommation humaine" (déclenchant des études complémentaires) |
| | +++ | Existence d'au moins une valeur de gestion pour protéger l'usage "consommation humaine" |
| **air** | 0 | Absence de valeur identifiée. |
| | + | Appartenance de la substance à une liste des polluants dangereux dans l'air |
| | ++ | Existence de valeur guide (déclenchant des études complémentaires) |
| **sol** | 0 | Aucun pays propose de valeur guide ou de gestion dans les sols |
| | + | Un pays propose une valeur guide ou de gestion dans les sols |
| | ++ | Plus d'un pays propose une valeur guide ou de gestion dans les sols |

**Cotation faisabilité analytique**

| | |
|---|---|
| +++ | Existence de méthode de dosage normée spécifique à la molécule ou usuellement appliquée pour cette molécule par les laboratoires<br>ou<br>Absence de méthode de dosage normée spécifique à la molécule mais le dosage de cette molécule est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules et tous les laboratoires consultés proposent une analyse quantitative de la molécule |
| ++ | Absence de méthode de dosage normée spécifique à la molécule mais le dosage de cette molécule est possible en adaptant une méthode normée existante propre à d'autres molécules et les laboratoires consultés ne proposent pas tous une analyse quantitative de la molécule |
| + | Absence de méthode de dosage normée spécifique à la molécule et pas de possibilité d'extrapolation simple d'une méthode normée existante (nécessite un développement technique) |

**Centre scientifique et technique**
**Service EPI / SSP**
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34