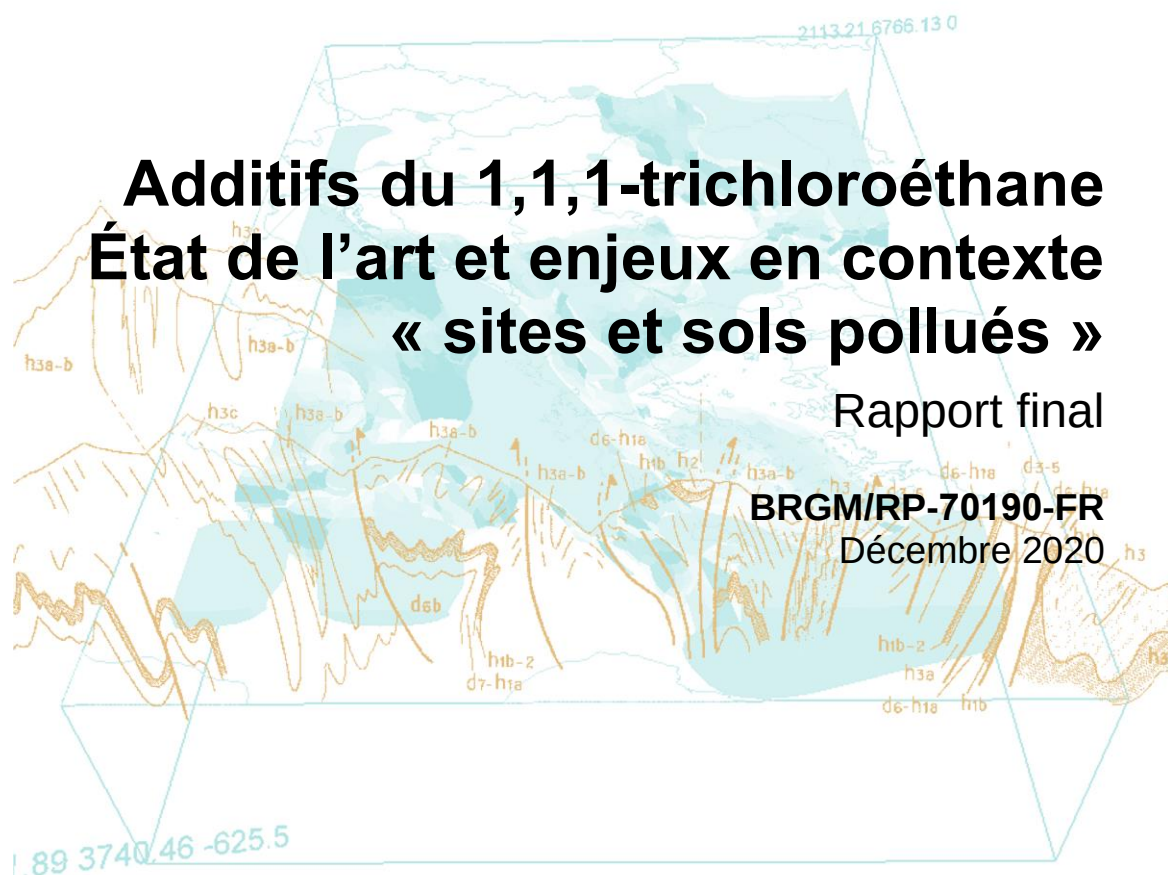


Document public



Additifs du 1,1,1-trichloroéthane État de l'art et enjeux en contexte « sites et sols pollués »

Rapport final

BRGM/RP-70190-FR

Décembre 2020



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document public

Additifs du 1,1,1-trichloroéthane État de l'art et enjeux en contexte « sites et sols pollués »

Rapport final

BRGM/RP-70190-FR
Décembre 2020

G. Boissard

Vérificateur :

Nom : Aline Coftier
Fonction : Cheffe de projets
Date : 08/12/2020
Signature :



Approbateur :

Nom : Sandrine Lemal
Fonction : Responsable Unité Sites
Sols Pollués
Date : 14/12/2020
Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr

Mots-clés : Émergents, Pollution, Solvant, Sites pollués.

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

Boissard G. (2020) - Additifs du 1,1,1-trichloroéthane – État de l'art et enjeux en contexte « sites et sols pollués ». Rapport final. BRGM/RP-70190-FR, 262 p., 4 fig., 23 tab., 12 ann.

Synthèse

Le 1,1,1-trichloroéthane (nommé TCA dans la suite du document) est un composé chloré largement utilisé comme solvant pour le dégraissage des métaux. Comme de nombreux autres solvants chlorés, il est généralement formulé avec des additifs pour augmenter sa stabilité et améliorer ses performances. Le TCA est considéré comme le solvant le moins stable parmi d'autres solvants tels que le trichloroéthylène (TCE), le tétrachloroéthylène (PCE) et le dichlorométhane. Par conséquent, le TCA est le solvant présentant la teneur en additifs la plus élevée.

L'objectif de la présente étude est de réaliser une revue des informations françaises disponibles sur les additifs du TCA, dans le contexte des sites et sols pollués, afin de dresser l'état des connaissances sur ces substances sur le territoire national. De plus, un retour d'expérience sur les principales initiatives engagées par d'autres pays est proposé afin de faire un état d'avancement des connaissances majeures acquises sur ces substances en Europe et ailleurs.

Une liste de plus de 180 composés (ou familles de composés) ayant été utilisés comme additifs du TCA a été identifiée. Une sélection des composés les plus pertinents pour la suite de l'étude a donc dû être effectuée. Cette sélection a abouti à une liste de 11 composés (n° CAS) : 1,4-dioxane (123-91-1) ; 1,3-dioxolane (646-06-0) ; 1,2-époxybutane (106-88-7) ; nitrométhane (75-52-5) ; nitroéthane (79-24-3) ; acétonitrile (75-05-8) ; tert-butyl alcohol (75-65-0) ; tert-amyl alcohol (75-85-4) ; 2-méthyl-3-butyn-2-ol (115-19-5) ; 3-méthyl-1-butyn-1-ol (37365-71-2) et isopropyl nitrate (1712-64-7).

Le rapport s'articule en plusieurs parties :

- Généralités sur le TCA (importance des additifs, utilisation, production, réglementation) ;
- Généralités sur les additifs du TCA (typologie, sélection des additifs dans la présente étude, composition des mélanges, enrichissement des concentrations, utilisation, production, réglementation) ;
- Propriétés des additifs (propriétés physico-chimiques, dégradation, toxicité, répartition dans l'environnement, sources) ;
- Occurrence dans l'environnement (eau, sol, ...) ;
- Outils techniques pour gérer les enjeux liés à ces substances (échantillonnage, analyse, traitement) ;
- Conclusions.

Chaque partie synthétise les données recueillies et davantage d'éléments sont fournis dans chacune des annexes (Annexes 2 à 12) spécifiques à chacun des additifs. Les annexes suivent le même plan que le corps de texte (généralités, propriétés, occurrence dans l'environnement et outils techniques).

Les 11 substances sélectionnées dans la présente étude possèdent en commun leur utilisation en tant qu'additifs du TCA. Leur nature est toutefois différente et leurs propriétés (physico-chimiques, toxicologiques, ...) le sont donc également. De manière générale, les utilisations de ces substances sont très nombreuses et concernent des domaines d'application très divers.

Depuis la diminution très importante d'utilisation du TCA¹, l'utilisation des composés sélectionnés en tant qu'additif du TCA est devenue une utilisation parmi de nombreuses autres. Toutefois, cela n'exclut pas l'existence de pollutions anciennes, de pollutions au droit de site produisant ou utilisant toujours du TCA ou de pollutions associées à ces autres utilisations.

Les données disponibles pour le 1,4-dioxane sont, de loin, les plus nombreuses. Il s'agit de l'additif qui suscite, depuis plusieurs années, un intérêt et une préoccupation environnementale les plus importants. Plusieurs états américains ont notamment été concernés par des cas de pollution des eaux souterraines et des sources d'eau potable par le 1,4-dioxane. Ce composé y est considéré comme un contaminant émergent depuis plusieurs années et différents pays ont été amenés à définir des valeurs guides ou de gestion dans les différents compartiments environnementaux (air, sol, eau). Pour les autres substances, même si l'exhaustivité des recherches effectuées ne peut être garantie, les données recueillies dans la littérature sont beaucoup moins nombreuses. Les conclusions obtenues restent donc à prendre avec précaution.

Sur la base de revue bibliographique effectuée, les données sur les substances peuvent être considérées comme insuffisantes, attestant ainsi du manque de connaissances sur :

- la présence de ces composés dans le TCA additivé : La présente étude s'est intéressée à une liste initiale, nécessairement restreinte, de 11 additifs du TCA. La sélection des substances a été opérée en ne retenant en particulier que celles dont le nom est mentionné dans des brevets américains et celles dont l'utilisation est avérée en Europe. Des données plus précises en France n'ont pas été identifiées ;
- leur comportement dans l'environnement : Les données relatives au 1,4-dioxane permettent d'avoir une idée relativement précise de son comportement dans l'environnement. Pour les autres substances, les éléments sont trop peu nombreux pour avoir une vision représentative ;
- leur toxicité : L'absence de valeur toxicologique de référence (VTR), pour l'ingestion et l'inhalation, concerne cinq substances (1,3-dioxolane, nitroéthane, 2-méthyl-3-butyn-2-ol, 3-méthyl-1-butyn-1-ol et isopropyl nitrate) ;
- leur présence dans les milieux : Quelques données sont disponibles quant à la présence dans l'environnement en France du 1,4-dioxane, de l'acétonitrile et du tert-butyl-alcool (TBA). Les autres substances ne disposent pas de données de suivi ;
- leur gestion dans le domaine des sites et sols pollués : Les données concernant l'échantillonnage, l'analyse et le traitement du 1,4-dioxane, du tert-butyl-alcool et du tert-amyl-alcool sont relativement fournies. Pour les autres substances, les éléments sont très peu nombreux voire inexistantes. En particulier, aucun des laboratoires commerciaux français consultés ne propose l'analyse du 1,2-époxybutane, du 2-méthyl-3-butyn-2-ol et de l'isopropyl nitrate.

¹ Le TCA fait partie de la liste des composés causant des dommages à l'ozone stratosphérique. À ce titre et compte tenu des décisions internationales prises pour protéger la couche d'ozone (Protocole international de Montréal), la production et l'importation du TCA dans l'Union Européenne ne sont plus autorisées depuis le 1^{er} janvier 1996. Toutefois, malgré cela, la production du TCA peut être admise à hauteur de 15 % de la production de 1989 afin de répondre aux besoins intérieurs fondamentaux des pays signataires.

Sommaire

1. Introduction	9
1.1. CONTEXTE	9
1.2. OBJECTIFS ET LIMITES DE L'ÉTUDE	9
2. Généralités sur le 1,1,1-trichloroéthane (TCA)	11
2.1. LE 1,1,1-TRICHLOROÉTHANE (TCA) ET L'IMPORTANCE DES ADDITIFS.....	11
2.2. UTILISATION.....	13
2.2.1. Utilisations avant 1996.....	13
2.2.2. Utilisations après 1996.....	14
2.3. PRODUCTION ET IMPORTATION.....	15
2.4. CADRE RÉGLEMENTAIRE VISANT LA PROTECTION DES MILIEUX RÉCEPTEURS	16
3. Généralités sur les additifs du TCA	17
3.1. DIVERSITÉ DE LA COMPOSITION DU TCA ADDITIVÉ	17
3.1.1. Typologie des additifs	17
3.1.2. Composition des mélanges de TCA.....	17
3.1.3. Enrichissement des additifs des solvants de dégraissage usagés	18
3.2. SÉLECTION DES ADDITIFS ÉTUDIÉS	19
3.3. UTILISATION.....	21
3.4. PRODUCTION.....	22
3.5. CADRE RÉGLEMENTAIRE VISANT LA PROTECTION DES MILIEUX RÉCEPTEURS	23
4. Propriétés des additifs.....	25
4.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.....	25
4.2. DÉGRADATION.....	27
4.3. RÉPARTITION DANS LES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS ENVIRONNEMENTAUX	29
4.4. TOXICITÉ	30
4.4.1. Voies d'exposition et effets sur la santé humaine.....	30
4.4.2. Toxicité vis-à-vis de l'environnement	33
4.4.3. Bioaccumulation	35
4.5. SOURCES DE POLLUTION POTENTIELLE	37

5. Occurrence dans l'environnement.....	39
5.1. TCA	39
5.1.1. Rejets	39
5.1.2. Milieux Eau	40
5.1.3. Sols	41
5.1.4. Sédiments.....	41
5.2. ADDITIFS	43
6. Outils techniques pour gérer les enjeux liés à ces substances.....	45
6.1. DIAGNOSTICS : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSES	45
6.1.1. Échantillonnage	45
6.1.2. Analyse	46
6.2. GESTION : REMÉDIATION ET SURVEILLANCE	49
7. Conclusions.....	51
8. Bibliographie	57

Liste des figures

Figure 1 : Émissions industrielles de TCA (en kg) dans l'eau (à gauche) et dans le compartiment aérien (b) (INERIS, 2006).	39
Figure 2 : Localisation des points de suivi du TCA dans les eaux souterraines, en France métropolitaine (Source : ADES).....	40
Figure 3 : Localisation des points de suivi du TCA dans les eaux de surface, en France métropolitaine (Source : Naiades).	41
Figure 4 : Localisation des points de suivi du TCA dans les sédiments, en France métropolitaine (Source : Naiades).	42

Liste des tableaux

Tableau 1 : Additifs du TCA selon leur utilité (Mohr, 2010 et Mohr, 2004).	12
Tableau 2 : Usages répertoriés en 2006 du TCA en France (Source : INERIS, 2006).	15
Tableau 3 : Exemples de compositions de TCA stabilisé (% pondéral).	18
Tableau 4 : Liste des 11 composés retenus dans le cadre de la présente étude.	20
Tableau 5 : Les différentes utilisations du 1,4-dioxane (Source : INRS, 2016).	21
Tableau 6 : Données sur la production des additifs du TCA dans l'espace économique européen (t/an) (Source : Reach).	22
Tableau 7 : Cotation de l'abondance des valeurs guide et de gestion à l'étranger dans les différents milieux.....	23
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des additifs étudiés et du TCA.	26
Tableau 9 : Critères de persistance des substances considérés au Canada.....	28
Tableau 10 : Catégorisation de la biodégradation et de la persistance des additifs du TCA.	28
Tableau 11 : Données toxicologiques chroniques disponibles pour le TCA et les additifs du TCA.....	31
Tableau 12 : Mentions de danger des additifs du TCA selon le règlement CLP.	32
Tableau 13 : Appartenance des additifs à la liste des polluants atmosphériques dangereux de l'USEPA.	33
Tableau 14 : Critères de classification de la toxicité intrinsèque pour les organismes aquatiques des substances au Canada.	33
Tableau 15 : Critères de classification pour les substances dangereuses pour le milieu aquatique (Source : Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals).	34
Tableau 16 : Classification de la toxicité intrinsèque pour les organismes aquatiques au Canada et du caractère dangereux pour le milieu aquatique selon le SGH.	35
Tableau 17 : Critères de classification du caractère bioaccumulable des substances au Canada.	36
Tableau 18 : Caractérisation de la bioaccumulation des additifs du TCA.....	36
Tableau 19 : Synthèse des données disponibles dans les différents compartiments environnementaux en France.	43
Tableau 20 : Analyses des additifs dans l'eau par quatre laboratoires commerciaux français.	46
Tableau 21 : Analyses des additifs dans les sols par quatre laboratoires commerciaux français.	47
Tableau 22 : Analyses des additifs dans l'air par quatre laboratoires commerciaux français	47
Tableau 23 : Synthèse des données relatives aux 11 additifs sélectionnés.	54

Liste des annexes

Annexe 1 : Sélection des additifs	61
Annexe 2 : Données détaillées sur le 1,4-dioxane.....	83
Annexe 3 : Données détaillées sur le 1,3-dioxolane	141
Annexe 4 : Données détaillées sur le 1,2-époxybutane.....	153
Annexe 5 : Données détaillées sur le nitrométhane	167
Annexe 6 : Données détaillées sur le nitroéthane	185
Annexe 7 : Données détaillées sur l'acétonitrile	193
Annexe 8 : Données détaillées sur le tert-butyl alcool	215
Annexe 9 : Données détaillées sur le tert-amyl alcool	231
Annexe 10 : Données détaillées sur le 2-méthyl-3-butyn-2-ol	243
Annexe 11 : Données détaillées sur le 3-méthyl-1-butyn-1-ol	251
Annexe 12 : Données détaillées sur l'isopropyl nitrate	257

1. Introduction

1.1. CONTEXTE

Le 1,1,1-trichloroéthane (nommé TCA dans la suite du document) est un composé chloré largement utilisé comme solvant pour le dégraissage des métaux. Comme de nombreux autres solvants chlorés, il est généralement formulé avec des additifs pour augmenter sa stabilité et améliorer ses performances. Le TCA est considéré comme le solvant le moins stable parmi d'autres solvants tels que le trichloroéthylène (TCE), le tétrachloroéthylène (PCE) et le dichlorométhane (Mohr, 2010). Par conséquent, le TCA est le solvant présentant la teneur en additifs la plus élevée.

De nombreuses substances ont été utilisées comme additifs du TCA mais le 1,4-dioxane est sans doute celui qui suscite, depuis plusieurs années, un intérêt et une préoccupation environnementale les plus importants. Le 1,4-dioxane est notamment considéré aux États-Unis comme un contaminant émergent depuis plusieurs années (US EPA, 2009), au regard de ses propriétés (grande mobilité dans les eaux souterraines, relativement persistant et supposé cancérigène). Plusieurs états américains ont notamment été concernés par des cas de pollution des eaux souterraines et des sources d'eau potable par le 1,4-dioxane. Par ailleurs, différents pays ont été amenés à définir des valeurs guides ou de gestion dans les différents compartiments environnementaux (air, sol, eau).

1.2. OBJECTIFS ET LIMITES DE L'ÉTUDE

L'objectif de la présente étude est de réaliser une revue des informations françaises disponibles sur les additifs du 1,1,1-trichloroéthane, dans le contexte des sites et sols pollués, afin de dresser l'état des connaissances sur ces substances sur le territoire national. De plus, un retour d'expérience sur les initiatives majeures engagées par d'autres pays est proposé afin de faire un état d'avancement des connaissances majeures acquises sur ces substances en Europe et ailleurs.

Ainsi, l'analyse des travaux réalisés en France et à l'international permettra d'évaluer si l'état de connaissance actuel peut rendre compte des enjeux et problématiques liés à ces substances et de l'impact de ces substances sur l'environnement (dans un contexte sites et sols pollués) sur le territoire français.

À noter que la revue bibliographique a été effectuée principalement sur la base de documents disponibles en 2019 et 2020. A minima, les deux sources d'information suivantes ont été consultées (et les sources associées) pour chacun des composés :

- le portail des substances chimiques (<https://substances.ineris.fr/fr/>) ;
- les données de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>).

Le présent rapport s'articule en plusieurs parties :

- Généralités sur le TCA (importance des additifs, utilisation, production, réglementation) ;
- Généralités sur les additifs du TCA (typologie, sélection des additifs dans la présente étude, composition des mélanges, enrichissement, utilisation, production, réglementation) ;
- Propriétés des additifs (propriétés physico-chimiques, dégradation, toxicité, répartition dans l'environnement, sources) ;
- Occurrence dans l'environnement (eau, sol, ...) ;
- Outils techniques pour gérer les enjeux liés à ces substances (échantillonnage, analyse, traitement) ;
- Conclusions.

Chaque partie synthétise les données recueillies et davantage d'éléments sont fournis dans chacune des annexes (Annexes 2 à 12) spécifiques à chacun des additifs. Les annexes suivent le même plan que le corps de texte (généralités, propriétés, occurrence dans l'environnement et outils techniques).

2. Généralités sur le 1,1,1-trichloroéthane (TCA)

2.1. LE 1,1,1-TRICHLOROÉTHANE (TCA) ET L'IMPORTANCE DES ADDITIFS

Le 1,1,1-trichloroéthane (nommé TCA dans la suite du document), ou méthyl chloroforme, est un hydrocarbure aliphatique chloré exprimé par la formule chimique $C_2H_3Cl_3$. Depuis 1950, il est notamment largement utilisé comme solvant pour le dégraissage des métaux (procédé de nettoyage à froid) (HSIA, 1994 ; Doherty, 2000 cités dans OVAM, 2017). Étant donné que ce solvant doit être performant dans des conditions d'utilisation variées, il doit rester stable sous différentes conditions physiques et chimiques, incluant les hautes températures, les rayonnement UV, l'humidité et la vapeur d'eau, l'exposition à des substances alcalines ou acides, ou encore l'exposition à des métaux réactifs. Les deux exemples suivants montrent les réactions chimiques possibles lors du stockage du TCA non stabilisé (sans ajout d'additifs) :

- corrosion des fûts (non fermés par un bouchon et un joint imperméable à l'air) contenant du TCA non stabilisé : formation d'acides dans le solvant du fait de la pénétration de la vapeur d'eau dans le fût et de sa condensation à la surface du solvant puis de réactions d'hydrolyse des impuretés présentes dans le solvant ;
- TCA non stabilisé exposé à l'aluminium : réaction auto-catalytique violente qui va rapidement réduire le solvant en une pâte goudronneuse et produire du phosgène, un gaz très toxique à température ambiante (de formule $COCl_2$) voire potentiellement mortel.

Les conséquences engendrées par l'utilisation du TCA non stabilisé sont nombreuses et peuvent être potentiellement graves :

- risques sur la santé / la sécurité des opérateurs manipulant les solvants ;
- endommagement des équipements de dégraissage nécessitant des opérations de maintenance supplémentaires. Perte de production ;
- le solvant devenu acide peut tacher ou endommager le matériau avec lequel il est en contact : dépôts insolubles dans les huiles, lubrifiants, décoloration ou tache sur les métaux principalement l'aluminium et le laiton, solvants mal malodorants, colorés ou trop acides pour le nettoyage à sec des vêtements et textiles.

Le solvant doit donc être « fortifié » pour résister aux conditions variées dans lesquelles il sera utilisé. Des groupes d'additifs, les stabilisateurs, sont donc intégrés au solvant pour éviter qu'il ne se détériore lors de son stockage ou son utilisation.

Les principales catégories de stabilisateurs sont :

- les inhibiteurs de métaux ;
- les accepteurs d'acides ;
- les antioxydants.

Inhibiteurs de métaux	Accepteurs d'acides	Antioxydants
Éthers cycliques (dont 1,4-dioxane)	Epoxydes	Alcools phénoliques (résorcinol)
Alcools	Nitroalcanes	Ethylène
Alcools butyniques	Pyrroles	Furanes
Dialc-oxy-alcanes	Alcanes halogénés	
Hydrazones	Alcènes halogénés	
Formaldéhyde	Amines	
Nitroalcanes	Nitriles	
Epoxydes	Composés nitrosés	
Esters	Composés d'ammonium quaternaire	
Oxazoles		

Tableau 1 : Additifs du TCA selon leur utilité (Mohr, 2010 et Mohr, 2004).

Les inhibiteurs de métaux désactivent les surfaces métalliques et complexent les sels métalliques qui pourraient se former. Les stabilisateurs de métaux sont des bases de Lewis qui inhibent les réactions de dégradation des solvants en présence d'un métal et de son chlorure (par exemple, l'aluminium et le chlorure d'aluminium). L'inhibiteur réagit soit avec le site actif du métal en formant un dépôt insoluble, soit il forme un complexe avec le chlorure, empêchant la dégradation du solvant.

Pendant le processus de dégraissage, les solvants et les huiles peuvent se décomposer et produire des acides forts. Ces acides, généralement de l'acide chlorhydrique, peuvent corroder les pièces à nettoyer et le matériel de nettoyage lui-même. Les accepteurs d'acides réagissent avec des traces d'acide chlorhydrique formées lors des opérations de dégraissage et les neutralisent chimiquement. Les composés accepteurs d'acides sont soit neutres (époxydes), soit légèrement basiques (amines), et réagissent avec l'acide chlorhydrique, formant ainsi un alcool (Archer, 1984 cité dans Mohr, 2001). S'il n'est pas neutralisé, l'acide chlorhydrique peut provoquer la dégradation du solvant.

Les antioxydants, quant à eux, réduisent le potentiel du solvant à former des produits d'oxydation (Archer, 1984 cité dans Mohr, 2001). Les antioxydants suppriment la réaction de décomposition en chaîne par radicaux libres des solvants insaturés en formant des hybrides de résonance stables et en ralentissant l'étape de propagation de l'auto-oxydation (Joshi *et al*, 1989 cité dans Mohr, 2001).

2.2. UTILISATION

Le TCA fait partie de la liste des composés causant des dommages à l'ozone stratosphérique. A ce titre et compte tenu des décisions internationales prises pour protéger la couche d'ozone (Protocole international de Montréal), la production et l'importation du TCA dans l'Union Européenne ne sont plus autorisées depuis le 1^{er} janvier 1996. Son utilisation a donc évolué avec le temps, en particulier à partir de 1996.

2.2.1. Utilisations avant 1996

Les principales utilisations du TCA avant 1996 étaient dédiées (selon l'ATSDR (2004) cité dans INERIS, 2006) :

- à la fabrication des HCFC ou hydrochlorofluorocarbones (60 %) ;
- au dégraissage à chaud ou à froid (25 %) ;
- à la formulation d'adhésifs (5 %) ;
- à la composition d'encre (3 %) ;
- à la fabrication textile (2 %) ;
- à l'électronique et à des usages divers (5 %).

a) Fabrication d'aérosols

Le TCA était communément utilisé comme solvant dans les formulations des aérosols et les formulations des propulseurs d'aérosols pour de nombreux produits ménagers vendus en bombe. Ils permettaient comme solvants d'aérosol de réduire l'inflammabilité des agents propulseurs hydrocarbonés. De nombreuses bombes aérosols commercialisées contenaient du TCA, incluant les sprays pour les cheveux, les cosmétiques, les nettoyeurs pour four, les détachants, les cires pour les meubles, les lubrifiants automobiles, les nettoyeurs pour starters automobiles, les agents imperméabilisants et les colles.

b) Nettoyage des métaux

Le TCA a été utilisé pour le dégraissage et le nettoyage lors de la fabrication et de l'entretien des pièces métalliques. L'ajout d'un stabilisateur tel que le 1,4-dioxane a permis son utilisation comme dégraissant à grande échelle de l'aluminium et d'autres métaux (Mohr, 2010) ; l'ajout de 1,4-dioxane au TCA ayant été breveté pour la première fois aux États-Unis en 1957 (Bachtel, 1957 cité dans OVAM, 2017).

Le secteur du dégraissage et du nettoyage lors de la fabrication et de l'entretien des pièces métalliques, constituait en 1980, 70 % de l'utilisation du TCA aux États-Unis (Houde, 2017). Dans ces applications, il a remplacé le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène puisqu'il est nettement moins toxique (Doherty, 2000) et moins inflammable (ATSDR, 2004) que ces derniers. Le dégraissage touche de nombreux secteurs de l'industrie dont la production et la distribution de l'électricité, la fabrication d'équipement de transport et de machines, la fabrication de produits en métal et de pièces électriques, la première transformation des métaux et le transport.

c) Nettoyage à sec / détachant

La société Dow Chemical a fait la promotion du TCA comme solvant pour le nettoyage à sec au début des années 1980. Un nombre limité d'usine de nettoyage à sec (50 aux États-Unis) l'ont utilisé comme solvant primaire pour le nettoyage à sec particulièrement pour le nettoyage des cuirs. Toutefois, l'instabilité du TCA a conduit à des problèmes de corrosion des équipements et des machines. Cet usage du TCA a donc été arrêté. Son utilisation en tant que détachant a perduré dans les installations de nettoyage à sec qui utilisaient par ailleurs du tétrachloroéthylène, des hydrocarbures ou d'autres solvants.

d) Autres usages

Le TCA a également été utilisé dans des produits de l'industrie automobile, des revêtements, des adhésifs et des colles, des peintures et des encres, des agents de nettoyage dans la construction mécanique et l'industrie textile, des solvants pharmaceutiques, des agents de nettoyage pour l'électronique et les pellicules en plastique dans l'industrie cinématographique et télévisuelle, des solvants pour les insecticides, des agents anti-graisse pour les canalisations et fosses septiques, des nettoyeurs de moules en plastique, des agents de déverdissement des citrons, des agents de traitement des fraises par fumigation postérieure à la récolte, des solvants pour les résines naturelles et synthétiques, des huiles, des cires, des goudrons, des refroidissants dans les huiles de coupe, des agents pour extraire les granulats de l'asphalte, des solvants pour l'application de produits résistants à l'eau et l'huile sur les papiers et textiles (Organisation mondiale de la santé, 1990 ; USEPA, 1994 cités dans OVAM, 2017).

Le TCA était considéré comme un excellent produit pour nettoyer les plastiques, les polymères et les résines car il dégrade moins ces matériaux que le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène.

L'utilisation du TCA est interdite en tant qu'ingrédient actif dans les pesticides depuis 1998.

2.2.2. Utilisations après 1996

Même si la production et l'importation du TCA dans l'Union Européenne ne sont plus autorisées depuis 1996, la production de cette substance peut être admise à hauteur de 15 % de la production de 1989 afin de répondre aux besoins intérieurs fondamentaux des pays signataires (article 2.3 du protocole de Montréal²).

Parmi les usages dérogatoires, la fabrication de HCFC a été l'un des principaux emplois. Les autres usages de cette substance ont évolué avec le temps. Les usages domestiques ou bien en tant que solvant pour les encres, peintures et adhésif ont progressivement été abandonnés depuis 1996 (ATSDR, 2004). Néanmoins, depuis 2002, de faibles quantités de TCA peuvent être employées pour des applications industrielles dites « essentielles » (ATSDR, 2004) telles que la fabrication de mousse pour les appareillages médicaux et/ou pour des procédures de tests aéronautiques (par exemple pour déterminer de façon non-destructive la « fatigue » et la corrosion du métal des moteurs d'avion)³.

Les usages industriels de cette substance répertoriés en 2006 en France sont repris au sein du Tableau 2.

² https://treaties.un.org/doc/Treaties/1989/01/19890101%2003-25%20AM/Ch_XXVII_02_ap.pdf

³ À ce jour, ces applications n'ont aucun produit de remplacement sûr et efficace.

Activité	Précision activité
Chimie et parachimie	Fabrication de fluides frigorigènes (site internet de la SFC; SHD communication personnelle)
	Fabrication de matières plastiques et de peintures
	Fabrication de mousse pour matelas et traitement et valorisation des déchets perchlorés
Industrie pharmaceutique et phytosanitaire	Fabrication de prothèses mammaires (Mimieux <i>et al.</i> , 1999).
Métallurgie	Fonderie d'acier moulé et fabrication de consommables pour la soudure
Traitement des textiles	Tricotage / teinture / confection / sérigraphie
Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale)	Production de sucre, pulpe déshydratée et mélasse
Traitement de surface, revêtement de surface	Fabrication de verres optiques (usinage et traitement de surface)
Papeterie et pâte à papier	n.c.
Autre	Construction automobile (mécanique et pièces caoutchouc)

(n.c.: non communiqué)

Tableau 2 : Usages répertoriés en 2006 du TCA en France (Source : INERIS, 2006).

L'interdiction du TCA a conduit au développement d'autres moyens de dégraissage des métaux à l'aide de lessives en milieu aqueux ou d'hydrocarbures (par exemple du type White-spirit). En Europe et aux États-Unis, l'interdiction du TCA s'est traduite, dans le cas de dégraissages méticuleux de pièces pour lesquelles les produits lessiviels ne conviennent pas, par le retour à l'emploi du trichloréthylène (Mohr, 2010, Société Chimique de France, 2017).

2.3. PRODUCTION ET IMPORTATION

La capacité de production de TCA en 1989 était de 222 000 tonnes en Europe occidentale et d'environ 353 000 tonnes aux États-Unis (OVAM, 2017). En 1995, la capacité avait été réduite de près de 50 % pour atteindre environ 140 000 tonnes en Europe occidentale et environ 250 000 tonnes aux États-Unis (Weissermel *et al.* 1997). La diminution de la production est due à l'inclusion du TCA dans la liste des produits chimiques ayant un potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone suite au protocole de Montréal.

En Europe occidentale, il a été produit par les producteurs suivants (Morrison, 1999, Greene, 2003 cités dans OVAM, 2017) :

- ELF ATOCHEM / ATOFINA (France) ;
- DOW CHEMICAL EUROPE (Allemagne) ;
- ICI Chemical and Polymers (Royaume-Uni) ;
- Groupe SOLVAY (France) ;
- ARAGONESAS et ERIKIMIA (Espagne).

L'OCDE mentionne, dans son rapport d'« Examens environnementaux de l'OCDE : France » de 2005, une réduction de la production française de TCA de 99 % dans le cadre de l'application de la législation européenne sur le retrait des substances appauvrissant la couche d'ozone (INERIS, 2006).

En France, il existe actuellement un seul site de production du TCA, le site ARKEMA à Saint-Auban (Alpes-de-Haute-Provence). Il est à noter que l'essentiel de cette production est dédié à un usage national (ib.).

Le site internet d'Arkema précise que TCA est utilisé sur le site de Pierre-Bénite dans la fabrication (ib.) :

- des gaz fluorés, hydrofluorocarbures commercialisés sous la marque Forane® (fluides frigorigènes, agents d'expansion) ;
- des polymères fluorés commercialisés sous la marque Kynar®.

En France, pour l'année 2004, une seule entreprise a obtenu un quota d'importation (alloués aux importateurs conformément au règlement CE n° 2037/2000) de TCA destiné à « servir de matière première ou à être détruit » (JOUE, 2005 cité dans INERIS, 2006): ARKEMA & ARKEMA QUIMICA (FR).

2.4. CADRE RÉGLEMENTAIRE VISANT LA PROTECTION DES MILIEUX RÉCEPTEURS

Le TCA ne dispose pas de valeur réglementaires dans l'eau, les denrées alimentaires ou dans l'air en France (INERIS, 2018).

L'OMS indique dans son guide sur l'eau de boisson (OMS, 2017) que la raison pour laquelle aucune valeur indicative n'a été établie pour le TCA est que celui-ci est « présent dans l'eau de boisson à des concentrations bien inférieures à celles qui sont préoccupantes pour la santé ».

Aux États-Unis, la concentration maximale autorisée dans l'eau potable (MCL⁴) est de 200 µg/L.

⁴ Concentration maximale d'un contaminant autorisée dans l'eau potable aux États-Unis en vertu du National Primary Drinking Water Regulations

3. Généralités sur les additifs du TCA

3.1. DIVERSITÉ DE LA COMPOSITION DU TCA ADDITIVÉ

3.1.1. Typologie des additifs

Une liste de plus de 180 composés (ou familles de composés) ayant été utilisés comme additifs du TCA a été identifiée (cf. Annexe 1). Ces composés présentent des groupements fonctionnels variés couvrant une part importante du monde de la chimie organique (cf. Tableau 1) : éthers cycliques, alcools (dont alcools butyniques et phényliques), dialc-oxy-alcanes, hydrazones, formaldéhyde, nitroalcanes, époxydes, esters, oxazoles, éthylène, pyrroles, furanes, alcanes halogénés, alcènes halogénés, amines, nitriles, composés nitrosés, composés d'ammonium quaternaire.

Cette liste a été établie sur la base des références suivantes :

- Mohr (2010) : composés cités comme stabilisateurs (table 1.21), antioxydants (table 1.22) accepteurs d'acide (table 1.23) et inhibiteurs métalliques (table 1.24) ;
- Morrison et Murphy (2015) : tables 6.2 et 6.3, ainsi que brevets américains identifiés en Annexe B.

Les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de ces composés et familles de composés sont très variables. Une sélection des composés les plus pertinents pour la suite de l'étude a donc dû être effectuée.

3.1.2. Composition des mélanges de TCA

Le TCA est considéré comme le solvant le moins stable parmi d'autres solvants tels que le trichloroéthylène (TCE), le tétrachloroéthylène (PCE) et le dichlorométhane (Mohr, 2010). Par conséquent, le TCA a la teneur en stabilisants la plus élevée.

Il est difficile d'avoir une connaissance précise de la composition des différentes formulations dans la mesure où celles-ci varient selon la qualité du produit et le producteur. De plus, les compositions réelles sont difficiles à obtenir car les formules sont souvent la propriété de leur producteur (Mohr, 2001). Le Tableau 3 présente quelques exemples de composition de différentes formulations de TCA stabilisé, obtenues à partir de la consultation de différents brevets et fiches de données de sécurité. Il est à préciser que les fiches de données de sécurité ont l'obligation de ne mentionner que les substances dangereuses.

Source	Mohr, 2010 (table 1.21)					Morrison et Murphy, 2015 (table 6.5) technical grade 111-TCA				Mohr, 2004			OVAM, 2017 (Table 1)	
	Archer (1984) USA (%)	Archer (1984) Europe (%)	Dow Chemical Compagny (1992) - aerosol grade (%)	Meike (1993) - liquide de coupe typique à base solvant hydrocarboné chloré (%)	Dowclene EC (2006) (%)	Otagon Progress Compagny (1965) (%)	Fisher Chemical Compagny (1965) (%)	Phillips- Jacob Chemical Compagny (1965) (%)	Eastman- Kodak Compagny (1965) (%)	UnoCal Chemical (%)	Occidental Chemical (%)	Great Western Chemical (%)	Ashland Chemical Company (1996) (%)	Acros (%)
1,2-butylene oxide	0,5-0,8	0,6-1,0	0,5	3,5										
nitromethane	0,4-0,7	0,4-1,0				1,3					0,2-0,5			
1,4-dioxane	2,0-3,5	3,5		16,3	1,9		3,6	3,4	4,5	0,0-4,0	2-2,7	0,0		5-6
sec-butanol	1,0-2,0						0,2	0,2	0,3			1,0-2,0		
tert-butanol		2,0-6,5	1,5			3,64								
1,3-dioxolane	1,0											2,0	1-5	
methyl butynol		2,0-3,0												
isopropyl nitrate		2,0												
acetonitrile		3,0												
dimethoxymethane			3,5											
dichloromethane				4,2										
1,2-dichloroethane						22	2,1	0,8	trace					
2-chlorobutane							trace							
1,1-dichloroethylene						0,06	trace	trace	trace					
1,2-dimethoxymethane						0,24								
1,1,2-trichloroethylene						7,6								

Composés en gras : composés considérés dans la présente étude

Tableau 3 : Exemples de compositions de TCA stabilisé (% pondéral).

Le 1,4-dioxane n'est donc pas toujours présent dans les formulations du TCA. En effet, dans certains cas, d'autres stabilisateurs lui sont préférés car le 1,4-dioxane peut réagir avec le zinc en phase vapeur (Mohr, 2001). En revanche, lorsqu'il est présent, le 1,4-dioxane peut être considéré comme celui en plus grande proportion dans la formulation (ib.).

Les compositions présentées dans le Tableau 3 sont relativement anciennes (1996 pour les plus récentes). Il est donc possible que des formulations plus récentes puissent avoir utilisé des proportions différentes d'additifs.

D'après Mohr (2001), plusieurs producteurs de TCA utilisent désormais le 1,3-dioxolane à la place du 1,4-dioxane, et certains producteurs présentent leur produit comme « sans dioxane ». De nombreuses applications actuelles du TCA citent le 1,3-dioxolane comme stabilisateur présent dans la plus grande fraction pondérale, par exemple 3 % dans un solvant de nettoyage, 3 % dans un « silicium de qualité électrique en vrac », 2 à 3 % dans un solvant de nettoyage de pneus et 3 % dans un solvant de nettoyage de freins (Cornell University, 2001 a,b,c,d ; Alonso, 2001 cités dans Mohr, 2001).

3.1.3. Enrichissement des additifs des solvants de dégraissage usagés

Afin de nettoyer les surfaces métalliques, plusieurs techniques sont possibles (Houde, 2012) :

- le solvant peut être appliqué avec un chiffon ;
- le solvant peut être projeté sur la pièce à nettoyer ;
- la pièce à nettoyer peut être immergée dans le solvant liquide ou passée dans une zone de solvant en phase vapeur (Gérin et Bégin, 1995).

Pour cette dernière technique (le dégraissage en phase vapeur), le principe est de chauffer une cuve de solvant afin d'obtenir un horizon de vapeur au-dessus de la cuve. Le solvant devient liquide au contact du métal qui est relativement plus froid. Il dissout la graisse et les saletés et les entraîne avec lui en retombant au fond de la cuve (Jackson and Dwarakanath, 1999). Puisque le 1,4-dioxane possède une température d'ébullition plus élevée et une tension de vapeur plus basse que celle du TCA, la vapeur est appauvrie en 1,4-dioxane et le liquide est enrichi en 1,4-dioxane. (Mohr *et al.*, 2010).

Une étude (Joshi, *et al*, 1989 cité dans Mohr, 2001) a révélé que la distillation concentre de manière significative plusieurs stabilisateurs, dont le 1,4-dioxane, dans les fonds d'alambic des dégraisseurs à vapeur. Cette étude a ainsi montré une augmentation de 68 % de la fraction pondérale du 1,4-dioxane dans le TCA « usagé » (fraction pondérale du 1,4-dioxane de 2,9 %) comparativement au TCA « neuf » (fraction pondérale du 1,4-dioxane de 1,7 à 2 %). Les recommandations relatives au fonctionnement des dégraisseurs à vapeur prévoient souvent l'ajout de solvant supplémentaire pour rétablir la performance du solvant, ce qui permet de concentrer davantage les stabilisateurs dans le fond des alambics à chaque ajout de nouveau solvant.

Bien que le 1,4-dioxane ait été ajouté au TCA dans une proportion en moyenne comprise entre 2 et 6 %, son utilisation dans le dégraissage en phase vapeur a pu conduire à des concentrations nettement supérieures. Ainsi, les résidus de distillation peuvent contenir 15 % de 1,4-dioxane après 30 jours d'utilisation du solvant (Mohr, 2004).

3.2. SÉLECTION DES ADDITIFS ÉTUDIÉS

Les critères de sélection des composés pour la suite de l'étude ont été les suivants :

- exclusion des composés non cités précisément (familles de composés) ;
- inclusion des composés :
 - dont l'utilisation est avérée en Europe,
 - ou dont le nom est cité dans au moins huit brevets américains et mention de la fonction spécifique en tant qu'additif du TCA (inhibiteur de métaux, accepteur d'acides, antioxydants).

Cette sélection, dont le détail des résultats est présenté en Annexe 1, a abouti à une liste de 11 composés, parmi lesquels le 1,4-dioxane (cf. tableau ci-après).

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule
1,4-dioxane	DX ; 1,4-diethylene-dioxide ; diethylene oxyde ; p-dioxane ; tetrahydro-1,4-dioxane ; dioxyethylene-ether ; glycolethylène ether.	123-91-1	 C ₄ H ₈ O ₂
1,3-dioxolane	Glycolformal ; 1,3-dioxole ; dioxolane ; glycol methylene ether ; dihydroethylene ; glycol formal ; formal glycol.	646-06-0	 C ₃ H ₆ O ₂
1,2-époxybutane	1,2-Butylene oxide; EBU ; propyl oxirane ; epoxybutane ; 2-ethyloxirane ; butene oxide.	106-88-7	 C ₄ H ₈ O
Nitrométhane	NMT ; nitrocarbol ; nitromethan ; nitrofuel ; nitroparaffin.	75-52-5	 CH ₃ NO ₂
Nitroéthane	/	79-24-3	 C ₂ H ₅ NO ₂ [CH ₃ CH ₂ NO ₂]
Acétonitrile	Ethanenitrile ; Methyl cyanide ; Cyanomethane.	75-05-8	 C ₂ H ₃ N [CH ₃ CN]
Tert-butyl alcool	TBA ; Tert-Butanol ; 2-Methyl-2-propanol ; 2-Methylpropan-2-ol.	75-65-0	 [(CH ₃) ₃ COH]
Tert-amyl alcool	TAA ; 2-methyl-2-butanol ; Amylene hydrate ; 2-Methylbutan-2-ol ; Tert-Pentyl alcohol.	75-85-4	 C ₅ H ₁₂ O
2-methyl-3-butyn-2-ol	2-methyl-3-Butyn-2-ol ; 3-Methyl-1-butyn-3-ol ; 3-Methylbutynol.	115-19-5	 C ₅ H ₈ O [(CH ₃) ₂ C(OH)CCH]
3-methyl-1-butyn-1-ol	3-Methyl butynol ; Methylbutynol ; 3-methylbut-1-yn-1-ol.	37365-71-2	 C ₅ H ₈ O [(CH ₃) ₂ CHCC(OH)]
Isopropyl nitrate	Nitric acid, 1-methylethyl ester ; Propan-2-yl nitrate ; 2-propyl nitrate; Nitric acid, isopropyl ester.	1712-64-7	 C ₃ H ₇ NO ₃

Tableau 4 : Liste des 11 composés retenus dans le cadre de la présente étude.

3.3. UTILISATION

Le détail des différentes utilisations faites des additifs est donné dans les annexes spécifiques à chaque composé (Annexes 2 à 12).

De manière générale, les utilisations sont très nombreuses et concernent des domaines très divers. Depuis la diminution très importante d'utilisation du TCA⁵, l'utilisation des composés sélectionnés en tant qu'additifs du TCA est devenue une utilisation parmi de nombreuses autres.

À titre d'illustration, le tableau suivant expose de manière non exhaustive différentes activités utilisant le 1,4-dioxane.

Utilisation	Exemple de produit*		Source
Solvant dans la fabrication et le traitement chimique de nombreux produits dont les suivants :	plastiques	fumigènes	CCME, 2008; Environnement Canada et Santé Canada, 2010
	caoutchoucs	acétates de cellulose	
	adhésifs	produits pharmaceutiques	
	pâtes de bois	médicaments vétérinaires	
	pâtes à polir	produits de santé naturels	
	résines	laques	
	graisses	verniss	
	huiles	peintures	
	colorants	cires	
Produits domestiques (ingrédients ou impureté)	agents de nettoyage et détergents		CCME, 2008; Environnement Canada et Santé Canada, 2010); Yanagida et al., 2006; Zenker et al., 2003; Abe, 1999; NICNAS, 1998
	cosmétiques		
	désodorisants		
	shampoings		
	savons liquides (ex. : gels douche, bains moussants, etc)		
	crèmes hydratantes		
Agent mouillant et dispersant	industrie textile (catalyseur de polymérisation)		CCME, 2008
Dégivrant (utilisé jusqu'en 2000)	liquides de déglçage pour les avions	liquides antigel	Mohr et al., 2010
Domaine médical et recherche	liquide pour le comptage à scintillations		CCME, 2008
	spectroscopie		
	photochimie		
	réactif ou élément en chromatographie		
	agent déshydratant dans la préparation de coupes histologiques		
* Liste non exhaustive et ne tenant pas compte de la proportion de dioxane dans le mélange			

Tableau 5 : Les différentes utilisations du 1,4-dioxane (Source : INRS, 2016).

⁵ Le TCA fait partie de la liste des composés causant des dommages à l'ozone stratosphérique. À ce titre et compte tenu des décisions internationales prises pour protéger la couche d'ozone (Protocole international de Montréal), la production et l'importation du TCA dans l'Union Européenne ne sont plus autorisées depuis le 1^{er} janvier 1996. Toutefois, malgré cela, la production du TCA peut être admise à hauteur de 15 % de la production de 1989 afin de répondre aux besoins intérieurs fondamentaux des pays signataires.

3.4. PRODUCTION

Le tableau ci-après synthétise les données fournies par l'agence européenne des produits chimiques (ECHA⁶), sur la production des additifs du TCA dans l'union européenne.

Composé	n° CAS	Quantité fabriquée et/ou importée dans l'union européenne (t/an)	Nombre de sociétés implantées en France ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an
1,4-dioxane	123-91-1	> 1 000	0
1,3-dioxolane	646-06-0	> 10 000	0
1,2-epoxybutane	106-88-7	> 1000	2
Nitrométhane	75-52-5	100 à 1 000	1
Nitroéthane	79-24-3	100 à 1 000	0
Acétonitrile	75-05-8	10 000 à 100 000	5
TBA	75-65-0	1 000 000 à 10 000 000	1
TAA	75-85-4	100 à 1 000	0
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	100 à 1 000	0
3-méthylbutynol	37365-71-2	ND	ND
Isopropyl nitrate	1712-64-7	10 à 100	0

ND : non documenté

Tableau 6 : Données sur la production des additifs du TCA dans l'espace économique européen (t/an)
(Source : Reach).

Davantage d'éléments sont fournis (lorsque disponibles) dans les annexes spécifiques à chaque composé (Annexes 2 à 12) quant aux procédés, aux quantités et aux lieux de production des différents additifs.

⁶ <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

3.5. CADRE RÉGLEMENTAIRE VISANT LA PROTECTION DES MILIEUX RÉCÉPTEURS

À l'heure actuelle, les additifs considérés dans la présente étude ne font l'objet d'aucune valeur réglementaire en France, que ce soit dans les eaux (tout usage confondu), l'air ou les denrées alimentaires (INERIS, 2018).

La recherche de l'existence de valeurs guides ou de gestion pour ces substances a donc été étendue à un certain nombre de pays étrangers. Les données collectées dans chaque milieu (eau, sol, air⁷) sont compilées en annexes, pour chacun des additifs (Annexes 2 à 12). Le Tableau 7 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.

Composé	n° CAS	Cotation abondance des valeurs de gestion à l'étranger		
		eau	sol	air
1,4-dioxane	123-91-1	2	2	1
1,3-dioxolane	646-06-0	0	0	0
1,2-époxybutane	106-88-7	2	2	2
Nitrométhane	75-52-5	1	1	1
Nitroéthane	79-24-3	0	0	0
Acétonitrile	75-05-8	2	2	2
TBA	75-65-0	1	1	0
TAA	75-85-4	1	1	1
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	0	0	0
3-méthylbutynol	37365-71-2	0	0	0
Isopropyl nitrate	1712-64-7	0	0	0

0 : Absence de valeur identifiée

1 : Un seul pays propose une valeur guide ou de gestion

2 : Plus d'un pays propose une valeur guide ou de gestion

Tableau 7 : Cotation de l'abondance des valeurs guide et de gestion à l'étranger dans les différents milieux.

Il est à noter qu'aucun des 11 additifs étudiés ne fait partie de la liste des substances émergentes les plus fréquemment discutées dans le réseau NORMAN (European Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances) et ayant fait l'objet d'une priorisation (liste de 967 substances - dernière mise à jour février 2016).

⁷ Air respiré, par opposition aux gaz du sol.

4. Propriétés des additifs

4.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Le tableau ci-après synthétise les données concernant les caractéristiques physico-chimiques du TCA et des additifs du TCA. Les valeurs des différents paramètres sont fournies dans les annexes correspondant à chaque composé (Annexes 2 à 12).

Nom du composé	N° CAS	Solubilisation	Affinité avec la matrice solide	Volatilisation		Migration gravitaire des vapeurs	Migration verticale du fluide
				Volatilisation à partir d'une phase non miscible ou d'un sol sec	Volatilisation à partir de la phase dissoute		
1,4-Dioxane	123-91-1	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant
1,3-Dioxolane	646-06-0	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant
1,2-époxybutane	106-88-7	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Flottant au toit de la nappe
Nitrométhane	75-52-5	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant
Nitroéthane	79-24-3	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant
Acétonitrile	75-05-8	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Flottant au toit de la nappe
Tert-butyl alcool	75-65-0	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Flottant au toit de la nappe
Tert-amyl alcool	75-85-4	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Flottant au toit de la nappe
2-methyl-3-butyn-2-ol	115-19-5	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	Accumulation en surface de nappe	Flottant au toit de la nappe
3-methyl-1-butyn-1-ol	37365-71-2	Très soluble	Hydrophile	Volatil	Faiblement volatil	ND	Flottant au toit de la nappe
Isopropyl nitrate	1712-64-7	Soluble à peu soluble	Hydrophile	Volatil	Volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant
1,1,1-Trichloroéthane	71-55-6	Soluble à peu soluble	Moyennement hydrophile	Volatil	Très volatil	Accumulation en surface de nappe	Plongeant

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des additifs étudiés et du TCA.

ND : non déterminé

Phénomène	Paramètres évaluant le phénomène	Critères d'évaluation du phénomène
Solubilisation	S : solubilité dans l'eau	Insoluble à peu soluble: S < 150 mg/L Peu soluble à soluble: 150 < S < 10 000 mg/L Soluble à très soluble: 10 000 < S < 100 000 mg/L
Affinité avec la matrice solide	Koc : coefficient de partage carbone organique/eau Kow : coefficient de partage octanol/eau)	Hydrophobe: log Koc/ow > 4 Moyennement hydrophile: 2 < log Koc/ow < 4 Hydrophile: log Koc/ow < 2
Volatilisation à partir d'une phase non miscible ou d'un sol sec	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
Migration gravitaire des vapeurs	dv : densité par rapport à l'air	Mouvement ascendant : dv < 1 Accumulation en surface de nappe : dv >= 1
Migration verticale du fluide	d : densité par rapport à l'eau	Flottant au toit de la nappe: d < 1 Plongeant: d > 1

4.2. DÉGRADATION

La dégradation des substances dans l'environnement peut résulter de réactions physico-chimiques (dégradation abiotique) et/ou d'actions complexes faisant intervenir des organismes vivants (dégradation biotique ou biodégradation).

Le potentiel de biodégradation d'une substance (ou biodégradabilité) dans l'environnement peut être défini par le degré de dégradation de la substance obtenue lors de tests de screening. Ces tests classifient et différencient les substances facilement dégradables (readily degradable), les substances dégradables intrinsèquement (inherently degradable) et les substances non dégradables (poorly degradable). Les méthodes de ces tests ont été largement normalisées par l'OCDE, l'ISO et l'Union Européenne.

1. Le terme « ready biodegradable », « readily biodegradability » ou biodégradabilité facile, est appliqué aux substances qui se dégradent de façon « significative » pendant le test (conditions aérobies). « Significatif » signifie 70 % de la dégradation, 60 % de diminution de la demande théorique en oxygène, ou 60 % de formation de la quantité totale théorique de CO₂ créée par le processus, pendant un test de 28 jours.
2. Lorsqu'une substance ne satisfait pas aux critères du « ready biodegradable » (biodégradation facile), il est nécessaire de vérifier que les résultats ne sont pas le fait d'une concentration trop élevée de substances, qui peut être toxique pour les micro-organismes, ou d'une concentration trop faible de micro-organismes.

Le test d'« inherent biodegradability » (biodégradation intrinsèque) est alors utilisé. Celui-ci est effectué dans des conditions plus favorables que les précédents, en particulier pour les concentrations en substance et en micro-organismes mais aussi en acceptant une certaine période d'adaptation des micro-organismes.

L'obtention de 70 % de dégradation en 28 jours indique que la substance est « biodegradable ». On vérifiera en outre qu'aucun métabolite persistant ne se forme, que l'élimination de la substance est bien le résultat d'une biodégradation et que le temps d'adaptation des micro-organismes est limité.

3. Les substances dont la dégradation est inférieure à 20 % sont considérées comme « poorly degradable » (difficilement dégradable) et classées persistantes.

Lorsque plusieurs phénomènes participent à la dégradation d'une substance (dégradation biotique et abiotique par exemple), l'estimation de la persistance est une autre façon d'évaluer son potentiel de dégradation dans l'environnement. La persistance est mesurée par la demi-vie de la substance. Il est considéré que la constante cinétique globale de dégradation est obtenue en additionnant les constantes cinétiques des différents phénomènes participant à la disparition de la substance dans le milieu.

Aucun des additifs sélectionnés ne fait partie de la liste d'évaluation de la persistance, de la bioaccumulation et de la toxicité (PBT) de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) qui comprend les substances faisant l'objet d'une évaluation PBT/vPvB⁸ au titre de REACH ou du règlement sur les produits biocides, qui ont été soumises au groupe d'experts PBT de l'ECHA pour discussion. En revanche, des données de biodégradabilité sont fournies par l'Agence européenne des produits chimiques pour la plupart des composés étudiés.

⁸ Very persistent very bioaccumulative

De plus, une classification de la persistance de nombreuses substances dans les différents milieux de l'environnement a été réalisée au Canada (<https://canadachemicals.oecd.org/Search.aspx>). Une substance y est considérée comme persistante si sa demi-vie de transformation satisfait au critère dans un milieu environnemental donné (cf. Tableau 9) ou si elle est sujette à un transport à longue distance.

Milieu	Substance persistante
Air	2 jours
Eau	6 mois
Sédiment	1 an
Sol	6 mois

Tableau 9 : Critères de persistance des substances considérés au Canada⁹.

Le tableau suivant présente les résultats des tests de biodégradabilité fournis par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) et de la classification de la persistance effectuée au Canada.

Nom du composé	N° CAS	Biodégradation (Source : ECHA)	Substance persistante (origine de la donnée) (Source : OECD)
1,4-dioxane	123-91-1	Non facilement biodégradable	Oui (Expérimentation Air eau)
1,3-dioxolane	646-06-0	Non facilement biodégradable	Non (Modèle Air eau)
1,2-époxybutane	106-88-7	Facilement biodégradable	Oui (Expérimentation Air eau)
Nitrométhane	75-52-5	Intrinsèquement biodégradable	Oui (Expérimentation Air eau)
Nitroéthane	79-24-3	Intrinsèquement biodégradable	Oui (Expérimentation Air eau)
Acétonitrile	75-05-8	Facilement biodégradable	Oui (Expérimentation Air eau)
Tert-butyl alcool	75-65-0	Intrinsèquement biodégradable	Oui (Modèle Air eau)
Tert-amyl alcool	75-85-4	Intrinsèquement biodégradable	Oui (Modèle Air eau)
2-méthyl-3-butyn-2-ol	115-19-5	Non biodégradable	Non (Modèle Air eau)
3-méthyl-1-butyn-1-ol	37365-71-2	Pas de donnée	Pas de donnée
Isopropyl nitrate	1712-64-7	Non facilement biodégradable	Pas de donnée

Tableau 10 : Catégorisation de la biodégradation et de la persistance des additifs du TCA.

Davantage d'éléments concernant la dégradation abiotique et biotique des différents additifs sont donnés en annexes (Annexes 2 à 12).

⁹ Environment Canada. 2003. Guidance Manual for the Categorization of Organic and Inorganic Substances on Canada's Domestic Substances List Determining Persistence, Bioaccumulation Potential, and Inherent Toxicity to Non-human Organisms.

4.3. RÉPARTITION DANS LES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS ENVIRONNEMENTAUX

D'après leurs propriétés physico-chimiques, les additifs sélectionnés sont très solubles (hormis l'isopropyl nitrate qui est soluble à peu soluble), hydrophiles et faiblement volatils (hormis l'isopropyl nitrate qui est volatil). Ils sont donc susceptibles d'être retrouvés dans tous les compartiments environnementaux (air, sol et eau) avec tout de même une affinité particulière avec la matrice « eau ».

En nappe, certains additifs (1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, nitrométhane, nitroéthane, isopropyl nitrate) auront tendance à migrer en profondeur alors que les autres (1,2-époxybutane, acétonitrile, tert-butyl alcool, tert-amyl alcool, 2-méthyl-3-butyn-2-ol et 3-méthyl-1-butyn-1-ol), moins denses que l'eau, auront tendance à former une phase non aqueuse flottante à la surface de la nappe.

Le cas du 1,4-dioxane est précisé plus en détail ici :

- solubilité : miscible dans l'eau en toutes proportions; plus soluble que le TCA ;
- sorption : affinité pour la matrice solide plus faible que celle du TCA ;
 - mobilité dans les sols plus élevée que celle du TCA. En l'absence de processus de dégradation significatifs, ce composé est facilement et rapidement lixivié depuis les sols vers la nappe,
 - en nappe : composé très mobile (facteur de retard de 1 à 1,6). Sur les sites réels de rejet de solvants, le 1,4-dioxane a le potentiel de migrer considérablement plus loin dans les eaux souterraines que les solvants chlorés également présents tels que le TCA, en raison de sa grande solubilité et de sa faible affinité pour la sorption des matières organiques du sol ;
- biodégradation : relativement résistant à la biodégradation dans les sols et les eaux en conditions naturelles, mais des études récentes montrent que des bactéries peuvent dégrader le 1,4-dioxane ;
- volatilisation : La constante de Henry du 1,4-dioxane indique une faible volatilisation depuis une phase aqueuse (surface d'eau : lac, rivière, etc. et depuis la surface d'un sol humide) ; plus faible que celle du TCA ;
- vaporisation : Au regard de sa pression de vapeur, le 1,4-dioxane passe facilement en phase vapeur à partir d'une phase organique ou de sols secs, mais dans des proportions toutefois moindres que le TCA.

Il est à noter que le 1,3-dioxolane possède les mêmes propriétés physico-chimiques que le 1,4-dioxane et qu'il présente donc un comportement similaire dans l'environnement.

4.4. TOXICITÉ

4.4.1. Voies d'exposition et effets sur la santé humaine

Le Tableau 11 présente un état des lieux succinct des connaissances toxicologiques disponibles pour les additifs du TCA. Pour chaque substance, sont présentés les classements de cancérogénicité, la disponibilité de valeurs toxicologiques de références (VTR) et la nature des effets sanitaires, cancérogènes ou non, induits.

Le 1,4-dioxane est le seul additif pour lequel il existe une VTR à seuil (voie orale et inhalation) et sans seuil (voie orale et inhalation). Aucune VTR n'est disponible pour les composés suivants : 1,3-dioxolane, nitroéthane, 2-méthyl-3-butyn-2-ol, 3-méthyl-1-butyn-1-ol, isopropyl nitrate. Pour les autres additifs, il existe au moins une VTR.

En complément de ce tableau, les fiches détaillées présentées en annexes synthétisent les valeurs des VTR identifiées dans le cadre de la présente étude pour chaque composé (revue effectuée début mai 2019) et explicitent les abréviations et acronymes utilisés.

Il est à noter qu'aucun des additifs sélectionnés ne fait partie de la liste d'évaluation de la persistance, de la bioaccumulation et de la toxicité (PBT) de l'ECHA qui comprend les substances faisant l'objet d'une évaluation PBT/vPvB au titre de REACH ou du règlement sur les produits biocides, qui ont été soumises au groupe d'experts PBT de l'ECHA pour discussion.

À titre indicatif, le Tableau 12 présente les mentions de danger pour le TCA et chaque additif du TCA selon le règlement CLP. Ce terme est l'appellation donnée au règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006. L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ». Ce texte européen définit les règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité (Portail INERIS)			Existence d'une VTR chronique à seuil par voie orale ?	Existence d'une VTR chronique à seuil par voie inhalation ?	Effets sanitaires chroniques / organes cibles	Existence d'une VTR chronique sans seuil par voie orale ?	Existence d'une VTR chronique sans seuil par voie inhalation ?	Nature des cancers
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)						
1,4-Dioxane	DX ; 1,4-diethylene-dioxyde ; diethylene oxyde ; p-dioxane ; tetrahydro-1,4-dioxane ; dioxéthylène-ether ; glycoéthylène ether.	123-91-1	 <chem>C1COCCOC1</chem>	Probablement cancérogène pour l'homme	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	Carc. 2 (Cancérogène humain suspecté)	Oui	Oui	Organes cibles : effets hépatiques (foie), oculaires (yeux) et rénaux (système urinaire ou rein) (ATSDR : https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=199).	Oui	Oui	Chez l'animal : tumeurs du foie et de la cavité nasale dans la plupart des études orales chroniques. A haute dose : tumeurs du péritoine, de la peau, des glandes mammaires. Tumeur des poumons par injection intrapéritonéale. Chez l'homme : pas d'élévation de l'incidence des décès par cancer dans les études de cohortes de travailleurs existantes. Une augmentation significative des cancers du foie a été constatée dans une étude comparative de mortalité (OMS, 2005).
1,3-Dioxolane	Glycolformal ; 1,3-dioxole ; dioxolane ; glycol méthylène ether ; dihydroéthylène ; glycol formol ; formal glycol.	646-06-0	 <chem>C1COCOC1</chem>	-	-	-	Non	Non	Irritant pour la peau et les yeux (ECHA ; Toxnet ; US-EPA - HPV program, 2009) et sensibilisant (US-EPA - HPV program, 2009). Chez l'animal : modification du poids de certains organes (rate, foie), de la chimie clinique (diminution du taux de globules rouges) et observations histopathologiques en cas d'exposition répétée par inhalation. Effets sur le développement et tératogènes (US-EPA - HPV program, 2009).	Non	Non	N'induit pas de mutations génétiques ni d'aberrations chromosomiques in vitro, et n'induit pas de micronucleus in vivo. Pas de mutations dans un essai de létalité dominante (US-EPA - HPV program, 2009).
1,2-Butylene oxide	1,2-epoxybutane ; EBU ; propyl oxirane ; epoxybutane ; 2-ethylloxirane ; butene oxyde.	106-88-7	 <chem>CC1COCC1</chem>	-	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	Carc. 2 (Cancérogène humain suspecté)	Non	Oui	Chez l'animal : lésions nasales par inhalation et effets systémiques (diminution du poids corporel, effets rénaux) à concentration inhalée plus élevée (Toxnet).	Oui (mais VTR produite par un organisme non reconnu dans les textes français)	Non	Cancérogénicité : néoplasmes de la cavité nasale et des poumons chez le rat male (résultats équivoques pour les femelles). Pas d'activité cancérogène identifiée chez la souris. Génotoxicité : essais in vitro positifs, mais pas d'aberrations chromosomiques sur la moelle épinière ni de mutations létales dans les cellules germinales chez le rat (Toxnet).
Nitromethane	NMT ; nitrocarbol ; nitromethan ; nitrofuel ; nitroparaffin.	75-52-5	 <chem>C[N+](=O)[O-]</chem>	-	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	-	Non	Oui (provisoire)	Chez l'homme : effets hématologiques (méthémoglobine et sulfhémoglobine) par empoisonnement aigu. Chez l'animal : dépression du système nerveux central et irritation des voies respiratoires et affections histologiques sur le foie et les reins principalement après exposition aiguë. Effets sur la reproduction et le développement chez l'animal (Toxnet).	Non	Oui (provisoire)	Cancérogène avéré chez l'animal (glandes mammaires, foie, poumons, glandes de Harder), mais pertinence chez l'homme inconnue. Tests de mutagénicité négatifs (Toxnet).
Nitroethane	/	79-24-3	 <chem>CC[N+](=O)[O-]</chem> <chem>[CH3CH2NO2]</chem>	-	-	-	Non	Non	Chez l'homme : irritation des voies respiratoires par inhalation et de la bouche et l'estomac par ingestion. Chez l'animal : effets hématologiques (taux de méthémoglobine) faibles par inhalation (Toxnet).	Non	Non	Tests de mutagénicité négatifs (Toxnet).
Acetonitrile	Ethanenitrile ; Methyl cyanide ; Cyanomethane.	75-05-8	 <chem>CC#N</chem> <chem>[CH3CN]</chem>	Le potentiel cancérogène ne peut être déterminé (D : Non classifiable quant à la cancérogénicité pour l'homme)	-	-	Non	Oui	Les effets systémiques de l'acétonitrile seraient attribuables à la conversion de l'acetonitrile en cyanure dans l'organisme (Toxnet). Effets foetotoxiques chez l'animal (Toxnet). L'US-EPA indique qu'aucune étude orale ne met en évidence des effets critiques pertinents ou significatifs (ex : diminution des globules rouges, lésions hépatiques). En revanche, par inhalation, des effets significatifs liés à la concentration inhalée (modification du poids du foie, lésions du préestomac) sont observés chez la souris (NTP, 1996 ; US-EPA, 1999).	Non	Non	Pas d'étude épidémiologique sur l'incidence de cancers liés à une exposition à l'acétonitrile identifiée (Toxnet). Chez l'animal : tumeurs hépatocellulaires constatées, mais doutes sur la relation de causalité avec l'exposition à l'acétonitrile (US-EPA, 1999). Essais de mutagénicité négatifs (US-EPA, 1999).
Tert-butyl alcohol	TBA ; Tert-Butanol ; 2-Methyl-2-propanol ; 2-Methylpropan-2-ol.	75-65-0	 <chem>CC(C)(C)O</chem> <chem>[(CH3)3COH]</chem>	-	-	-	Oui	Oui	Effets rénaux, reprotoxiques (Anses, 2015) et sur la thyroïde (NSF international : http://www.techstreet.com/direct/nsf/t-Butanol_Exec_Summ_081204.pdf).	Oui (provisoire)	Non	Non génotoxique (Anses 2015). Il existe des preuves suggestives du potentiel carcinogène du TBA (induction des tumeurs du rein chez le rat male (mais pas la femelle) et des tumeurs de la thyroïde chez la souris (male et femelle) après administration chronique par l'eau de boisson (NTP, 1995). Ce potentiel cancérogène s'applique à toutes les voies d'exposition humaines (US-EPA, 2017).
Tert-amyl alcohol	TAA ; 2-methyl-2-butanol ; Amylene hydrate ; 2-Methylbutan-2-ol ; Tert-Pentyl alcohol.	75-85-4	 <chem>CC(C)(C)CO</chem> <chem>C5H12O</chem>	-	-	-	Non	Oui (provisoire)	Effets hépatiques (PPRTV - US-EPA, 2013)	Non	Non	-
2-methyl-3-butyn-2-ol	2-methyl-3-Butyn-2-ol ; 3-Methyl-1-butyn-3-ol ; 3-Methylbutynol.	115-19-5	 <chem>CC(C)(O)C#CC</chem> <chem>[(CH3)2C(OH)CCH]</chem>	-	-	-	Non	Non	-	Non	Non	-
3-methyl-1-butyn-1-ol	3-Methyl butynol ; Methylbutynol ; 3-methylbut-1-yn-1-ol.	37365-71-2	 <chem>CC(C)C#CCO</chem> <chem>[(CH3)2CHCC(OH)]</chem>	-	-	-	Non	Non	-	Non	Non	-
Isopropyl nitrate	Nitric acid, 1-methylethyl ester ; Propan-2-yl nitrate ; 2-propyl nitrate ; Nitric acid, isopropyl ester.	1712-64-7	 <chem>CC(C)C(=O)O[N+](=O)[O-]</chem> <chem>C3H7NO3</chem>	-	-	-	Non	Non	-	Non	Non	-
1,1,1-Trichloroethane	Methyl chloroform ; T111 ; alpha-trichloroethane, TCA.	71-55-6	 <chem>CCl3</chem> <chem>C2H3Cl3</chem>	Informations insuffisantes pour évaluer le potentiel cancérogène	3 (L'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme)	-	Oui	Oui	Atteinte des voies respiratoires, effets bénins sur le foie, affection du système nerveux (ATSDR, 2006), modifications rénales (OMS, 2003).	Non	Non	Cancérogénicité : Etudes épidémiologiques non conclusives. Chez l'animal, pas de relation entre l'augmentation de l'incidence des tumeurs et l'exposition par inhalation au 1,1,1-TCA ; les études par voie orale disponibles étant considérées inadéquates pour évaluer le potentiel cancérogène. Génotoxicité : faible capacité à produire des effets génotoxiques selon tests du bactéries et champignons. Résultats plus partagés sur les essais in vitro et in vivo sur les mammifères mais essais majoritairement négatifs. Faibles interactions avec l'ADN (US-EPA, 2007).

Liste des acronymes et abréviations – propriétés toxicologiques :

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (France)
ATSDR : Agency for toxic substances and disease registry (Agence pour le registre des substances toxiques et maladies aux États-Unis)
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
ITER : International Toxicity Estimates for Risk
OEHHa : Office of Environmental Health Hazard Assessment (bureau de l'état de Californie pour l'évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement)
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
UE (ECHA) : Union Européenne (agence européenne des produits chimiques)
US-EPA : United-States environmental protection agency (agence américaine de protection de l'environnement)

Tableau 11 : Données toxicologiques chroniques disponibles pour le TCA et les additifs du TCA.

Composé	n° CAS	Mentions de danger selon le règlement CLP (Classification, Étiquetage et Emballage)
1,4-dioxane	123-91-1	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires H351 : Susceptible de provoquer le cancer
1,3-dioxolane	646-06-0	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
1,2-epoxybutane	106-88-7	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H312 : Nocif par contact cutané H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H332 : Nocif par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires H351 : Susceptible de provoquer le cancer
Nitrométhane	75-52-5	H226 : Liquide et vapeurs inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion
Nitroéthane	79-24-3	H226 : Liquide et vapeurs inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H332 : Nocif par inhalation
Acétonitrile	75-05-8	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H312 : Nocif par contact cutané H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H332 : Nocif par inhalation
TBA	75-65-0	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H332 : Nocif par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires
TAA	75-85-4	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H315 : Provoque une irritation cutanée H332 : Nocif par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H226 : Liquide et vapeurs inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H315 : Provoque une irritation cutanée H318 : Provoque des lésions oculaires graves H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H332 : Nocif par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges H361f : Susceptible de nuire à la fertilité
3-méthylbutynol	37365-71-2	/
Isopropyl nitrate	1712-64-7	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires

Tableau 12 : Mentions de danger des additifs du TCA selon le règlement CLP.

Certains additifs font partie de la liste des 187 polluants atmosphériques considérés dangereux par l'agence de protection de l'environnement américaine (US-EPA) en vertu du Clean Air Act. Cette liste comprend des polluants (appelés « hazardous pollutants ») dont on sait, ou dont on soupçonne, qu'ils provoquent le cancer ou d'autres effets graves sur la santé, tels que des effets sur la reproduction ou des anomalies congénitales, ou des effets néfastes sur l'environnement. L'USEPA travaille avec les gouvernements des états et les collectivités locales pour réduire les émissions atmosphériques de ces 187 polluants atmosphériques. Le Tableau 13 reprend les 11 additifs étudiés et identifie ceux concernés par ce classement.

Composé	n° CAS	Appartenance à la liste des polluants atmosphériques dangereux (Source : USEPA)
1,4-dioxane	123-91-1	Oui
1,3-dioxolane	646-06-0	Non
1,2-époxybutane	106-88-7	Oui
Nitrométhane	75-52-5	Non
Nitroéthane	79-24-3	Non
Acétonitrile	75-05-8	Oui
TBA	75-65-0	Non
TAA	75-85-4	Non
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	Non
3-méthylbutynol	37365-71-2	Non
Isopropyl nitrate	1712-64-7	Non

Tableau 13 : Appartenance des additifs à la liste des polluants atmosphériques dangereux de l'USEPA.

4.4.2. Toxicité vis-à-vis de l'environnement

Une classification de la toxicité de nombreuses substances pour les organismes aquatiques a été réalisée au Canada (<https://canadachemicals.oecd.org/Search.aspx>). Une substance y est considérée comme toxique si elle satisfait aux critères présentés dans le Tableau 14.

Milieu	Substance toxique intrinsèquement pour les organismes aquatiques
Air	Toxicité aquatique aiguë de LC(EC)50 < 1 mg/L ou Toxicité aquatique chronique de NOEC < 0,1 mg/L
Eau	
Sédiment	
Sol	

LC(EC)50 : Létal concentration ou Effective concentration. Concentration en substance qui engendre un effet de 50 % par rapport aux contrôles (par exemple la mortalité de la moitié de la population testée).

NOEC : No observed effect concentration. Concentration en substance la plus élevée pour laquelle aucun effet significatif par rapport au témoin n'a été observé.

Tableau 14 : Critères de classification de la toxicité intrinsèque pour les organismes aquatiques des substances au Canada¹⁰.

¹⁰ Environment Canada. 2003. Guidance Manual for the Categorization of Organic and Inorganic Substances on Canada's Domestic Substances List Determining Persistence, Bioaccumulation Potential, and Inherent Toxicity to Non-human Organisms.

Par ailleurs, le Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques, connu sous l'acronyme SGH (ou Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals en anglais), définit et classe les dangers et communique des renseignements en matière de santé et de sécurité sur des étiquettes et des fiches de données de sécurité, à l'échelle internationale. Dans ce cadre, une substance est considérée présenter un danger pour le milieu aquatique si elle répond aux critères suivants (cf. Tableau 15).

Catégories de classification			
Danger à court terme (aigu) (Nota 1)	Danger à long terme (chronique) (Nota 2)		
	Données appropriées sur la toxicité chronique disponibles		Données appropriées sur la toxicité chronique non disponibles (Nota 1)
	Substances non rapidement dégradables (Nota 3)	Substances rapidement dégradables (Nota 3)	
Catégorie: Aiguë 1 $C(E)L_{50} \leq 1,00$	Catégorie: Chronique 1 $CSEO \text{ ou } CE_x \leq 0,1$	Catégorie: Chronique 1 $CSEO \text{ ou } CE_x \leq 0,01$	Catégorie: Chronique 1 $C(E)L_{50} \leq 1,00$ et absence de dégradabilité rapide et/ou $FBC \geq 500$ ou s'il est absent $\log K_{oe} \geq 4$
Catégorie: Aiguë 2 $1,00 < C(E)L_{50} \leq 10,0$	Catégorie: Chronique 2 $0,1 < CSEO \text{ ou } CE_x \leq 1$	Catégorie: Chronique 2 $0,01 < CSEO \text{ ou } CE_x \leq 0,1$	Catégorie: Chronique 2 $1,00 < C(E)L_{50} \leq 10,0$ et absence de dégradabilité rapide et/ou $FBC \geq 500$ ou s'il est absent $\log K_{oe} \geq 4$
Catégorie: Aiguë 3 $10,0 < C(E)L_{50} \leq 100$		Catégorie: Chronique 3 $0,1 < CSEO \text{ ou } CE_x \leq 1$	Catégorie: Chronique 3 $10,0 < C(E)L_{50} \leq 100$ et absence de dégradabilité rapide et/ou $FBC \geq 500$ ou s'il est absent $\log K_{oe} \geq 4$
	Catégorie: Chronique 4 (Nota 4) Exemple: (Nota 5) Aucune toxicité aiguë et absence de dégradabilité rapide et $FBC \geq 500$ ou s'il est absent $\log K_{oe} \geq 4$, à moins que les $CSEO > 1 \text{ mg/l}$		

Nota 1 : Gamme de toxicité aiguë fondée sur les valeurs de la $C(E)L_{50}$ en mg/l pour les poissons, les crustacés et/ou les algues ou d'autres plantes aquatiques (ou estimation de la relation quantitative structure-activité en l'absence de données expérimentales).

Nota 2 : Les substances sont classées en diverses catégories de toxicité à long terme (chronique) à moins que des données appropriées sur la toxicité chronique ne soient disponibles pour l'ensemble des trois niveaux trophiques à concentration supérieure à celle qui est soluble dans l'eau ou à 1 mg/l. Par « appropriées », on entend que les données englobent largement les sujets de préoccupation. Généralement, cela veut dire des données mesurées lors d'essais, mais afin d'éviter des essais inutiles, on peut aussi évaluer les données au cas par cas, par exemple établir des relations (quantitatives) structure-activité, ou pour les cas évidents, faire appel au jugement d'un expert.

Nota 3 : Gamme de toxicité chronique fondée sur les valeurs de la CSEO ou de la CE_x équivalente en mg/l pour les poissons ou les crustacés ou d'autres mesures reconnues pour la toxicité chronique.

Nota 4 : Le système introduit également une classification de type « filet de sécurité » (nommée catégorie Chronique 4) à utiliser lorsque les données disponibles ne permettent pas le classement d'après les critères officiels, mais suscitent néanmoins certaines préoccupations.

Nota 5 : Pour les substances peu solubles pour lesquelles aucune toxicité aiguë n'a été observée aux concentrations allant jusqu'à leur solubilité dans l'eau, qui ne se dégradent pas rapidement et ont un potentiel de bioaccumulation, cette catégorie devrait s'appliquer à moins qu'il ne puisse être prouvé que la substance n'exige pas d'être classée comme présentant des dangers à long terme (chroniques) pour le milieu aquatique.

Tableau 15 : Critères de classification pour les substances dangereuses pour le milieu aquatique
(Source : Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals).

Le tableau ci-après (Tableau 16) présente les résultats de la classification canadienne (3^e colonne) et de la classification SGH (4^e et 5^e colonnes).

Composé	n° CAS	Toxique intrinsèquement pour les organismes aquatiques (Source : OECD)	Danger pour l'environnement aquatique (Source : SGH)	
			Effet à court terme	Effet à long terme
1,4-dioxane	123-91-1	Non	Non classifié	Non classifié
1,3-dioxolane	646-06-0	Non	Non classifié	Non classifié
1,2-epoxybutane	106-88-7	Non	Nuisible à la vie aquatique	Non classifié
Nitrométhane	75-52-5	Non	Nuisible à la vie aquatique	Nuisible à la vie aquatique
Nitroéthane	79-24-3	Non	Classification impossible	Classification impossible
Acétonitrile	75-05-8	Non	Non classifié	Non classifié
TBA	75-65-0	Non	Non classifié	Non classifié
TAA	75-85-4	Non	Non classifié	Non classifié
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	Non	Non classifié	Non classifié
3-méthylbutynol	37365-71-2	Pas de donnée	Pas de donnée	Pas de donnée
Isopropyl nitrate	1712-64-7	Pas de donnée	Données non concluantes	Données manquantes

Tableau 16 : Classification de la toxicité intrinsèque pour les organismes aquatiques au Canada¹¹ et du caractère dangereux pour le milieu aquatique selon le SGH.

Enfin, il est à noter qu'aucun des additifs ne présente une mention de danger pour le milieu aquatique selon le règlement européen CLP (Classification Étiquetage et Emballage).

4.4.3. Bioaccumulation

Aucun des additifs sélectionnés ne fait partie de la liste d'évaluation de la persistance, de la bioaccumulation et de la toxicité (PBT) de l'ECHA qui comprend les substances faisant l'objet d'une évaluation PBT/vPvB au titre de REACH ou du règlement sur les produits biocides qui ont été soumises au groupe d'experts PBT de l'ECHA pour discussion. En revanche, une classification du caractère bioaccumulable de nombreuses substances a été réalisée au Canada (<https://canadachemicals.oecd.org/Search.aspx>). Une substance y est considérée comme bioaccumulable si elle satisfait aux critères présentés dans le Tableau 17.

¹¹ Environment Canada. 2003. Guidance Manual for the Categorization of Organic and Inorganic Substances on Canada's Domestic Substances List Determining Persistence, Bioaccumulation Potential, and Inherent Toxicity to Non-human Organisms.

Milieu	Substance bioaccumulable
Air	BAF > 5 000 ou BCF > 5 000 ou log Kow > 5
Eau	
Sédiment	
Sol	

BAF : Facteur de bioaccumulation

BCF : Facteur de bioconcentration

log Kow : Coefficient de partage octanol-eau

Tableau 17 : Critères de classification du caractère bioaccumulable des substances au Canada¹².

Le tableau ci-après (Tableau 18) présente les résultats de cette classification (3^e colonne). Ce tableau présente également (4^e colonne) le potentiel de bioaccumulation estimé d'après les données de la littérature consultées et présentées plus en détails dans les annexes spécifiques à chaque additif.

Composé	n° CAS	Substance bioaccumulable (Source : OECD)	Bioaccumulation
1,4-dioxane	123-91-1	Non	Non
1,3-dioxolane	646-06-0	Non	Non
1,2-epoxybutane	106-88-7	Non	Probablement faible
Nitrométhane	75-52-5	Non	Faible
Nitroéthane	79-24-3	Non	Faible
Acétonitrile	75-05-8	Non	Probablement faible
TBA	75-65-0	Non	Non
TAA	75-85-4	Non	Non
2-méthyl-2-butynol	115-19-5	Non	Non
3-méthylbutynol	37365-71-2	Pas de donnée	Non
Isopropyl nitrate	1712-64-7	Pas de donnée	Non

Tableau 18 : Caractérisation de la bioaccumulation des additifs du TCA.

¹² Environment Canada. 2003. Guidance Manual for the Categorization of Organic and Inorganic Substances on Canada's Domestic Substances List Determining Persistence, Bioaccumulation Potential, and Inherent Toxicity to Non-human Organisms.

4.5. SOURCES DE POLLUTION POTENTIELLE

Les principales sources de pollution associées aux additifs du TCA sont :

- les lieux de production et d'utilisation du TCA ;
- les lieux de production et d'utilisation de l'additif en question ;
- les lieux de mauvaise gestion des solvants chlorés usés ;
- les rejets d'eaux usées ;
- les sites de stockage de déchets.

Des précisions spécifiques à chaque additif sont données en annexe (Annexes 2 à 12). Les données les plus nombreuses dans la littérature sont celles relatives au 1,4-dioxane.

5. Occurrence dans l'environnement

Les paragraphes suivants donnent un aperçu (non exhaustif) de la présence du TCA et de ses additifs dans l'environnement.

5.1. TCA

5.1.1. Rejets

Euro Chlor, l'organisation des professionnels des opérateurs des procédés chlore-alcali en Europe, rapporte les émissions de TCA des industriels européens dans l'air et dans l'eau entre 1985 et 2005 (INERIS, 2006) (Figure 1).

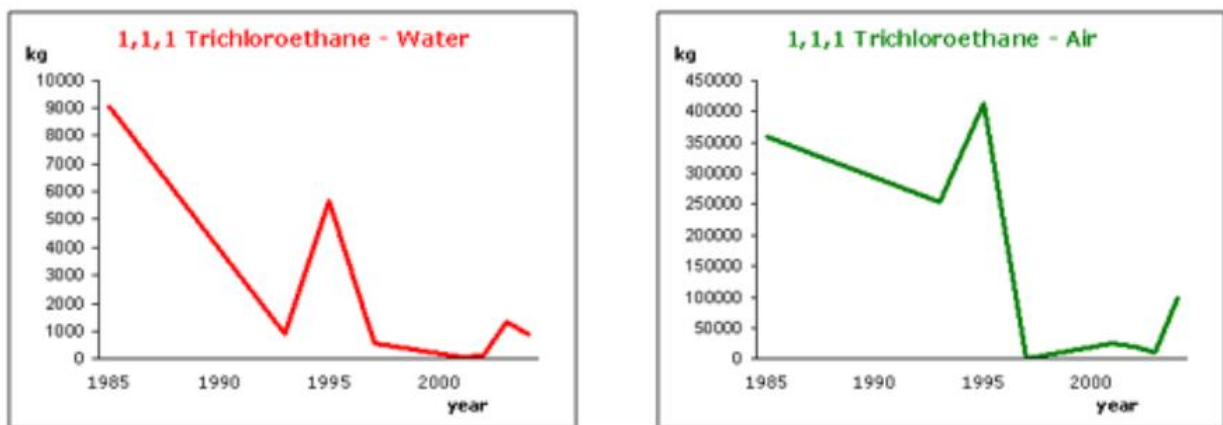


Figure 1 : Émissions industrielles de TCA (en kg) dans l'eau (à gauche) et dans le compartiment aérien (b) (INERIS, 2006).

À la vue de ces graphiques, il est notable qu'à l'échelle européenne :

- les rejets industriels de TCA ont considérablement diminué en trente ans (de 1985 à 2005) et plus particulièrement après 1996 ;
- en 2005, les rejets industriels de TCA dans le compartiment aquatique étaient environ 1 000 fois moins importants que ceux en direction du compartiment atmosphérique ;
- les rejets industriels de TCA ont déjà avoisiné la nullité (en 1997 pour les rejets vers l'air et 2001-2002 pour les rejets vers l'eau).

Euro Chlor estime les rejets de TCA vers le compartiment aquatique, en 1996, à 810 kg/an (Euro Chlor, 1999).

À l'échelle française (INERIS, 2006) :

- les rejets industriels de TCA dans le compartiment aérien de la seule usine de fabrication de cette substance (usine ARKEMA de Saint-Auban) ont atteint 10 100 t en 2004 selon le Registre Français des Émissions Polluantes (les rejets directs vers l'eau et le sol ne sont pas renseignés) ;
- en 2005, lors de l'analyse des effluents industriels d'un millier d'industries françaises, le TCA a été détecté dans 2/3 des effluents analysés. Toutefois, cette substance a été quantifiée dans moins de 5 % des cas (soit une trentaine de sites industriels).

5.1.2. Milieux Eau

a) Eaux de consommation

Aucune donnée relative à la qualité des eaux de consommation en TCA n'a été identifiée.

b) Eaux souterraines

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES) sont les suivants :

- 148 555 analyses sur 24 621 stations, entre 1983-2018 ;
- quantification pour 18 % des analyses ;
- nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 200 µg/L¹³ : 3 187 (soit 2,1 % des analyses) ;
- concentration maximale : 991 000 µg/L et concentration moyenne : 325 µg/L.

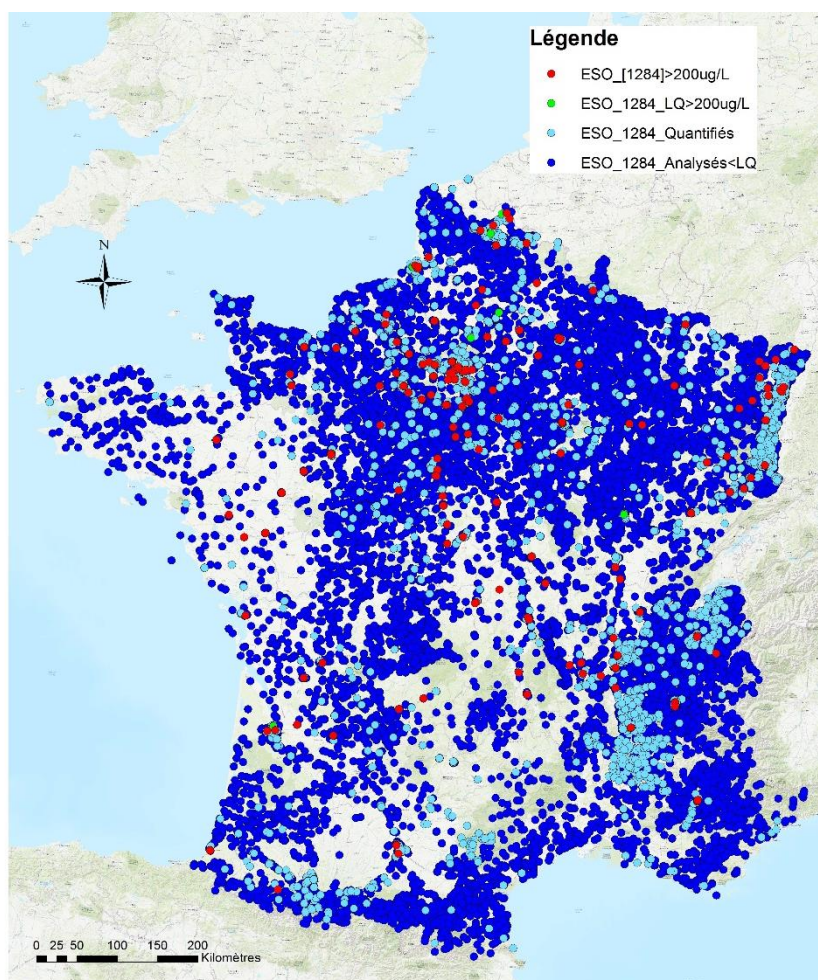


Figure 2 : Localisation des points de suivi du TCA dans les eaux souterraines, en France métropolitaine (Source : ADES).

¹³ Concentration maximale autorisée dans l'eau potable (MCL) aux États-Unis.

c) *Eaux de surface*

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur la qualité des eaux de surface (Naiades) sont les suivants :

- 86 202 analyses sur 3 673 stations, entre 2010 et 2017 ;
- quantification pour 85 analyses (soit 0,1 % des cas) ;
- concentration maximale : 35 µg/L et concentration moyenne des valeurs quantifiées : 2,2 µg/L.

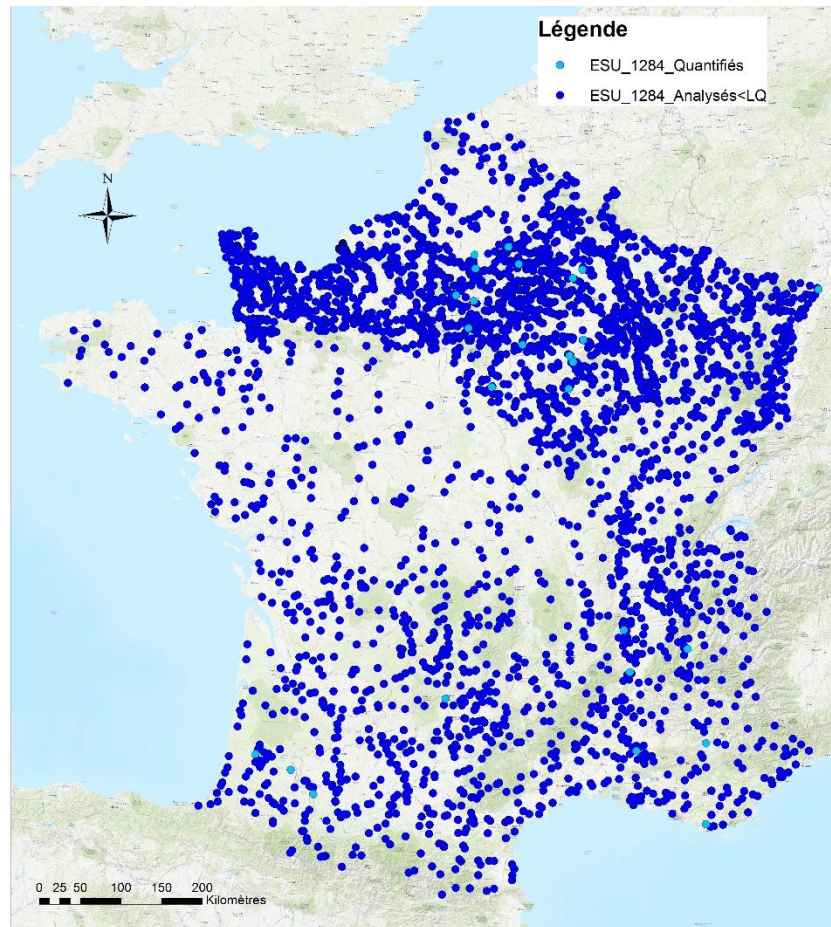


Figure 3 : Localisation des points de suivi du TCA dans les eaux de surface, en France métropolitaine (Source : Naiades).

5.1.3. Sols

Aucune donnée relative à la qualité des sols en TCA n'a été identifiée.

5.1.4. Sédiments

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur la qualité des eaux de surface (Naiades) sont les suivants :

- 5 189 analyses sur 1 852 stations, entre 2010 et 2017 ;
- quantification pour 10 analyses (soit 0,2 % des cas) ;
- teneur maximale : 202 µg/kg et teneur moyenne des valeurs quantifiées : 52,2 µg/kg.



Figure 4 : Localisation des points de suivi du TCA dans les sédiments, en France métropolitaine (Source : Naiades).

5.2. ADDITIFS

Le tableau ci-après synthétise le résultat des recherches des données quant à la présence des additifs dans les différents milieux en France.

Composé	Présence dans les milieux en France	
	Milieu (source d'information)	Données
1,4-dioxane	Eau de consommation (Suez)	Quantification dans 1 des 7 usines de traitement analysées, à tous les stades de traitement (de l'eau brute à l'eau traitée).
	ESO en France (ADES)	• 2 179 analyses sur 893 stations, entre 1996 et 2018 ; • Quantification pour 6 % des analyses ; • Concentration maximale : 276 000 µg/L et concentration moyenne : 19 674 µg/L ; • Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 50 µg/L¹⁴ : 108 (soit 5,0 % des analyses). • Points de mesure essentiellement limités à la moitié nord de la France.
	ESU en France (Naiades)	• 15 007 analyses sur 1 374 stations, entre 2014 et 2017 ; • Quantification pour 50 analyses (soit 0,3 % des analyses) ; • Concentration maximale : 2 500 µg/L et concentration moyenne : 160,6 µg/L ; • Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 50 µg/L : 30 (soit 0,2 % des analyses). • Points de mesure essentiellement limités à la moitié nord de la France.
1,3-dioxolane	Pas de donnée	/
1,2-époxybutane	Pas de donnée	/
Nitrométhane	Pas de donnée	/
Nitroéthane	Pas de donnée	/
Acétonitrile	ESO en France (ADES)	• 394 analyses sur 123 stations, entre 1996 et 2011 ; • Quantification pour 1 % des analyses ; • Concentration maximale : 1 800 µg/L et concentration moyenne : 803 µg/L.
TBA	ESO en France (ADES)	• 1 502 analyses sur 314 stations, entre 1998 et 2013 ; • Quantification pour 17 % des analyses ; • Concentration maximale : 461 000 µg/L et concentration moyenne : 16 928 µg/L ; • Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 12 µg/L¹⁵ : 250 (soit 16,6 % des analyses) ; • Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 1 000 µg/L¹⁶ : 159 (soit 10,6 % des analyses).
TAA	Pas de donnée	/
2-méthyl-2-butynol	Pas de donnée	/
3-méthylbutynol	Pas de donnée	/
Isopropyl nitrate	Pas de donnée	/

Tableau 19 : Synthèse des données disponibles dans les différents compartiments environnementaux en France.

¹⁴ Valeur OMS pour l'eau de boisson

¹⁵ Valeur définie dans l'eau (Primary Drinking Water Standard) dans l'état de Californie (États-Unis)

¹⁶ Valeur arbitraire

Le détail des données identifiées est présenté dans chacune des annexes spécifiques à chaque additif, en particulier les données dans le reste de l'Europe et du monde.

Il est à noter qu'aucun des additifs sélectionnés n'a été analysé lors de la campagne exceptionnelle (CAMPEX). Cette campagne d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines a été réalisée en 2011 en métropole. Cet exercice a été complété en 2012-2013 par une étude prospective qui concernait les cours d'eau et les eaux littorales de la métropole et des DOM d'une part, les eaux souterraines des DOM d'autre part. Les principaux objectifs de la campagne de 2011 et des campagnes 2012-2013 étaient :

- acquérir des connaissances, représentatives à l'échelle nationale, sur la présence de « polluants émergents » et,
- disposer de données complémentaires sur les molécules déjà surveillées.

Il est également à noter qu'aucun des additifs sélectionnés n'a été analysé lors de l'inventaire réalisé en 2016 dans le cadre du projet Ermes. Cet inventaire de la qualité de la nappe d'Alsace a été réalisé sous maîtrise d'ouvrage de l'APRONA dans le cadre d'un projet transfrontalier inscrit au programme européen INTERREG V. En plus des paramètres analysés lors des inventaires précédents (paramètres physico-chimiques, pesticides, COHV, etc.), un volet novateur avait été consacré à la recherche de « polluants émergents ».

Enfin, il est à noter qu'aucun additif ne fait partie de l'inventaire des rejets toxiques (Toxic Release Inventory, TRI) réalisé par l'agence de protection de l'environnement américaine (USEPA).

6. Outils techniques pour gérer les enjeux liés à ces substances

6.1. DIAGNOSTICS : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSES

6.1.1. Échantillonnage

L'essentiel des données identifiées concerne le 1,4-dioxane. Pour les autres additifs, aucune méthode de diagnostic spécifique n'a été identifiée dans la littérature. Étant donné leurs caractéristiques (forte solubilité et volatils à partir d'une phase non miscible ou d'un sol sec), 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.

Pour l'échantillonnage des eaux souterraines en vue d'une analyse du 1,4-dioxane, le suivi des préconisations habituelles pour l'échantillonnage des composés volatils est recommandé, notamment :

- le contact de l'échantillon avec l'air doit être évité le plus possible pour empêcher l'introduction fortuite de contaminants atmosphériques et pour prévenir la fuite des contaminants en solution dans l'eau échantillonnée vers l'atmosphère ;
- la technique de prélèvement doit minimiser le rabattement dans le puits et le contact de l'eau échantillonnée avec l'air.

Hormis les méthodes conventionnelles de prélèvement (pompe à vessie, pompe péristaltique, pompe à inertie, ...), divers échantillonneurs passifs des composés organiques solubles peuvent être utilisés : le Rigid Porous Polyethylene Samplers RPP, le Snap sampler ou le GoreTM sampler module.

Pour les sols, très peu de publications traitent de l'échantillonnage des sols pour le 1,4-dioxane en raison principalement de sa grande solubilité dans l'eau et de sa très faible adsorption sur les particules de sol. Les échantillons de sol ont une utilité limitée particulièrement pour les déversements anciens (MassDep, 2015). Cependant, il peut être intéressant d'échantillonner les sols dans la zone de la source avec une haute résolution afin de connaître l'origine et la répartition du 1,4-dioxane, et dans la zone du panache afin d'évaluer son degré de maturité et identifier les enjeux pour la réhabilitation (Quinnan et Curry, 2016). Dans le panache, le 1,4-dioxane circulera initialement dans les horizons les plus perméables et diffusera par la suite dans les horizons de sols fins qui l'emmagasineront (Payne *et al.*, 2008; Suthersan *et al.*, 2010). Lorsque la zone source sera enlevée ou épuisée et que la concentration en 1,4-dioxane dans les horizons les plus perméables sera réduite, le 1,4-dioxane sera relargué dans les horizons perméables à partir des horizons fins. Par ailleurs, le suivi des préconisations habituelles pour l'échantillonnage des composés volatils est recommandé, notamment :

- minimiser le contact de l'échantillon avec l'atmosphère ;
- favoriser les techniques d'échantillonnage remaniant le moins possible les échantillons ;
- pas d'échantillon composite ;
- en cas d'analyses multiples, utiliser un contenant spécifique au composé afin de minimiser les risques de perte de produits volatils lors de la manipulation de l'échantillon au laboratoire.

Dans l'air ambiant ou intérieur, le 1,4-dioxane est généralement échantillonné aux États-Unis au moyen de conteneurs en dépression de type canisters. Pour les gaz du sol, l'échantillonnage est généralement effectué aux États-Unis de manière directe, en appliquant une dépression ou en pompant les gaz du sol dans un tube crépiné et en guidant l'air aspiré via un flexible vers un conteneur de nature variable : canister, sac Tedlar ou autres polymères, etc.

6.1.2. Analyse

a) Généralités

Pour le 1,4-dioxane, la mesure à l'état de traces dans les eaux a longtemps constitué un challenge pour les chimistes analytiques, du fait de sa miscibilité avec l'eau et donc de sa difficulté à être extrait et concentré. Aucune méthode ISO (International Organization for Standardization) ou EN (Comité Européen de Normalisation) n'est disponible mais il existe aujourd'hui des méthodes permettant d'analyser le 1,4-dioxane dans les différents matrices (air, sol et eau), à de faibles limites de quantification.

b) Capacité analytique en France

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Le détail des résultats obtenus est présenté dans les annexes spécifiques à chaque additif (Annexes 2 à 12) et une synthèse est présentée dans les tableaux ci-après (Tableau 20, Tableau 21 et Tableau 22) :

Nom du composé	N° CAS	Eaux			
		Nombre de réponses	LQ (µg/L)	Méthode	Prix (euros)
1,4-dioxane	123-91-1	4	2 - 5 000	HS-GC/MS ou GC-FID*	40 - 285*
1,3-dioxolane	646-06-0	1	10	GC/MS	285
1,2-époxybutane	106-88-7	0	-	-	-
Nitrométhane	75-52-5	1	10 - 500	HS-GC/MS	285
Nitroéthane	79-24-3	1	10 - 500	HS-GC/MS	285
Acétonitrile	75-05-8	3	10 - 5 000	HS-GC/MS ou GC-FID*	60 - 285*
Tert-butyl alcohol	75-65-0	4	10 - 500	HS-GC/MS ou GC-FID*	40 - 285*
Tert-amyl alcohol	75-85-4	1	10 - 500	HS-GC/MS	285
2-méthyl-3-butyn-2-ol	115-19-5	0	-	-	-
3-méthyl-1-butyn-1-ol	37365-71-2	1	10 - 500	HS-GC/MS	285
Isopropyl nitrate	1712-64-7	0	-	-	-

LQ : limite de quantification

* : un des laboratoires n'a pas précisé l'information

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 20 : Analyses des additifs dans l'eau par quatre laboratoires commerciaux français.

Nom du composé	N° CAS	Sols /Sédiments			
		Nombre de réponses	LQ (mg/kg)	Méthode	Prix (euros)
1,4-dioxane	123-91-1	3	0,1 - 10	HS-GC/MS ou GC-FID*	60 - 285*
1,3-dioxolane	646-06-0	1	0,1	GC/MS	285
1,2-époxybutane	106-88-7	0	-	-	-
Nitrométhane	75-52-5	1	0,1 - 1	HS-GC/MS	285
Nitroéthane	79-24-3	1	0,1 - 1	HS-GC/MS	285
Acétonitrile	75-05-8	3	0,1 - 10	HS-GC/MS ou GC-FID*	60 - 285*
Tert-butyl alcohol	75-65-0	3	0,1 - 10	HS-GC/MS ou GC-FID*	60 - 285*
Tert-amyl alcohol	75-85-4	1	0,1 - 1	HS-GC/MS	285
2-methyl-3-butyn-2-ol	115-19-5	0	-	-	-
3-methyl-1-butyn-1-ol	37365-71-2	1	0,1 - 1	HS-GC/MS	285
Isopropyl nitrate	1712-64-7	0	-	-	-

LQ : limite de quantification

* : un des laboratoires n'a pas précisé l'information

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 21 : Analyses des additifs dans les sols par quatre laboratoires commerciaux français.

Nom du composé	N° CAS	Air			
		Nombre de réponses	LQ (µg/tube)	Méthode	Prix (euros)
1,4-dioxane	123-91-1	2	5	HS-GC/MS*	285*
1,3-dioxolane	646-06-0	1	0,5	GC/MS	285
1,2-époxybutane	106-88-7	0	-	-	-
Nitrométhane	75-52-5	1	5	HS-GC/MS	285
Nitroéthane	79-24-3	1	5	HS-GC/MS	285
Acétonitrile	75-05-8	2	5	HS-GC/MS	285*
Tert-butyl alcohol	75-65-0	2	5	HS-GC/MS*	285*
Tert-amyl alcohol	75-85-4	1	5	HS-GC/MS	285
2-methyl-3-butyn-2-ol	115-19-5	0	-	-	-
3-methyl-1-butyn-1-ol	37365-71-2	1	5	HS-GC/MS	285
Isopropyl nitrate	1712-64-7	0	-	-	-

LQ : limite de quantification

* : un des laboratoires n'a pas précisé l'information

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 22 : Analyses des additifs dans l'air par quatre laboratoires commerciaux français

- **Composés analysés et LQ**

Les capacités des laboratoires consultés sont très variables selon les laboratoires consultés :

- pour le milieu eau, les quatre laboratoires sont en mesure d'analyser le 1,4-dioxane et le TBA. Aucun laboratoire ne propose l'analyse du 1,2-époxybutane, du 2-méthyl-3-butyn-2-ol et de l'isopropyl nitrate. Pour les autres composés, au moins un laboratoire propose leur analyse. Les LQ sont très variables selon les laboratoires, avec parfois de plusieurs ordres de grandeur entre la valeur la plus basse et la valeur la plus haute proposée ;
- pour le milieu sol/sédiment, au moins un laboratoire est en mesure d'analyser les 11 additifs sauf le 1,2-époxybutane, le 2-méthyl-3-butyn-2-ol et l'isopropyl nitrate. Comme pour la matrice eau, les LQ sont très variables selon les laboratoires ;
- pour l'air, au mieux deux laboratoires proposent une analyse des additifs sélectionnés. Pour les composés suivants, aucune analyse n'est proposée : le 1,2-époxybutane, le 2-méthyl-3-butyn-2-ol et l'isopropyl nitrate. Lorsque l'analyse est proposée, les LQ des deux laboratoires sont identiques.

Aucun des laboratoires ne propose donc l'analyse du 1,2-époxybutane, du 2-méthyl-3-butyn-2-ol et de l'isopropyl nitrate, quelle que soit la matrice.

- **Méthodes utilisées**

Les quatre laboratoires utilisent des méthodes internes. Selon les composés et la matrice, ces méthodes consistent à utiliser la HS-GC/MS¹⁷, GC-MS¹⁸ ou la GC-FID¹⁹.

- **Prix des analyses**

Trois laboratoires, parmi les quatre, ont répondu à la question du coût des analyses. Pour un même composé et une même matrice, ces prix sont très variables selon les laboratoires.

¹⁷ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

¹⁸ Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

¹⁹ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

6.2. GESTION : REMÉDIATION ET SURVEILLANCE

Comme pour le volet « échantillonnage », l'essentiel des données identifiées concerne le 1,4-dioxane.

Bien que le 1,4-dioxane soit souvent associé à la présence de solvants chlorés (TCA, TCE, etc.), les technologies de traitement des sols et des eaux souterraines qui sont reconnues comme étant efficaces pour les solvants chlorés (notamment le stripping, le sparging ou l'adsorption sur charbon activé) peuvent ne pas être efficaces pour le traitement du 1,4-dioxane, en raison de ses propriétés physico-chimiques différentes.

Pour le traitement des eaux, on s'orientera préférentiellement vers les techniques suivantes :

- les procédés d'oxydation avancée ;
- l'adsorption ;
- la biodégradation ;
- la combinaison de plusieurs technologies ;
- d'autres technologies : la filtration sur membranes, la phytoremédiation, la photocatalyse, l'électrolyse avec ozonation et le traitement thermique.

Pour les sols, par exemple lorsque le 1,4-dioxane est sous forme de phase libre en mélange avec d'autres solvants chlorés, celui-ci est en théorie suffisamment volatil pour être extrait par un système de ventilation forcée des sols. Cependant, en raison de la grande affinité du 1,4-dioxane pour l'eau interstitielle qui constitue l'humidité du sol, les sols doivent être asséchés par le système de ventilation forcée pour que l'enlèvement du 1,4-dioxane puisse être efficace. Dans la zone saturée des sols, en raison de la grande solubilité dans l'eau du 1,4-dioxane, les technologies de lavage des sols à l'aide de solutions aqueuses (surfactant, alcool) ou d'oxydation chimique in situ peuvent s'appliquer dans la zone source de contamination. Enfin, le traitement thermique ex situ des sols excavés est une technologie efficace pour l'enlèvement du 1,4-dioxane. Dans ce cas, la chaleur augmente la pression de vapeur du 1,4-dioxane (ce qui le rend plus volatil) et augmente aussi sa constante de Henry (donc sa tendance à transférer dans l'air). Cependant, le traitement doit parvenir à éliminer l'humidité des sols de façon à pouvoir volatiliser le 1,4-dioxane dans l'air lors du traitement des sols.

En ce qui concerne le TBA et le TAA, les données recueillies indiquent que les pollutions par ces composés sont traitables par la plupart des techniques conventionnelles de dépollution. De plus, l'impact financier du traitement de ces composés sur le coût total de la dépollution peut être estimé comme étant nul si les techniques envisagées sont identiques aux techniques utilisées pour traiter les autres substances présentes dans le mélange de solvant.

Pour les autres substances, trop peu de données ont été identifiées pour pouvoir attester de l'efficacité d'un potentiel traitement.

7. Conclusions

Les 11 substances sélectionnées dans la présente étude possèdent en commun leur utilisation en tant qu'additifs du 1,1,1-trichloroéthane (TCA). Leur nature est toutefois différente et leurs propriétés (physico-chimiques, toxicologiques, ...) le sont donc également.

Les différentes substances possèdent tout de même certaines caractéristiques communes :

- les additifs sélectionnés sont très solubles (hormis l'isopropyl nitrate qui est soluble à peu soluble), hydrophiles et faiblement volatils à partir de la phase dissoute (hormis l'isopropyl nitrate qui est volatil). Ils sont donc susceptibles d'être retrouvés dans tous les compartiments environnementaux (air, sol et eau) avec tout de même une affinité particulière pour la matrice « eau » ;
- le potentiel de bioaccumulation est probablement faible pour tous les additifs sélectionnés ;
- aucun additif n'est considéré toxique intrinsèquement pour les organismes aquatiques selon la classification canadienne.

Le Tableau 23 synthétise les principales données recueillies pour chaque substance. L'absence d'information sur un item (occurrence dans les milieux, analyse, traitement, ...) indique l'absence de données identifiées dans le cadre de la présente étude.

Nom du composé	Données
1,4-dioxane	Additif pour lequel la fraction dans le mélange de TCA stabilisé est la plus importante. Composé très mobile en nappe, capable de migrer plus rapidement et à plus grande distance que les solvants chlorés avec lesquels il peut être associé (TCA par exemple). Composé non facilement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Classement de cancérogénicité: Probablement cancérogène pour l'homme (USEPA), 2B L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme (CIRC), Carc. 2 (substance dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est supposé) (ECHA). Existence de VTR (ingestion et inhalation, à seuil et sans seuil), de valeurs de gestion à l'étranger (eau, sol air) et d'une valeur OMS dans l'eau de boisson. Considéré comme polluant atmosphérique dangereux par l'US-EPA. Existence de quelques données sur la présence en France dans les eaux de consommation, les eaux souterraines et les eaux de surface. Nombreuses données à l'étranger. Méthodes d'analyse conventionnelles pour les COV non efficaces mais des méthodes d'analyse du 1,4-dioxane existent et sont réalisables en France et à l'étranger (eau, sol, air). Techniques de traitements conventionnels non efficaces (en particulier celles utilisées dans les stations de traitement de l'eau potable) mais d'autres méthodes permettent de traiter le 1,4-dioxane dans l'eau et le sol.
1,3-dioxolane	Propriétés proches de celle du 1,4-dioxane. Composé non facilement biodégradable (tests de screening). Ni VTR, ni valeur de gestion à l'étranger. Analyse réalisable par au moins un laboratoire commercial français (eau, sol, air).
1,2-époxybutane	Produit ou importé en France (2 sociétés déclarées auprès de l'ECHA). Composé facilement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Classement de cancérogénicité: 2B L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme (CIRC), Carc. 2 Cancérogène humain suspecté (ECHA). Existence d'une VTR à seuil par voie inhalation et d'une VTR sans seuil par voie ingestion mais non reconnue par les organismes français. Existence de valeurs de gestion à l'étranger (eau, sol, air). Composé nuisible à la vie aquatique selon le SGH (à court terme). Considéré comme polluant atmosphérique dangereux par l'US-EPA. Analyse non réalisée par les 4 laboratoires commerciaux français consultés. Traitement de l'eau possible par stripping et traitement biologique.

Nom du composé	Données
Nitrométhane	Produit ou importé en France (1 société déclarée auprès de l'ECHA). Composé intrinsèquement biodégradable (tests de screening). Classement de cancérogénicité: 2B L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme (CIRC) Existence de VTR provisoires par voie inhalation (à seuil et sans seuil) et d'une valeur de gestion à l'étranger (eau, sol, air). Persistant selon la classification canadienne et nuisible à la vie aquatique (à court et long terme) selon le SGH. Analyse réalisable par au moins un laboratoire commercial français (eau, sol, air). Traitement biologique possible de l'eau.
Nitroéthane	Composé intrinsèquement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Ni VTR, ni valeur de gestion à l'étranger. Analyse réalisable par au moins un laboratoire commercial français (eau, sol, air). Traitement biologique possible de l'eau.
Acétonitrile	Produit ou importé en France (5 sociétés déclarées auprès de l'ECHA). Composé facilement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Existence d'une VTR à seuil par voie inhalation. Existence de valeurs de gestion à l'étranger (eau, sol, air). Considéré comme polluant atmosphérique dangereux par l'US-EPA. Existence de quelques données sur la présence en France dans les eaux souterraines. Analyse réalisable par plusieurs laboratoires commerciaux français (eau, sol, air). Traitement biologique possible de l'eau et du sol.
Tert-butyl alcohol (TBA)	Produit ou importé en France (1 société déclarée auprès de l'ECHA). Composé intrinsèquement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Existence de VTR à seuil (ingestion et inhalation) et d'une VTR provisoire sans seuil (ingestion). Existence d'une valeur de gestion à l'étranger (eau, sol). Existence de quelques données sur la présence en France dans les eaux souterraines. Analyse réalisable par plusieurs laboratoires commerciaux français (eau, sol, air). Traitement possible par des techniques conventionnelles adaptées aux composés organiques volatils.

Nom du composé	Données
Tert-amyl alcohol (TAA)	Composé intrinsèquement biodégradable (tests de screening). Persistant selon la classification canadienne. Existence d'une VTR provisoire à seuil par voie inhalation. Existence d'une valeur de gestion à l'étranger (eau, sol, air). Traitement possible par des techniques conventionnelles adaptées aux composés organiques volatils. Analyse réalisable par au moins un laboratoire commercial français (eau, sol, air). Traitement possible par des techniques conventionnelles adaptées aux composés organiques volatils.
2-methyl-3-butyn-2-ol	Composé non biodégradable (tests de screening). Ni VTR, ni valeur de gestion à l'étranger. Analyse non réalisée par les 4 laboratoires commerciaux français consultés. Absence de données identifiées sur un traitement possible.
3-methyl-1-butyn-1-ol	Ne fait pas partie des substances référencées dans le protocole REACH et ne possède pas de fiche dans le portail sur les substances chimiques de l'INERIS. Très peu de données ont donc été identifiées pour cette substance. Ni VTR, ni valeur de gestion à l'étranger. Analyse réalisable par au moins un laboratoire commercial français (eau, sol, air).
Isopropyl nitrate	Ne possède pas de fiche dans le portail sur les substances chimiques de l'INERIS. Composé non facilement biodégradable (tests de screening). Ni VTR, ni valeur de gestion à l'étranger. Analyse non réalisée par les 4 laboratoires commerciaux français consultés. Absence de données identifiées sur un traitement possible.

SGH: Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

USEPA: Agence de protection de l'environnement américaine

CIRC: Centre international de recherche sur le cancer

ECHA: European Chemicals Agency

Tableau 23 : Synthèse des données relatives aux 11 additifs sélectionnés.

De manière générale, les utilisations de ces substances sont très nombreuses et concernent des domaines d'application très divers. Depuis la diminution très importante d'utilisation du TCA²⁰, l'utilisation des composés sélectionnés en tant qu'additif du TCA est devenue une utilisation parmi de nombreuses autres. Toutefois, cela n'exclut pas l'existence de pollutions anciennes, de pollutions au droit de site produisant ou utilisant toujours du TCA ou de pollutions associées à ces autres utilisations.

Les données disponibles pour le 1,4-dioxane sont, de loin, les plus nombreuses. Le 1,4-dioxane est considéré aux États-Unis comme un contaminant émergent depuis plusieurs années et différents pays ont été amenés à définir des valeurs guides ou de gestion dans l'environnement. Pour les autres substances, même si l'exhaustivité des recherches effectuées ne peut être garantie, les données recueillies dans la littérature sont beaucoup moins nombreuses. Les conclusions obtenues restent donc à prendre avec précaution.

Sur la base de la revue bibliographique effectuée, les données sur les substances peuvent être considérées comme insuffisantes, attestant ainsi du manque de connaissances sur :

- la présence de ces composés dans le TCA additivé : La présente étude s'est intéressée à une liste initiale, nécessairement restreinte, de 11 additifs du TCA. La sélection des substances a été opérée en ne retenant en particulier que celles dont le nom est mentionné dans des brevets américains et celles dont l'utilisation est avérée en Europe. Des données plus précises en France n'ont pas été identifiées ;
- leur comportement dans l'environnement : Les données relatives au 1,4-dioxane permettent d'avoir une idée relativement précise de son comportement dans l'environnement. Pour les autres substances, les éléments sont trop peu nombreux pour avoir une vision représentative ;
- leur toxicité : L'absence de valeur toxicologique de référence (VTR), pour l'ingestion et l'inhalation, concerne cinq substances (1,3-dioxolane, nitroéthane, 2-méthyl-3-butyn-2-ol, 3-méthyl-1-butyn-1-ol et isopropyl nitrate) ;
- leur présence dans les milieux : Quelques données sont disponibles quant à la présence dans l'environnement en France du 1,4-dioxane, de l'acétonitrile et du tert-butyl-alcool (TBA). Les autres substances ne disposent pas de données de suivi ;
- leur gestion dans le domaine des sites et sols pollués : Les données concernant l'échantillonnage, l'analyse et le traitement du 1,4-dioxane, du tert-butyl-alcool et du tert-amyl-alcool sont relativement fournies. Pour les autres substances, les éléments sont très peu nombreux voire inexistantes. En particulier, aucun des laboratoires commerciaux français consultés ne propose l'analyse du 1,2-époxybutane, du 2-méthyl-3-butyn-2-ol et de l'isopropyl nitrate.

²⁰ Le TCA fait partie de la liste des composés causant des dommages à l'ozone stratosphérique. À ce titre et compte tenu des décisions internationales prises pour protéger la couche d'ozone (Protocole international de Montréal), la production et l'importation du TCA dans l'Union Européenne ne sont plus autorisées depuis le 1^{er} janvier 1996. Toutefois, malgré cela, la production du TCA peut être admise à hauteur de 15 % de la production de 1989 afin de répondre aux besoins intérieurs fondamentaux des pays signataires.

Enfin, il est à noter que l'ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) a constitué un groupe de travail, en janvier 2019, spécifique à l'étude du 1,4-dioxane. En effet, aux États-Unis, plusieurs états ont été concernés par des cas de pollution des eaux souterraines et des sources d'eau potable par le 1,4-dioxane. Étant donné qu'il n'existe actuellement aucune réglementation fédérale pour le 1,4-dioxane, il est considéré comme un contaminant préoccupant. Pour faire face à la contamination, certains états ont élaboré des normes sanitaires ou des directives réglementaires pour l'eau potable et/ou les eaux souterraines. Toutefois, de nombreux états ne disposent pas des orientations nécessaires pour mettre en œuvre des normes ou des lignes directrices et ont exprimé le besoin de contribuer à l'évaluation, à la détection, au suivi et à la réhabilitation des sites contaminés par le 1,4-dioxane. Afin de répondre à ces besoins, l'ITRC a donc constitué un groupe de travail dont l'objectif est de combler le manque de connaissances sur le 1,4-dioxane en produisant des fiches d'information, un document d'orientation technico-réglementaire et des programmes de formation qui passent en revue les connaissances techniques et les obstacles réglementaires liés au 1,4-dioxane. La restitution des travaux est prévue en décembre 2020.

8. Bibliographie

Alonso, J.C., (2001). Personal Communication, providing details of Oral Presentation given to the 16th Annual International Conference on Contaminated Soils, Sediments, and Water, Amherst, MA, October 18, 2000: J.C. Alonso, J.C. Johnson, and P. J. Linton, 2000. 1,4-dioxane – History, Regulatory Issues, and the Potential Remedial Impacts.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2004). Draft: Toxicological profile for 1,1,1-trichloroethane, 337 p

Commission européenne (2002). European Union Risk Assessment Report. CAS No: 123-91-1 EINECS No: 204-661-8 Risk Assessment. 2nd Priority List. Volume: 21. In European Commission Joint Research Centre. ESIS (European chemical substances Information System),
[En Ligne]. http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/dioxanereport038.pdf .

Cornell University, 2001a. MSDS:
<http://msds.pdc.cornell.edu/msds/siri/msds/h/q102/q355.html>

Cornell University, 2001b: MSDS:
<http://msds.pdc.cornell.edu/msds/siri/msds/h/q110/q351.html>

Cornell University, 2001c: MSDS:
<http://msds.pdc.cornell.edu/msds/siri/msds/h/q167/q230.html>

Cornell University, 2001d: MSDS:
<http://msds.pdc.cornell.edu/msds/siri/msds/h/q147/q389.html>

Doherty, R., (2000). A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2: Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. Journal of Environmental Forensics.1, 83–93.

ECHA (European Chemicals Agency), (2019). Committee for Risk Assessment (RAC) Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of 1,4-dioxane. EC Number: 204-661-8. CAS Number: 123-91-1. CLH-O-0000001412-86-264/F. Adopted 15 March 2019.

Euro Chlor, (1999). Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM Region –North Sea: 1,1,1-trichloroethane, 35 p.

Gérin, M. et Bégin, D. (1995). Substitution des solvants de milieu de travail - Élaboration d'un outil pour l'intervention. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST).

Greene Stanley A., (2003). International Resources Guide to Hazardous Chemicals. Noyes Publication.

Halogenated Solvents Industry Alliance (HSIA), (1994), White paper on methyl chloroform (1,1,1-trichloroethane).http://www.hsia.org/white_papers/paper.html.

Houde H., (2012). La problématique du 1,4-dioxane associé aux solvants chlorés dans le traitement de l'eau souterraine. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. Centre universitaire de formation en environnement. Université de Sherbrooke.

ICPS (1993). INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 154. ACETONITRILE
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc154.htm#SectionNumber:10.2>

INERIS, (2018). Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 31 décembre 2017. Rapport DRC-17-164559-10404A.

INERIS, (2006). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : 1,1,1-trichloroéthane, INERIS –DRC-01-DR029,21p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. Acétonitrile Fiche toxicologique n°104. Edition : Novembre 2017. www.inrs.fr/fichetox

INRS (Institut National de la Recherche Scientifique). 2016. Revue de littérature sur le 1,4-dioxane. Rapport préparé pour le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Canada. Rapport de recherche n°R1673.

Jackson, R.E. and Dwarakanath, V. (1999). Chlorinated Degreasing Solvents: Physical-Chemical Properties Affecting Aquifer Contamination and Remediation. Ground Water Monitoring and Remediation (GWMR), Fall 1999, p. 102-110.

Joshi, S. B., B. A. Donahue, A. R. Tarrer, et al. (1989). Methods for Monitoring Solvent Condition and Maximizing its Utilization – STP 1043. ASTM, Philadelphia, PA. 1989. p 80-103, 17 fig, 6 tab, 1989.

JOUE (Journal officiel de l'Union européenne), (2005). Décision de la Commission du 20 juillet 2005. JOUE, L204, 12-20.

Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP) (2015). Standards and guidelines for contaminants in Massachusetts drinking waters, [En ligne]. <http://www.mass.gov/eea/docs/dep/water/dwstand.pdf>.

Mohr T., Stickney J., DiGuseppi W., (2010). Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers. CRC Press. ISBN-10 : 1566706629.

Mohr, (2004). Présentation, « 1,4-dioxane (and other Solvent Stabilizer Compounds Compounds): a ROD Re-Opener? », United States Environmental Protection Agency, Technical Support Project Meeting Sacramento, California October 18th – 21st, 2004.

Mohr T., (2001). Solvent stabilizers. White paper. Prepublication copy.

Morrison, R.D., Murphy, B.L., (2015). Source Identification and Age Dating of Chlorinated Solvents. In: Murphy, B.L., Morrison, R.D. (Eds.), Introduction to Environmental Forensics, pp. 311–345. ISBN: 9780124046962 Morrison R. D, 1999. Environmental Forensics. CRC Press.

OFEV (éd.) (2019) : État et évolution des eaux souterraines en Suisse. Résultats de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA, état 2016. Office fédéral de l'environnement, Berne. État de l'environnement no 1901 : 144 p.

OMS, (2017). Directives de qualité pour l'eau de boisson : 4e éd. intégrant le premier additif [Guidelines for drinking-water quality: 4th ed. incorporating first addendum]. ISBN 978-92-4-254995-9.

OMS, (1990). 1,1,1-Trichloroethane. International Program on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 136. Geneva: Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labor Organization, and the World Health Organization. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc136.htm>.

OPBD. Ordonnance du 16 décembre 2016 du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (RS 817.022.11).

OVAM, (2017). Toeslagstoffen van gechloreerde solventen - 1,4-dioxaan in Vlaanderen.

Pall Corporation. (2004). *Final Feasibility Study & Proposed Interim Response Plan for the Unit E Plume, June 1, 2004*. Pall Corporation.
http://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rrd-GS-GelmanSciencesFSTextCh1-2_287073_7.pdf.

Payne, FC et al. (2008) Remediation Hydraulics, CRC Press Taylor and Francis Group, (ISBN 978-1-42000-684-1), 432 p.

Quinnan, J. et Curry, P.J. (2016) High-resolution 1,4-dioxane source area characterization, Proceedings of the 2016 Emerging Contaminants Summit, [En ligne]. <http://www.contaminantssummit.com/210>.

Suthersan, S. et al. (2010) Aquifer Tuning for Optimum Performance of In Situ Remedies. Groundwater Monitoring & Remediation, vol. 30, p. 39-44.

United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2009). Emerging Contaminant – 1,4-Dioxane. In United States Environmental Protection Agency (US EPA). *US Environmental Protection Agency*.

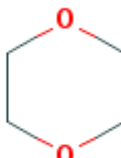
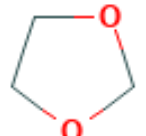
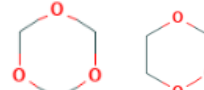
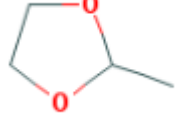
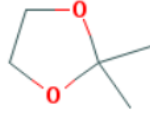
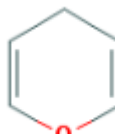
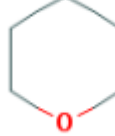
United States Environmental Protection Agency (US EPA), (1994), Locating and estimating air emissions from methyl chloroform. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA/454/R-93/045.

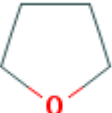
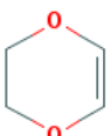
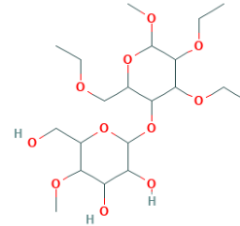
Weissermel K, Arpe, H-J, (1997). Industrial Organic Chemistry. VCH, Third Edition.

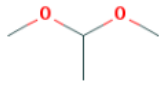
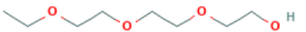
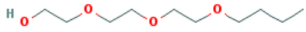
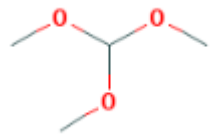
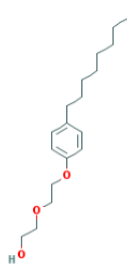
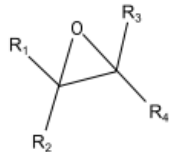
Annexe 1

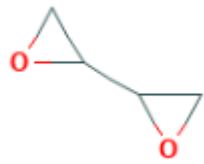
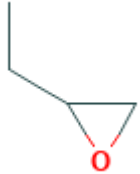
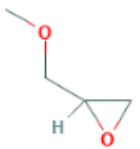
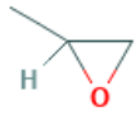
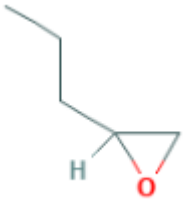
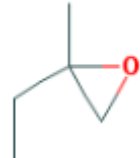
Sélection des additifs

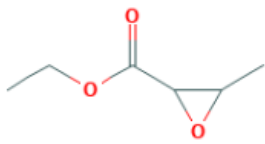
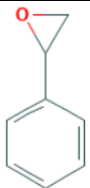
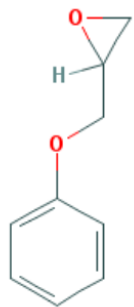
Identification des additifs du 1,1,1-trichloroéthane (ou méthylchloroforme)

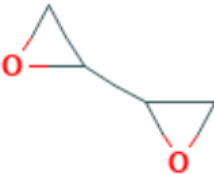
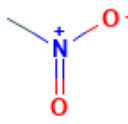
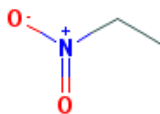
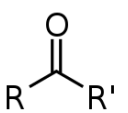
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Ethers cycliques									
1,4-Dioxane	DX ; 1,4-diethylene-dioxide ; diethylene oxyde ; p-dioxane ; tetrahydro-1,4-dioxane ; dioxyethylene-ether ; glycolethylène ether.	123-91-1	 C ₄ H ₈ O ₂	Avérée aux USA entre 1970 et 2000 Avérée en Europe entre 1980 et 1990	26	Goodner et al., 1977 Archer, 1984 (2,0-3,5% aux USA, 3,5% en Europe et au Japon) Gregersen and Hansen, 1986 Meike, 1993 (16,3%) Dowclene EC, 2006 (1,9%)			Occidental Chemical Corporation, 1989 (2-2,7% vol.) Ashland Chemical Compagny, 1995 (3% vol.) Unocal, 1989 (0-4% vol.)
1,3-Dioxolane	Glycolformal ; 1,3-dioxole ; dioxolane ; glycol methylene ether ; dihydroethylene ; glycol formal ; formal glycol.	646-06-0	 C ₃ H ₆ O ₂	Avérée aux USA de 1970 à 2000	15, dont 1 précise: (2-4%)	Archer et al., 1977 IARC, 1979 Archer, 1984 (1,0% aux USA)			Great Western Chemical Compagny, 1990 (2% vol.) Ashland Chemical Compagny, 1996 (1-5% vol.)
1,3,5-Trioxane 1,2,4-Trioxane	Trioxymethylene; Metaformaldehyde; Triformol	110-88-3 7049-17-4	 C ₃ H ₆ O ₃		1				
2-Methyl-1,3-dioxolane	2-methylene-1,3-dioxolane; 1,3-Dioxolane, 2-methyl-; 2-Methyldioxole; 2-Methyldioxolane; Methyldioxolane	497-26-7	 C ₄ H ₈ O ₂		1				
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane	Acetone ethylene acetal.	2916-31-6	 C ₅ H ₁₀ O ₂		2				
Pyran	4H-Pyran; 1,4-dihydropyran	289-65-6	 C ₅ H ₆ O		1				
Tetrahydropyran	Tetrahydro-2H-pyran; Oxane; Oxacyclohexane; Pentamethylene oxide	142-68-7	 C ₅ H ₁₀ O		1				

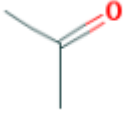
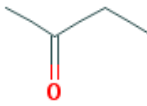
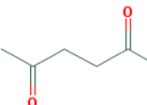
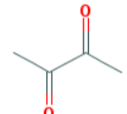
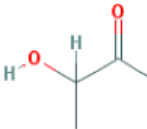
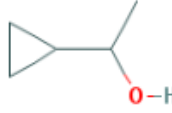
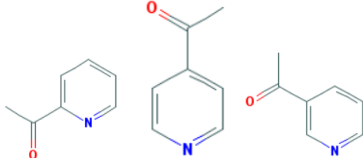
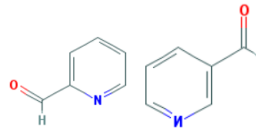
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Autres composés du 1,3-dioxolane					1 (2-alkyldiene-1,3-dioxolane)				
1,3,5-Trioxane	S-Trioxane ; Trioxymethylene ; Metaformaldehyde ; Triformol.	110-88-3	 C ₃ H ₆ O ₃	Avérée aux USA de 1970 à 1980	1	Archer et al., 1977			
Tetrahydrofurane	THF ; 1,4-epoxybutane furanidine ; cyclotetra- methylene oxide ; hydrofuran ; oxacyclopenta- ne ; oxolane.	109-99-9	 C ₄ H ₈ O [(CH ₂) ₄ O]	Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.					
Dioxene	1,4-Dioxene ; 2,3-dihydro- 1,4-Dioxin ; 2,3-Dihydro- 1,4-dioxine ; 2,3-dihydro- P-Dioxin	543-75-9	 C ₄ H ₆ O ₂		1				
Ether aliphatique					1 (non précisé)				
Ether aromatique					1 (non précisé)				
Ethyl cellulose		/	 C ₆ H ₇ O ₂ (OR ₁)(OR ₂)		1				
Ethers non cycliques									
Dialkoxyalkane			 R-O-R'-O-R''		1				
2,2-Dimethyloxypropane	2,2-Dimethoxypropane ; Acetone dimethyl acetal; Propane, 2,2-dimethoxy-; Acetone dimethyl ketal; Acetone, dimethyl acetal	77-76-9	 C ₅ H ₁₂ O ₂		1				
Alkyoxy					1				
1,2-Dimethoxyethane 1,1-dimethoxyethane	; Monoglyme; Glyme; Ethylene glycol dimethyl ether; Dimethyl acetal; Acetaldehyde dimethyl acetal; Dimethylacetal;	110-71-4 534-15-6			1				

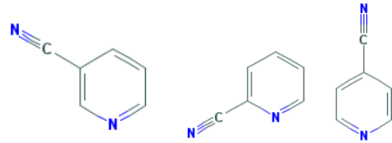
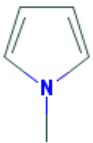
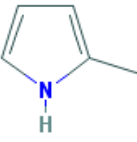
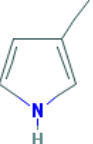
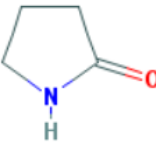
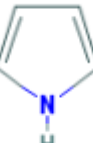
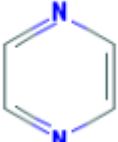
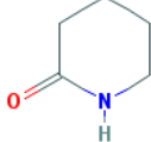
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
			 C4H10O2						
Ether					2 dont 1 précisant cyclique				
Triethylene Glycol	Triglycol; 2,2'-(Ethane-1,2-diylbis(oxy))diethanol; Trigen; Triethylenglykol	112-27-6	 C6H14O4; HOCH2(CH2CH2O)2CH2OH		1				
Triethylene glycol monoethyl ether	Ethyltriglycol; Ethoxytriglycol.	112-50-5	 C8H18O4; CH3CH2(OCH2CH2)3OH		1				
Triethylene glycol monobutyl ether	Butoxytriglycol; Butoxytriethylene glycol	143-22-6	 C4H9(OCH2CH2)3OH; C10H22O4		1				
Diethylene glycol monobutyl ether	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol; Butyldiglycol; Butyl carbitol; Diethylene glycol butyl ether	112-34-5	 C8H18O3 CH3(CH2)3OCH2CH2OCH2CH2OH		1				
Methyl Orthoformate	Trimethoxymethane; Orthoformic acid, trimethyl ester	149-73-5	 C4H10O3		1				
Nonylphenoxy polyethoxy ethanol		26207-38-5	 Mais avec plusieurs groupements e		1				
Epoxydes ou Oxiranes									
Epoxydes	Epoxy ; oxirane ; ethoxyline ; alkylene oxides.	/		Avérée aux USA de 1970 à 1980	7 Mentionnant selon les cas : vicinal monoepoxide with 4-6 atoms, hexylene oxide, amylene oxide, isoamylene epoxides, Epoxydes saturé	Gregersen and Hansen, 1986			

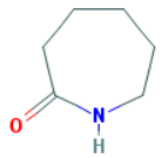
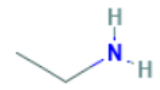
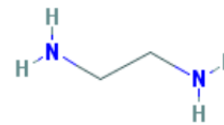
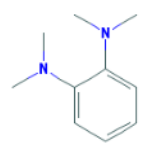
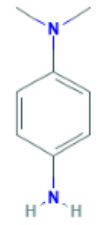
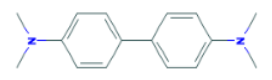
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Aromatic poly oxides					1 (plus d'un groupement epoxy par molécule)				
Butadiene dioxide	Diepoxybutane; 2,2'-Bioxirane; 1,3-Butadiene diepoxide; Butadiene diepoxide; Dioxybutadiene.	1464-53-5	 C4H6O2		1				
1,2-Butylene oxide	1,2-epoxybutane ; EBU ; propyl oxirane ; epoxybutane ; 2-ethyloxirane ; butene oxide.	106-88-7	 C4H8O	Avérée aux USA de 1970 à 2000 Avérée en Europe de 1980 à 1990	25, dont 1 précise: (0,25-0,5%)	Archer et al., 1977 (n=4) IARC, 1979 Dow Chemical Compagny, 1980 Archer, 1984 (0,5-0,8% aux USA, 0,6-1,0% en Europe, 0,1-0,6% au Japon) Quast et al., 1988 Meike, 1993 (3,5%) Michigan ORR, 2000		Dow Chemical Compagny, 1990 (0,47% vol.) Occidental Chemical Corporation, 1989 (0,3-0,6% vol.)	
Methyl glycidyl ether	Glycidyl methyl ether; 2-(Methoxymethyl)oxirane; Methyl glycidyl ether;; 1,2-epoxy-3-methoxypropane; Oxirane, (methoxymethyl)-	930-37-0	 C4H8O2		2				
Propylene oxide	2-Methyloxirane; 1,2-Epoxypropane; Methyloxirane; Epoxypropane	75-56-9	 C3H6O		5				
Pentene oxide	1,2-Epoxy-pentane; propyloxirane ; 1-Pentene oxide; Oxirane, propyl-; Propylethylene oxide	1003-14-1	 C5H10O		1				
2-methyl-2,3-epoxypropane	/	/	 C5H10O		1				

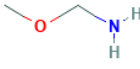
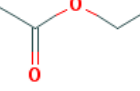
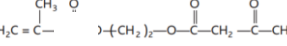
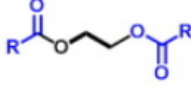
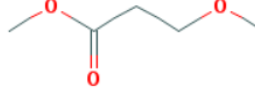
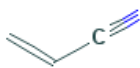
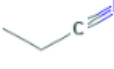
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Ethyl-2,3-epoxybutyrate	2,3-Epoxybutyric acid, ethyl ester; Ethyl 3-methyloxirane-2-carboxylate	19780-35-9	 C6H10O3		1				
ethyl-3,4-epoxy-3-methylvalerate					1				
Ethyl beta-methyl-betaphenylglycidate					1				
Cyclohexene oxide	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane; 1,2-epoxycyclohexane; Cyclohexene epoxide; Cyclohexylene oxide	286-20-4	 C6H10O		1				
Cis-2,3-pentene oxide					1				
Epoxy cyclopentene					1				
2-methyl-2,3-epoxybutane					3				
2,3-dimethyl-2,3-epoxybutane									
Styrene oxide	2-Phenyloxirane ; Phenyloxirane ; 1,2-Epoxyethylbenzene ; Phenylethylene oxide ; Epoxystyrene	96-09-3	 C8H8O [C6H5CHCH2O]		3				
Phenylglycidyl ether	Glycidyl phenyl ether; 2-(Phenoxymethyl)oxirane; Oxirane, (phenoxymethyl)-	122-60-1	 C9H10O2		1				
Epichlorohydrin	Chloromethyloxirane ; glycidyl chloride ; chloropropylene oxide ; glycerol ; 1,2-epoxy-3-chloropropane ; 3-chloro-1,2-epoxypropane ; gamma-chloropropylene oxide ; 1-chloro-2,3-epoxypropane ; 2,3-epoxypropyl chloride.	106-89-8	 C3H5ClO	Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.	12				

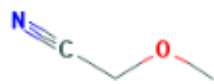
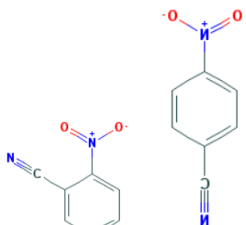
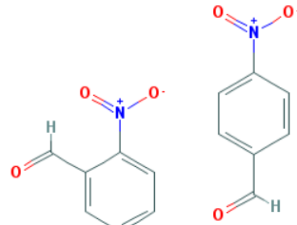
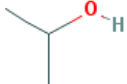
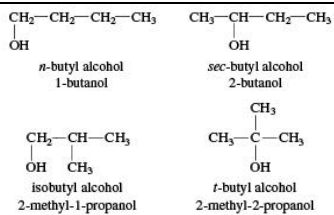
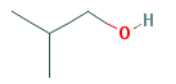
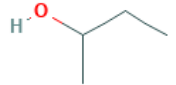
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Chloroepoxybutane	Famille : 2-chloro-3,4-epoxybutane 1-chloro-1,3-epoxybutane				1				
Butadiene diepoxide	Diepoxybutane; 2,2'-Bioxirane; 1,3-Butadiene diepoxide; Dioxybutadiene	1464-53-5	 C4H6O2		1				
Butane oxide					3				
Cyclohexane oxyde					1				
Alpha-pinene oxide					1				
Styrene oxide					3				
Dialkyl ether			Famille		1				
Nitroalcanes									
Nitromethane	NMT ; nitrocarbol ; nitromethan ; nitrofuel ; nitroparaffin.	75-52-5	 CH3NO2	Avérée aux USA de 1970 à 2000 Avérée en Europe de 1980 à 1990	31 dont 1 précise: (0,25-2%)	Archer et al., 1977 (n=5) Goodner et al., 1977 IARC, 1979 Dow Chemical Compagny, 1980 Archer, 1984 (0,4-0,7% aux USA, 0,4-1,0% en Europe, 0,1-0,7% au Japon) Quast et al., 1988		Dow Chemical Compagny, 1990 (0,34% vol.) Occidental Chemical Corporation, 1989 (0,2-0,5% vol.)	
Nitroethane	/	79-24-3	 C2H5NO2 [CH3CH2NO2]	Avérée aux USA de 1970 à 1990	9	Dow Chemical Compagny, 1980 Quast et al., 1988			
Nitroalcanes (autres)	Famille				12 dont 4 précisent nitropropane, 3 Nitroalcanes de C1 à C3, 1 Nitroalcanes de C1 à C4, 1 (nitropropane)				
Cétones									
Monoketone	Ketone ; alkanone.	/		Avérée aux USA entre 1970 et 1980	2 US Patent N°3,265,747, 1966 (acetone, dialkyl cetone, acetyl acetone, cyclohexanone, acetophenone, mesityl oxide, phorone) US Patent N°3,532,761, 1970 (acetone, diethyl ketone, ethyl isopropyl ketone) 1 (isopropyl ketone, diethyl ketone)				

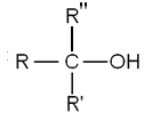
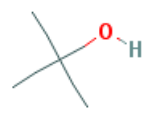
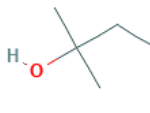
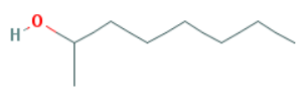
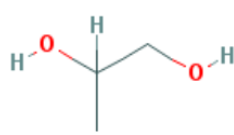
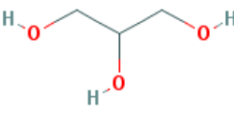
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Acetone	Acetone; 2-propanone; Propanone; Dimethyl ketone; Methyl ketone	67-64-1	 <chem>C3H6O</chem> <chem>[CH3-CO-CH3]</chem>		1				
Methyl Ethyl Ketone	MEK ; 2-Butanone ; Butan-2-one.	78-93-3	 <chem>C4H8O</chem> <chem>[CH3COCH2CH3]</chem>	Avérée aux USA entre 1970 et 1980	5	Archer et al., 1977			
2,5-hexanedione	Acetylacetone ; Hexane-2,5-dione;; 1,2-Diacetylthane; Acetyl acetone	110-13-4	 <chem>C6H10O2</chem> <chem>CH3CO(CH2)2COCH3</chem>		1				
2,3-butanedione	Diacetyl ; biacetyl ; Butane-2,3-dione ; dimethylglyoxal	431-03-8			1				
Acetyl methyl carbinol	Acetoin; 3-hydroxy-2-butanone; 3-hydroxybutan-2-one; Dimethylketol; 3-Hydroxybutan-2-one	513-86-0	 <chem>C4H8O2</chem>		1				
Cyclopropyl methyl carbinol	1-Cyclopropylethanol; Cyclopropylmethylcarbinol ; Cyclopropyl methyl carbinol; Methylcyclopropylcarbinol ; 1-cyclopropylethan-1-ol	765-42-4	 <chem>C5H10O</chem>		1				
Acetylpyridine (2- ; 3- ; 4-)	1-(pyridin-2-yl)ethanone ; 2-Pyridyl methyl ketone ; 1-(pyridin-3-yl)ethanone ; 1-(3-Pyridinyl)ethanone ; Methyl 3-pyridyl ketone ; Methyl 4-pyridyl ketone; 1-pyridin-4-ylethanone; methyl 4-pyridyl ketone	1122-62-9 350-03-8 1122-54-9	 <chem>C7H7NO</chem>		1				
Pyridinecarboxaldehyde (2- ; 3-)	Picolinaldehyde ; Pyridine-2-carbaldehyde ; 2-Formylpyridine ; Nicotinaldehyde; Pyridine-3-carbaldehyde; 3-Pyridinaldehyde;	1121-60-4 500-22-1	 <chem>C6H5NO</chem>		1				

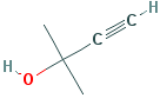
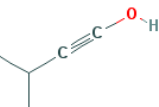
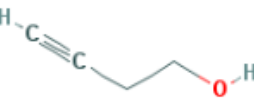
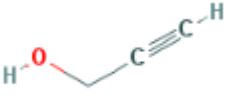
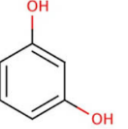
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Cyanopyridines (2- ; 3- ; 4-)	Nicotinonitrile ; Pyridinecarbonitrile	100-54-9 100-70-9 100-48-1	 C ₆ H ₄ N ₂		1				
n-methyl pyrrole	1-methyl pyrrole.	96-54-8	 C ₅ H ₇ N	Avérée aux USA entre 2000 et 2012	2	IARC, 1979		Smallwood, 1993	
	2-methyl pyrrole.	636-41-9	 C ₅ H ₇ N	Avérée aux USA de 2000 à 2012					
	3-methyl pyrrole.	616-43-3	 C ₅ H ₇ N	Avérée aux USA de 2000 à 2012					
Butyrolactam	2-Pyrrolidinone ; Pyrrolidin-2-one ; Pyrrolidone.	616-45-5	 C ₄ H ₇ NO		1				
Pyrrole	1H-Pyrrole; Divinylenimine; Azole; Imidole	109-97-7	 C ₄ H ₅ N		1				
Pyrazine	1,4-Diazine; P-Diazine; Paradiazine	290-37-9	 C ₄ H ₄ N ₂		1				
Valerolactam	2-Piperidone ; Piperidin-2-one ; 2-Piperidinone ; Delta-Valerolactim	675-20-7	 C ₅ H ₉ NO		1				

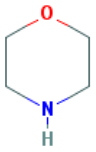
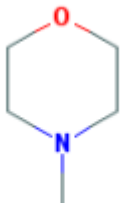
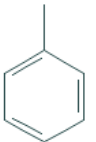
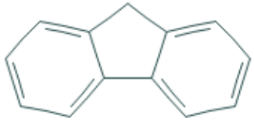
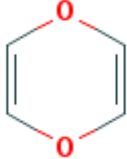
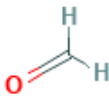
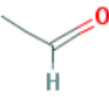
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Caprolactam	Azepan-2-one ; Epsilon-caprolactam ; 6-Caprolactam; 2-Oxohexamethylenimine ; Aminocaproic lactam.	105-60-2			1				
Ethylamine	Ethanamine ; Monoethylamine ; Aminoethane;	75-04-7	 C ₂ H ₅ NH ₂		1				
Ethylenediamine	Ethane-1,2-diamine; 1,2-Ethanediamine; 1,2-Diaminoethane; Ethylene diamine	107-15-3	 H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ ; C ₂ H ₈ N ₂		2				
N,N,N',N'-Tetramethylo-phenylenediamine	o-Phenylenebis(dimethylamine); N1,N1,N2,N2-Tetramethylbenzene-1,2-diamine; 1,2-Bis(dimethylamino)benzene	704-01-8	 C ₁₀ H ₁₆ N ₂		1				
N,N-dimethyl-p-phenylenediamine	N,N-Dimethyl-1,4-benzenediamine; Dimethyl-P-phenylenediamine; N,N-Dimethyl-1,4-phenylenediamine; N1,N1-Dimethylbenzene-1,4-diamine; P-Aminodimethylaniline; DMPD	99-98-9	 C ₈ H ₁₂ N ₂		1				
N,N,N',N'-tetramethylbenzidine	3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine; 4,4'-Bis(N,N-dimethylamino)biphenyl; N,N,N',N'-Tetramethyl-p,p'-benzidine.	366-29-0	 C ₁₆ H ₂₀ N ₂		1				
Butylamine					2				
Isobutylamine					1				
Triethylamine					3				
Dimethylaniline					1				
Amines (autres)					6 dont 3 précisant: (diisopropylamine) 1 précisant dialkylamine 1 précisant primaires ou secondaires 1 (primaire, secondaire ou tertiaire)				

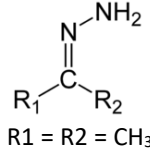
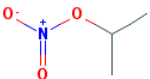
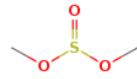
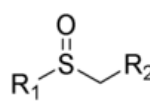
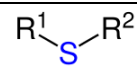
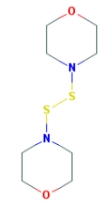
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
n-methoxy methanamine	1-Methoxymethanamine; Methoxymethanamine; N-methoxy methylamine.	57830-25-8	 C ₂ H ₇ NO	Avérée aux USA de 1980 à 1990					
Esters									
Ethyl acetate	Ethyl ethanoate ; acetoxyethane ; Acetic acid ethyl ester ; Acetic ether.	141-78-6	 C ₄ H ₈ O ₂ [CH ₃ COOC ₂ H ₅]	Avérée aux USA de 1970 à 1980	4				
Isopropyl acetate					1				
2-acetoacetoxyalkylmethacrylate		/	 Famille		1				
Glycol diesters	/	/		Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Methyl-beta-methoxypropionate	Methyl 3-methoxypropionate ; Methyl 3-methoxypropanoate;3-Methoxypropionic acid methyl ester ; Propanoic acid, 3-methoxy-, methyl ester.	3852-09-3	 C ₅ H ₁₀ O ₃		1				
Ester non précisé					1				
Nitriles									
Nitriles	/	/	R-C≡N Comporte le groupement nitrile (≡N).	Avérée aux USA de 1970 à 1980	2				
Acrylonitrile	2-Propenenitrile ; Vinyl cyanide ; cyanoéthène.	107-13-1	 C ₃ H ₃ N [CH ₂ =CH-CN]	Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.	4				
Acetonitrile	Ethanenitrile ; Methyl cyanide ; Cyanomethane.	75-05-8	 C ₂ H ₃ N [CH ₃ CN]	Avérée aux USA de 1970 à 1990 Avérée en Europe de 1980 à 1990	8	Archer et al., 1977 (n=2) Goodner et al., 1977 Archer, 1984 (3% en Europe)			
Propionitrile	Propanenitrile; Ethyl cyanide; Propiononitrile; Cyanoethane	107-12-0	 C ₃ H ₅ N [CH ₃ CH ₂ CN]		2				
Autres composé avec groupement cyano					1 (alkylcyanides C1 à C4) 1 (acrylonitrile)				

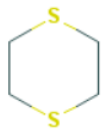
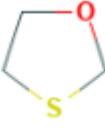
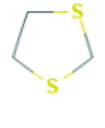
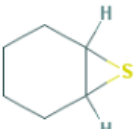
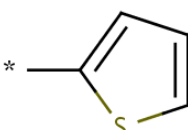
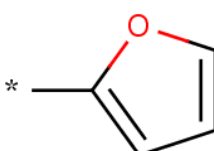
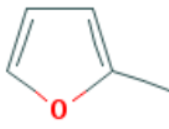
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Methoxyacetonitrile	2-methoxyacetonitrile.	1738-36-9	 C3H5NO		3				
Nitrobenzonitrile (o et p)	2-Nitrobenzonitrile ; o-cyanonitro benzene ; 4-Nitrobenzonitrile ; P-cyanonitrobenzene	612-24-8 619-72-7	 C7H4N2O2		1				
Nitrobenzaldéhyde (m et o)	2-nitrobenzaldehyde ; 4-nitrobenzaldehyde.	552-89-6 555-16-8	 C7H5NO3		1				
Alcools									
Isopropyl alcohol	Isopropanol ; 2-Propanol ; Propan-2-ol.	67-63-0	 C3H8O [(CH3)2CHOH]	Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.	6				
Methanol					2				
Ethanol					1				
Propanol					2				
Butyl alcohols	/	/	 C4H9OH	Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.	1				
Isobutyl alcohol	2-Methyl-1-propanol ; Isobutanol ; 2-Methylpropan-1-ol.	78-83-1	 C4H10O [(CH3)2CHCH2OH]	Avérée aux USA de 1970 à 1980	1	Archer et al., 1977			
Sec-butyl alcohol	2-Butanol ; Sec-Butanol ; Butan-2-ol; 2-Hydroxybutane.	78-92-2	 C4H10O [CH3CHOHCH2CH3]	Avérée aux USA de 1980 à 2000	5	IARC, 1979 Archer, 1984 (1,0-2,0% aux USA) Michigan ORR, 2000			

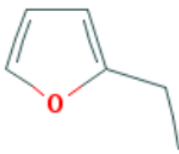
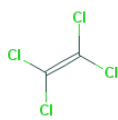
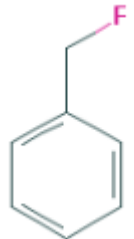
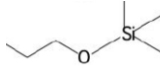
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Tertiary alcohols	/	/	 Groupement hydroxyle porté par un carbone tertiaire (i.e. lié à 3 atomes de carbone).	Avérée aux USA de 1970 à 1980		Gregersen and Hansen, 1986			
Tert-butyl alcohol	Tert-Butanol ; 2-Methyl-2-propanol ; 2-Methylpropan-2-ol.	75-65-0	 C₄H₁₀O [(CH₃)₃COH]	Avérée aux USA de 1970 à 2000 Avérée en Europe de 1980 à 1990	12	Archer et al., 1977 Archer, 1984 (2,0-6,5% en Europe) Dow Chemical Compagny, 1992 (1,5%) Michigan ORR, 2000			
Tert-amyl alcohol	2-methyl-2-butanol ; Amylene hydrate ; 2-Methylbutan-2-ol ; Tert-Pentyl alcohol.	75-85-4	 C₅H₁₂O	Avérée aux USA de 1970 à 1990	8	Archer et al., 1977 Dow Chemical Compagny, 1980 Quast et al., 1988			
2-octanol	octan-2-ol	123-96-6	 C₈H₁₈O [CH₃(CH₂)₅CH(OH)CH₃]		1				
Ethylene glycol	1,2-ethanediol; Ethane-1,2-diol; Glycol; Monoethylene glycol	107-21-1	 C₂H₆O₂ [CH₂OHCH₂OH]		1				
Propylene glycol	1,2-propanediol; Propane-1,2-diol; 1,2-Propylene glycol; 1,2-dihydroxypropane	57-55-6	 C₃H₈O₂		2				
1,2-butanediol					1				
Cyclohexanediol					1				
Alkanols non précisés					1 (C1 à C4)				
Alkylene glycol			Famille		1				
1,2-Decanediol	Decane-1,2-diol; Decylene glycol; 1,2-dihydroxydecane.	1119-86-4;			1				
Octane-1,4,7-triol	1,4,7-trihydroxyoctane				1				
Sorbitol					1				
Mannitol					1				
Glycerine	Glycerol; Glycerin; 1,2,3-Propanetriol; Propane-1,2,3-triol	56-81-5	 C₃H₈O₃		1				

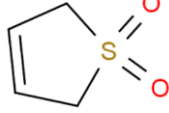
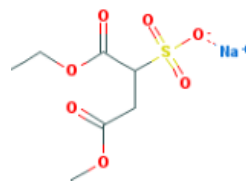
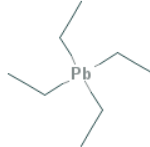
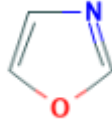
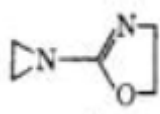
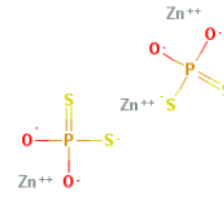
Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Aliphatic monohydric alkanol		/	R-OH R étant un alcane non cyclique (C>=8)		1				
Alcool avec 1 à 8 atomes de C			R-OH R : (1<= C <=8)		1				
Monohydric acetylenic alcohols	Alkyne alcohols.	/	Comporte un groupement alcool et un groupement alkyne (i.e. acétylénique).	Avérée aux USA de 1970 à 1980	3 dont 1 précisant : (aliphatique)				
Alcools butyniques									
2-methyl-3-butyn-2-ol	2-methyl-3-Butyn-2-ol ; 3-Methyl-1-butyn-3-ol ; 3-Methylbutynol.	115-19-5	 C ₅ H ₈ O [(CH ₃) ₂ C(OH)CCH]	Avérée aux USA de 1970 à 1990 Avérée en Europe de 1980 à 1990	8	Dow Chemical Compagny, 1980			Ishibe and Metcalf, 1982
3-methyl-1-butyn-1-ol	3-Methyl butynol ; Methylbutynol ; 3-methylbut-1-yn-1-ol.	37365-71-2	 C ₅ H ₈ O [(CH ₃) ₂ CHCC(OH)]	Avérée aux USA de 1970 à 1990 Avérée en Europe de 1980 à 1990	1 (methylbutynol non précisé)	Archer et al., 1977 Archer, 1984 (2-3% en Europe) Quast et al., 1988			
3-butyn-1-ol	But-3-yn-1-ol; 3-Butynol; 4-Hydroxy-1-butyne	927-74-2	 C ₄ H ₆ O		1				
Propargyl alcohol	Prop-2-yn-1-ol; 2-Propyn-1-ol; Ethynylcarbinol; 1-Propyn-3-ol	107-19-7	 C ₃ H ₄ O [CHCCH ₂ OH]		1				
Resorcinol	Resorcin ; 1,3-Dihydroxybenzene ; Hydroxy-3-phenol ; 1,3-Benzenediol ; 3-Hydroxyphenol ; m-Hydroquinone ; m-Benzenediol	108-46-3	 C ₆ H ₆ O ₂ [C ₆ H ₄ (OH) ₂]				WHO, 1990 (0,0001-1% vol.)		
Phenols	Famille				1 précisant (butylphenol, dibutylphenol, tributylphenol)				

Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Morpholine	1-Oxa-4-azacyclohexane ; Tetrahydro-1,4-oxazine ; Diethylene oximide ; Diethylenimide oxide.	110-91-8	 C_4H_9NO $[(CH_2)_2O(CH_2)_2NH]$	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
N-methyl morpholine	4-Methylmorpholine; Morpholine, 4-methyl-; Methylmorpholine; 1-Methylmorpholine	109-02-4	 $C_5H_{11}NO$		1				
Toluene	Methylbenzene ; Phenylmethane.	108-88-3	 C_7H_8 $[C_6H_5CH_3]$	Avérée aux USA de 1970 à 1980		Archer et al., 1977			
Fluorene	Diphenylenemethane; O-Biphenylenemethane; 2,3-Benzindene	86-73-7	 $C_{13}H_{10}$		1				
Dioxadiene	1,4-dioxine ; 1,4-Dioxin ; P-Dioxin ; 1,4-dioxane.	290-67-5	 $C_4H_4O_2$	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Formaldehyde	Methanal ; Formol ; Methylene oxide ; Paraformaldehyde.	50-00-0	 H_2CO	Avérée aux USA de 1980 à 1990 et de 2000 à 2012	1				Tarrer et al., 1989
Acétaldéhyde	Ethanal, Acetic aldehyde, Ethyl aldehyde	75-07-0	 CH_3CHO		3				
Diméthoxyméthane	Methylal ; Formal ; Formaldehyde dimethyl acetal; Dimethyloxymethane.	109-87-5	 $C_3H_8O_2$ $[CH_2-(OCH_3)_2]$	Avérée aux USA de 1990 à 2000	3	Dow Chemical Compagny, 1992 (1,9%) Michigan ORR, 2000			

Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Dimethoxyéthane					3				
Dimethyl hydrazone	/	/	 R₁ = R₂ = CH₃ C₃H₈N₂ [(CH₃)₂NNH₂]	Avérée aux USA de 1980 à 1990 et de 2000 à 2012	2				Tarrer et al., 1989
Autres hydrazones					1 (Aliphatic aldehyde hydrazine de C1 à C7)				
Isopropyl nitrate	Nitric acid, 1-methylethyl ester ; Propan-2-yl nitrate ; 2-propyl nitrate; Nitric acid, isopropyl ester.	1712-64-7	 C₃H₇NO₃	Avérée aux USA de 1970 à 1990 Avérée en Europe de 1980 à 1990	3	Archer et al., 1977 Archer, 1984 (2% en Europe)			
Methylnitrate					1				
Ethylnitrate					3				
Autres nitrates				3 dont 1 précisant (2-ethoxy ethyl nitrate) et 2 alkyl nitrates					
Dialkyl sulfites	Esters of sulfurous acid; Sulfurous acid, dialkyl ester.	/		Utilisation connue mais pas d'indication de date ni de lieu.					
Dialkyl sulfoxides	/	/	 Comporte un groupement sulfinyl (SO) lié à deux atomes de carbone.	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Dialkyl sulfides	Thioethers.	/		Avérée aux USA de 1970 à 1980	1				
3-hydroxytrimethylene sulfide					1				
Dimethyl disulfide	Dimethyldisulfide; DMDS	624-92-0	 C₂H₆S₂		1				
4,4'-Dithiodimorpholine	Morpholine, 4,4'-dithiobis- ; Sulfasan R; Accel R; Morpholine disulfide	103-34-4	 C₈H₁₆N₂O₂S₂		1				

Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Para-dithiane	1,4-Dithiane ; P-Dithiane ; 1,4-Dithiacyclohexane ; Diethylene disulfide.	505-29-3	 C4H8S2		1				
1,3-Oxathiolane;	1,3-Oxathiole, dihydro-; 1,3-Oxothiolane	2094-97-5	 C3H6OS		1				
1,3-dithiolane	1,3-Dithiacyclopentane;	4829-04-3	 C3H6S2		1				
Thiazolidine	1,3-Thiazolidine; Tetrahydrothiazole; 1-Thia-3-azacyclopentane; Thiazole, tetrahydro-	504-78-9	 C3H7NS		1				
Cyclohexylene sulfide	Cyclohexene sulfide; 1,2-Epithiocyclohexane; 7-Thiabicyclo[4.1.0]heptane; 1,2-Cyclohexylene sulfide; Cyclohexene episulfide	286-28-2	 C6H10S		1				
Composés comportant un groupement 2-thienyl					1				
Composés comportant un groupement 2-furyl					1				
2-methylfuran	Sylvan; Silvan; Furan, 2-methyl-.	534-22-5	 C5H6O		2				

Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
2-ethylfuran	Furan, 2-ethyl-; Alpha-Ethylfuran; 2-Ethyloxole.	3208-16-0	 C ₆ H ₈ O		1				
2-propylfuran					1				
2-isopropylfuran					1				
2,5-diméthylfuran					1				
Monohaloalkane	Monohalogenoalkanes ; alkyl monohalides	/	Famille : R-Cl R-I R-Br		1				
Tetrachloroethylene	Tetrachloroethene ; Perchloroethylene ; PCE ; Perchlorethylene.	127-18-4	 C ₂ Cl ₄ [Cl ₂ C=CCl ₂]	Avérée aux USA de 1970 à 1980	1				
Trichloroethylene					1				
1,1-dichloroethane	Ethylidene chloride ; Ethane, 1,1-dichloro- ; Ethylidene dichloride.	75-34-3	 C ₂ H ₄ Cl ₂ [CH ₃ CHCl ₂]	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
1,1-dichloroethylene	Vinylidene chloride; 1,1-Dichloroethene; Vinylidene dichloride; 1,1-DCE.	75-35-4	 C ₂ H ₂ Cl ₂ [H ₂ C=CCl ₂]	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Dichloromethane	Methylene chloride	75-09-2	 CH ₂ Cl ₂		1	Meike, 1993 (4,2%)			
Benzyl fluoride	Benzene, (fluoromethyl)-; (Fluoromethyl)benzene; Toluene, .alpha.-fluoro-	350-50-5	 C ₇ H ₇ F		1				
Trialkylsilyethers	/	/		Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Thiasphosphorines	/	/	Non identifié.	Avérée aux USA de 1970 à 1980					

Nom du composé	Synonyme	N° CAS	Formule	Utilisation					
				Morrison et Murphy (2015) (tables 6.2 et 6.3)	Brevets USA pour le TCA (Appendix B dans Morrison et Murphy, 2015)	Mohr (2010) Citations comme stabilisant (table 1.21)	Mohr (2010) Citations comme antioxydant (table 1.22)	Mohr (2010) Citations comme accepteur d'acide (table 1.23)	Mohr (2010) Citations comme inhibiteur métallique (table 1.24)
Butadiene cyclic sulfone	Sulfolene ; 3-sulfolene ; 2,5-Dihydrothiophene 1,1-dioxide	77-79-2	 C4H6O2S		1				
Sodium sulphosuccinate					1				
Acetal azine					1				
4,4'-thio-bis-2- <i>t</i> -butyl-5-methylphenol					2				
2,4,6-tri- <i>t</i> -butylphenol					1				
Ortho- <i>t</i> -butylphenol					1				
Diisobutylene					2				
Glycidol					5				
Quaternary or tertiary ammonium compounds					1				
Tetraethyl lead	Plumbane, tetraethyl-; Tetraethylplumbane.	78-00-2	 C ₈ H ₂₀ Pb [Pb(C ₂ H ₅) ₄]	Avérée aux USA de 1970 à 1980					
Oxazole	1,3-Oxazole;	288-42-6	 C ₃ H ₃ NO		1				
2-(1-aziridinyl)-oxazoline					1				
Carbamate					1 (non précisé)				
Alkali metal					1				
Zinc dithiophosphate	Phosphorodithioic acid, zinc salt	19210-06-1	 O ₄ P ₂ S ₄ Zn ₃		1				
Ammonium salt									
Cyclohexane					1				

Synthèse :

Utilisation avérée en Europe :	Citation dans au moins 8 brevets :	Composés cités pour une fonction spécifique :
1,4-Dioxane	1,4-Dioxane	1,4-Dioxane
	1,3-Dioxolane	1,3-Dioxolane
		1,3,5-Trioxane
1,2-Butylene oxide	1,2-Butylene oxide	1,2-Butylene oxide
Nitromethane	Nitromethane	Nitromethane
	Nitroethane	Nitroethane
		Methyl Ethyl Ketone
		n-methyl pyrrole
Acetonitrile	Acetonitrile	Acetonitrile
		Isobutyl alcohol
		Sec-butyl alcohol
Tert-butyl alcohol	Tert-butyl alcohol	Tert-butyl alcohol
	Tert-amyl alcohol	Tert-amyl alcohol
2-methyl-3- butyn-2-ol	2-methyl-3- butyn-2-ol	2-methyl-3-butyn-2- ol
3-methyl-1- butyn-1-ol		3-methyl-1-butyn-1- ol
		Resorcinol
		Toluene
		Formaldehyde
		Dimethoxymethane
		Dimethyl hydrazone
Isopropyl nitrate		Isopropyl nitrate
		Dichloromethane
	Epichlorohydrin	

Annexe 2

Données détaillées sur le 1,4-dioxane

2 1,4-Dioxane

2.1 GÉNÉRALITÉS

2.1.1 Utilisation

2.1.1.1 Additif des solvants

Source : Mohr, 2001

Environ 90 % de la production de 1,4-dioxane de 1985 aux États-Unis a été utilisée comme stabilisateur pour les solvants chlorés (US EPA 1995).

Source : Houde, 2012

Le 1,4-dioxane a été utilisé comme additif du TCA mais il a également été utilisé, dans certains cas, en tant que stabilisant du dichlorométhane (DCM). Toutefois, le DCM requiert moins de 1 % de stabilisant, ce qui est nettement moins que pour le TCA. Aux États-Unis, le DCM a été principalement utilisé en tant que décapant (peinture, vernis, etc.), ce qui représentait entre 28 % et 40 % de son utilisation, entre 1978 et 1995. Il a également été utilisé pour le dégraissage et le nettoyage de pièces de métal, la production de polyuréthane et en tant que gaz propulsant dans les aérosols (Mohr et al., 2010). A titre indicatif, 8 200 tonnes de DCM ont été consommées au Canada en 1991 (Gérin et Bégin, 1995).

Source : OVAM, 2017

Les 10 % restants du 1,4-dioxane produit sont utilisés comme solvant dans l'industrie chimique (EC, 2002).

2.1.1.2 Autres utilisations

Le 1,4-dioxane a une large application en raison de ses propriétés de solvant. Il est notamment utilisé pour réduire la nature « corrosive » de certains composés et pour améliorer leurs propriétés moussantes.

Source : Houde, 2012

Le 1,4-dioxane est utilisé comme solvant dans la fabrication et le traitement chimique de nombreux produits dont les suivants : adhésifs, agents de nettoyage et détergents, cosmétiques, désodorisants, graisses, huiles, laques, enduits, vernis, peintures, cires, résines, colorants, plastiques, caoutchoucs, acétates de cellulose, pâtes de bois, pâtes à polir, fumigènes, produits pharmaceutiques (comme agent de purification), médicaments vétérinaires et produits de santé naturels (CCME, 2008; Environnement Canada et Santé Canada, 2010). Il est également utilisé en tant qu'agent mouillant et dispersant dans l'industrie textile, en tant que catalyseur de polymérisation (CCME, 2008) et en tant que solvant dans la fabrication du papier. Il a été un ingrédient ou une impureté dans les liquides de dégivrage pour les avions²¹ et les liquides antigels²² (Mohr et al., 2010). Il est utilisé en laboratoire, comme liquide pour le comptage à scintillations, pour la spectroscopie, la photochimie, comme réactif ou élément en chromatographie et comme agent déshydratant dans la préparation de coupes histologiques (CCME, 2008). Il peut également être utilisé en laboratoire comme réactif et comme solvant dans la fabrication de produits ignifuges à base de brome.

²¹ Les fiches signalétiques de produits de dégivrage font état de concentrations de 1,4-dioxane inférieures à 0,2 ppm.

²² Les produits antigels pour véhicules commerciaux rapportent un niveau de 1,4-dioxane inférieur à 0,0086 % (Mohr, 2010).

Source : Mohr, 2001

Le 1,4-dioxane est utilisé pour imprégner les membranes d'acétate cellulaire dans la production de filtres utilisés en osmose inverse et dans les filtres d'échantillonnage de laboratoire et d'eaux souterraines.

Le 1,4-dioxane est également un contaminant dans certains composés tensioactifs utilisés dans les herbicides, comme la polyoxyéthylèneamine dans le sel d'isopropylamine du glyphosate, un ingrédient des herbicides les plus courants (noms commerciaux courants Roundup, Pondmaster ; Rattler ; Rodeo) (Briggs et al, 1992 ; Brooks, et al, 1973).

2.1.1.3 Sous-produit

Source : Houde, 2012

Le 1,4-dioxane peut être généré comme sous-produit lors de la réaction de sulfonation avec des éthoxylates d'alcool présents dans certains cosmétiques, détergents et additifs alimentaires (Environnement Canada et Santé Canada, 2010; U.S. EPA, 2014, 2015a) : shampoings, savons liquides (gels douche, bains moussants), crèmes hydratantes, déodorants, etc. (Yanagida et al., 2006; Zenker et al., 2003; Abe, 1999; NICNAS, 1998).

Source : Mohr, 2001

Dans la fabrication des shampoings, le 1,4-dioxane est introduit dans le produit par l'utilisation de sulfates d'alcool gras éthoxylés comme agents nettoyants. Au cours du processus d'éthoxylation de l'alcool, l'oxyde d'éthylène peut se dimériser pour former du 1,4-dioxane, qui est ensuite acheminé dans le processus de fabrication du shampoing (Black et al, 1983 ; Abe, 1996, US EPA, 1999b).

Source : OVAM, 2017

Le 1,4-dioxane est également un sous-produit de la production de polyéthylène téréphtalate (PET). Le 1,4-dioxane se forme pendant l'estérification de l'éthylène glycol, un précurseur du PET (Ellis et Thomas, 1998). Il est donc susceptible d'être présent dans les matériaux d'emballage alimentaire.

2.1.2 Production

2.1.2.1 Procédés de production

Source : Houde, 2012

Le 1,4-Dioxane a été identifié pour la première fois en 1863 (Mohr et al., 2010) et a été commercialisé en 1929 (Flick, 1985).

Source : INRS, 2016

Ce composé fut breveté en 1957 par la compagnie Dow Chemical pour stabiliser des solvants chlorés (Bachtel, 1957; Jacobs, 2013).

Source : OVAM, 2017

Le 1,4-dioxane est synthétisé par la cyclisation du diéthylène glycol avec de l'acide sulfurique comme catalyseur sous séparation d'eau (Figure 1). Les principaux sous-produits de la production de 1,4-dioxane sont les 2-méthyl-1,3-dioxolanes, les 2-éthyl-1,3-dioxolanes et l'acétaldéhyde²³.

²³ Ces impuretés dans le 1,4-dioxane sont présentes à des concentrations inférieures à 0,1% (Mohr, 2010).

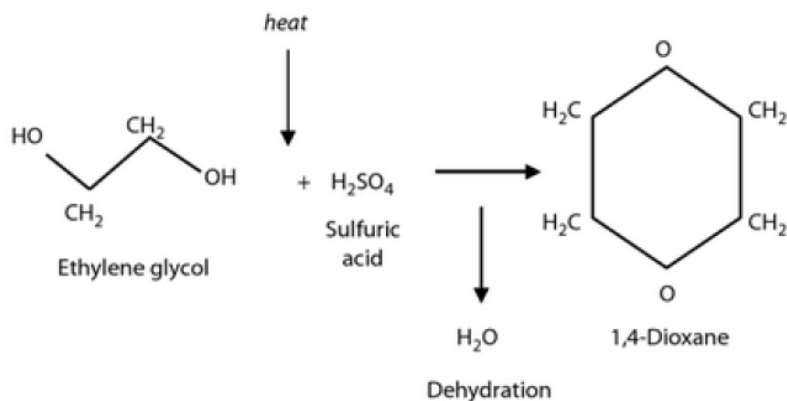


Figure 1 : Production de 1,4-dioxane (Mohr, 2010)

Source : Mohr, 2001

Il peut également être fabriqué par dimérisation de l'oxyde d'éthylène (CIRC, 1972).

Source : Demers-Stepien, 2013

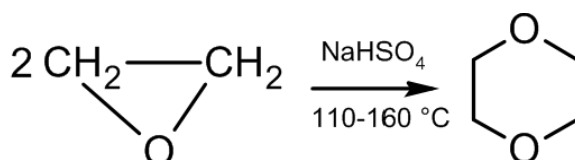


Figure 2 : Dimérisation de l'oxyde d'éthylène en 1,4-dioxane.

Comme le montre la Figure 3, le 1,4-dioxane peut se former comme sous-produit lors de la réaction de sulfonation des éthoxylates d'alcool.

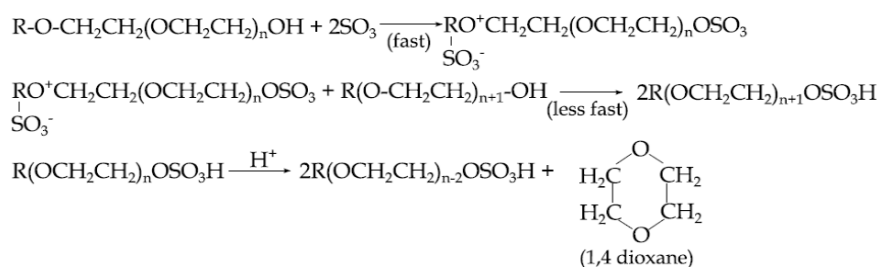


Figure 3 : Sulfonation d'alcools éthoxylés en sulfates d'éther d'alcool.
(Source : Ortega, 2012)

Le 1,4-Dioxane peut également se former comme sous-produit lors de la réaction d'estérification dans la production de polyéthylène téréphtalate (PET) (Popoola, 1991). Le mécanisme de formation du 1,4-dioxane lors de la production de PET est illustré à la Figure 4.

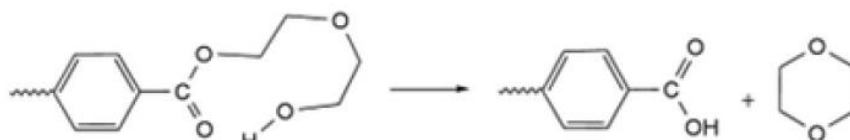


Figure 4 : Formation de 1,4-dioxane lors de la production de PET.
(Source : Schiers et Long, 2003)

2.1.2.2 Quantités et lieux de production

Source : OVAM, 2017

À partir de 1929, le 1,4 dioxane a été produit commercialement aux États-Unis (ATSDR; 2004). Cependant, la production commerciale de 1,4-dioxane a principalement commencé dans les années 1950 en même temps que la production de TCA, comme le montre la Figure 5 (NCI, 1985 ; Mohr, 2010).

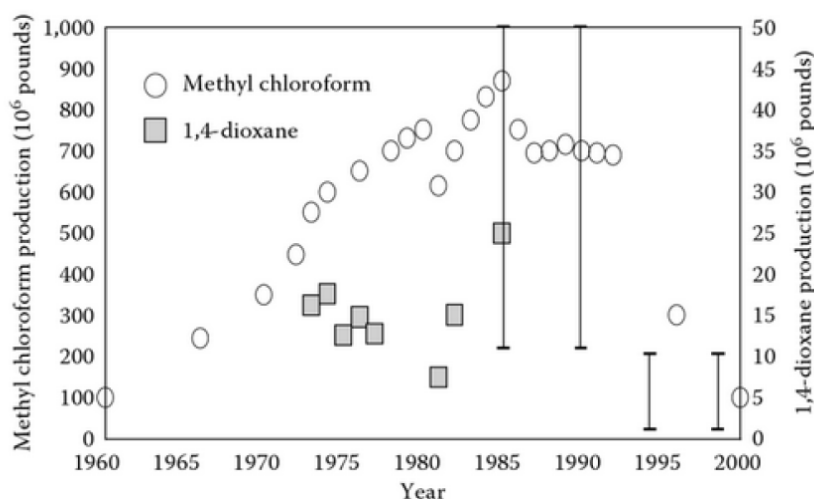


Figure 5 : Production annuelle de 1,4-dioxane et de TCA aux États-Unis (Mohr, 2010)

Source : Houde, 2012

Bien que le 1,4-dioxane soit lui-même un solvant, environ 90 % de la production états-unienne, en 1985, était destinée à servir d'additif pour prévenir la dégradation des solvants chlorés et ce, principalement pour le TCA (Commission européenne, 2002). Toujours en 1985, la capacité de production mondiale était estimée à environ de 12 500 tonnes alors que cette dernière a chuté à 8 000 tonnes en 1995 (Commission européenne, 2002).

Source : OVAM, 2017

Cette baisse de production est attribuée au protocole de Montréal qui prévoyait le retrait du TCA pour 1996 et à la récupération croissante du 1,4-dioxane dans l'industrie pharmaceutique (CE, 2002).

En 1997, la production annuelle de 1,4 dioxane en Europe était estimée entre 2 000 et 2 500 tonnes, dont environ 1 500 à 2 000 tonnes auraient été utilisées dans l'Union Européenne. Cependant, aucune information n'est disponible sur le volume de 1,4-dioxane importé dans l'Union européenne.

Dans les années 1980, on comptait 10 sites de production de 1,4-dioxane dans le monde. Aujourd'hui, le 1,4-dioxane est produit aux États-Unis par deux sociétés, à savoir Dow Chemical au Texas et Ferro Corporation en Louisiane (SRI, 2003). En dehors des États-Unis, le 1,4-dioxane est également produit, principalement au Japon et en Europe. Entre 1970 et 1989, la société Dow Chemicals a produit du 1,4-dioxane à Terneuzen (Pays-Bas) (Dow Chemicals, 2016). En 2002, le 1,4-dioxane n'était produit en Europe que par BASF à Ludwigshafen, en Allemagne (CE, 2002).

Plus récemment, les sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de 1,4-dioxane auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) sont les suivantes :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2010	2010; 2012
COVANCE CRS SA 148 Parque Empresarial Las Tablas, Edificio 1 Calle Federico Mompou, 5 - 5 Planta 28050 Madrid Spain	2018	
Merck KGaA Frankfurter Strasse 250 64293 Darmstadt Germany	2013	
Penman Consulting bvba 15 Avenue des Arts 10 B-1210 Brussels Belgium	2016	
SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH Riedstrasse 2 89555 Steinheim Germany	2017	
Sustainability Support Services (Europe) AB Markaskälsvägen 6 22647 Lund Sweden	2013	
Déclarant / Fournisseur dont l'activité est terminée	Date d'enregistrement	Date d'arrêt de l'activité
NetSun EU B.V. Blaak 40, Fifth Floor 3011 TA Rotterdam Netherlands	2015	2019

Tableau 1 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de 1,4-dioxane (Source : ECHA)

2.1.3 Réglementation

2.1.3.1 Cadre réglementaire de production et d'utilisation

Le 1,4-dioxane fait partie des substances soumises à enregistrement dans le cadre de la réglementation européenne REACH. Son numéro d'enregistrement est le 01-2119462837-26. Au titre de ce même règlement, il fait également l'objet des restrictions à sa mise sur le marché et à son utilisation (annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du 18/12/06) suivantes:

- R3: Ne peuvent être utilisés:
 - dans des articles décoratifs destinés à produire des effets de lumière ou de couleur obtenus par des phases différentes, par exemple dans des lampes d'ambiance et des cendriers,
 - dans des farces et attrapes,
 - dans des jeux destinés à un ou plusieurs participants ou dans tout article destiné à être utilisé comme tel, même sous des aspects décoratifs [...]
- R40: Ne peuvent être utilisées en tant que substances ou dans des mélanges contenus dans des générateurs d'aérosols mis sur le marché à l'intention du grand public à des fins de divertissement et de décoration [...]

Ces restrictions sont en partie liées au caractère inflammable et fortement irritant pour les yeux du 1,4-dioxane.

Source : INRS, 2016

Il est à noter que, au Canada, Santé Canada a émis l'interdiction d'avoir du 1,4-dioxane dans les cosmétiques (Santé Canada, 2015).

2.1.3.2 Cadre réglementaire visant la protection des milieux récepteurs

2.1.3.2.1 Eaux

Source : Santé Canada, 2018

L'Organisation Mondiale de la Santé a établi une ligne directrice de 50 µg/L dans l'eau de boisson.

2.1.3.2.1.1 États-Unis

Aux États-Unis, il n'existe pas de norme fédérale réglementant le 1,4-dioxane dans l'eau potable.

Source : USEPA, 2017

Cependant, ce composé fait partie de la 4^{ème} liste CCL (Contaminant Candidate List), établie en 2016. Cette liste regroupe 109 contaminants qui ne sont actuellement soumis à aucune réglementation nationale proposée ou promulguée en matière d'eau potable mais dont la présence est connue ou attendue dans les réseaux d'eau publics. Les contaminants figurant dans cette liste peuvent nécessiter une réglementation future.

Source : INRS, 2016

Par ailleurs, l'US EPA a établi et rendu publique la concentration correspondant à un cas additionnel de cancer de 1 000 000 (1×10^6). Cette concentration est de 0,35 µg/L. Etant donné qu'aux États-Unis les états adoptent leurs lignes directrices, certaines directions régionales ont émis leurs propres critères. Au total, 33 états possèdent des critères pour le 1,4-dioxane dans l'eau.

Bien que la majorité des valeurs pour l'eau potable soient comprises entre 3 et 85 µg/L, certaines sont nettement plus élevées en raison de la durée d'exposition prise en compte dans le calcul du critère. Certains états, comme le Michigan ou le Dakota du Sud, précisent une durée d'exposition d'un ou dix jours associée à leur critère, ce qui donne des valeurs très différentes (respectivement 85 et 350 ; 300 et 4 000 µg/L). La plupart des valeurs correspondent à une consommation quotidienne. Les critères les plus sévères sont ceux du New-Hampshire à 0,25 µg/L, du Massachusetts à 0,30 µg/L, du Colorado à 0,35 µg/L et du New-Jersey à 0,40 µg/L. Le critère le plus élevé (4 000 µg/L) est celui du Dakota du Sud pour une exposition journalière.

Les valeurs pour l'eau souterraine (sans précision quant à leur usage pour la consommation humaine) varient de 1 à 77 µg/L, à l'exception de celle du Nouveau-Mexique (568 µg/L) calculée pour une exposition de 10 jours. Deux états (Pennsylvanie et Massachusetts) possèdent un critère pour l'eau souterraine non potable avec des plages de valeurs de 64 à 240 µg/L et 6 000 à 50 000 µg/L respectivement. Dans le Colorado, un critère de 3,2 à 6,1 µg/L s'applique pour les résurgences d'eau souterraine vers les eaux de surface destinées à la consommation. Par ailleurs, différents seuils ont été établis par certains états comme seuil d'alerte ou d'intervention.

2.1.3.2.1.2 Europe

Source : OVAM, 2017

En Allemagne, sur la base du principe de précaution, le Umweltbundesamt a fixé une valeur guide de 0,1 µg/L pour les substances faiblement ou non génotoxiques présentes dans l'eau potable, comme le 1,4- dioxane.

Aux Pays-Bas, la réglementation sur l'eau potable (2011) fixe une valeur de signalisation pour la production d'eau potable de 1 µg/L pour toutes les substances pour lesquelles il n'existe pas de norme individuelle, y compris le 1,4-dioxane. Cette valeur a été fixée dans le Mémoire Danube, Meuse et Rhin (Mémoire DMR) (IAWR/IAWD/RIWA, 2008).

Récemment, au nom de l'OVAM, une étude a été réalisée par le VITO dans le but de proposer une norme d'assainissement des eaux souterraines pour le 1,4-dioxane (OVAM; 2016b). Dans son étude, le VITO utilise l'approche et l'évaluation toxicologique de l'OMS qui dérive une valeur de 1,4-dioxane dans l'eau potable basée sur une dose journalière tolérable (DJT) utilisant un facteur de sécurité supplémentaire pour la cancérogénicité non génotoxique (OMS 2011). Le VITO conclut dans son étude qu'une valeur de 50 µg/L peut être considérée comme une norme appropriée pour l'assainissement des eaux souterraines pour le 1,4-dioxane. Il s'agit de la valeur de référence pour le 1,4 dioxane dans les eaux souterraines en Flandres (OVAM, 2016).

En Suisse, la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau potable est encadrée législativement par l'Ordonnance sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public (OPBD). Cette ordonnance fixe une valeur maximale de 6 µg/L pour le 1,4-dioxane (OPBD, 2016).

Source : INRS, 2016

Des seuils prévisibles sans effet (SPSE) sur la vie aquatique (poissons, algues et invertébrés) et sur les microorganismes ont été établis (respectivement à 57 500 et 2 700 000 µg/L) par la Commission Européenne (2002).

2.1.3.2.1.3 Ailleurs dans le monde

Source : INRS, 2016

En Ontario (Canada), la norme pour la concentration en 1,4-dioxane dans l'eau souterraine utilisée aux fins de consommation est de 50 µg/L (MOE, 2011) et correspond à celle de l'OMS. La Loi sur l'eau saine (L.O. 2006, c. 22) identifie le 1,4-dioxane comme menace pour l'eau potable lors de la manipulation et de l'entreposage de liquides denses non miscibles avec l'eau, ainsi que lors de la gestion de liquides de dégivrage pour les avions (MOE, 2008). Les normes en 1,4-dioxane pour l'eau souterraine non potable varient de 190 000 µg/L à 7 300 000 µg/L, dépendant de la granulométrie du sol, de l'épaisseur des dépôts meubles dans lesquels se trouvent l'eau souterraine et de la proximité de l'eau de surface (MOE, 2011). Par exemple, la norme serait de 190 000 µg/L pour un dépôt meuble de moins de 2 mètres au-dessus du substratum, de 7 300 000 µg/L pour un dépôt meuble de plus de 2 mètres constitué de sol fin et de 1 900 000 µg/L pour un dépôt de plus de 2 mètres constitué de sol grossier, ou pour tous les types de dépôts situés à moins de 30 mètres d'une étendue d'eau de surface. Un critère de la qualité des eaux de résurgence dans les eaux de surface est établi à 20 µg/L en 1,4-dioxane via les objectifs provinciaux de la qualité d'eau (MOEE, 1994).

Au Québec, la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés (MDDELCC, 1998) ne présente pas de critère pour le 1,4-dioxane concernant la résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts (RESIE). Cependant, la politique précise que les critères pour cet usage sont calculés à partir des valeurs énoncées dans le document « Critères de qualité de l'eau de surface au Québec » en choisissant la valeur la

plus faible entre les suivantes : le critère pour la vie aquatique aiguë; 100 fois le critère pour la vie aquatique chronique; 100 fois le critère pour la prévention de la contamination des organismes aquatiques; ou le critère pour la faune terrestre piscivore. Bien que ce document ne présente aucune valeur pour la protection de la faune terrestre piscivore, le critère de la vie aquatique aiguë y est fixé à 200 000 µg/L, le critère de vie aquatique chronique à 2 200 000 µg/L et le critère de prévention de la contamination des organismes aquatiques à 28 000 µg/L (MDDEP, 2008). Suivant la règle établie, le critère RÉSIE serait de 28 000 µg/L en 1,4-dioxane dans l'eau souterraine.

Le Japon applique une norme de 50 µg/L pour le 1,4-dioxane dans l'eau potable (Water Research Foundation, 2014).

L'Australie a un seuil d'intervention de 77 µg/L.

2.1.3.2.2 Sols

Source : INRS, 2016

L'Ontario (MOE, 2011) est la seule province du Canada où un critère pour le 1,4-dioxane (0,2 mg/kg) existe pour la qualité des sols agricoles (Tableau 2). Ce même niveau s'applique aux sols en zone résidentielle au Massachusetts, alors qu'il se situe à 1,8 mg/kg en Ontario et en Californie pour cet usage. L'US EPA propose des valeurs de 4,9 à 5,3 mg/kg pour un sol en milieu résidentiel et de 17 à 24 mg/kg pour un usage industriel. Ce critère peut atteindre 2 000 mg/kg pour un usage industriel en Pennsylvanie dépendant de l'utilisation de l'aquifère environnant et de la teneur en solide dissous dans l'eau. Des critères de sol pour la protection des eaux souterraines sont disponibles dans le Colorado à 0,031 mg/kg.

	Zone Agricole mg/kg	Zone Résidentielle mg/kg	Zone Industrielle mg/kg	Terrain à accès restreint et à potentiel limité d'exposition mg/kg	Protection de l'eau souterraine mg/kg	Référence
QUÉBEC						
(MDDELCC) ⁸	-	-	-	-	-	MDDELCC, 2008
ONTARIO						
(MEAMCC) ⁹ Loi sur la protection de l'environnement	0,2	1,8	1,8	-	-	MOE, 2011
ÉTATS-UNIS						
Californie	-	1,8	6,4	-	-	OEHHA, 2016
Colorado	-	12 (2007) 7,5 (2011)	-	30 (2007) ¹ 10 (2011) ¹	N/D (2007) 0,031 (2011)	CODEPHE (2011)
Massachusetts	-	0,2 (S-1)	6 (S-2)	20 - 500 ² (S-3)	-	MassDEP (2015c)
Pennsylvanie	-	58	290-330 ³	-	-	PADEP (2011)
	-	2,6 - 260 ⁴	2,6 - 2000 ⁴	-	-	PADEP (2011)
USA State	-	0,2 - 500	-	-	0,00016 - 1,7	Teaf, 2015
US EPA	-	4,9 ⁷ - 5,3 ⁶	17 ⁷ - 24 ⁶	-	9,4 x 10 ⁻⁵	Teaf, 2015

¹ Critère applicable pour la protection des travailleurs en contact avec des sols contaminés sur une base occasionnelle seulement

² Critère variable en fonction de l'utilisation de l'eau souterraine y circulant

³ Valeurs pour site "non-résidentiel" en surface (0-2 pieds) et sous la surface (2 à 25 pieds)

⁴ Critère variable selon l'utilisation de l'aquifère environnant et de la valeur TDS de l'eau

⁵ Valeurs respectives pour sol et sédiments

⁶ Contact direct

⁷ Soil Screening level (SSL)

⁸ Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques

⁹ Ministère de l'Environnement et de l'Action en matière de changement climatique

Tableau 2 : Critères de qualité en 1,4-dioxane pour les sols (INRS, 2016)

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 3).

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Wildlands Natural (WLN) µg/g	150	GENERIC NUMERICAL SOIL STANDARDS TO PROTECT HUMAN HEALTH	http://www.bclaws.ca/civix/document/id/crbc/crbc/375_96_multi
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Wildlands Reverted (WLR) µg/g	150		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Agricultural (AL) µg/g	70		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Urban Park (PL) µg/g	150		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Residential Low Density (RLLD) µg/g	70		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Residential High Density (RLHD) µg/g	150		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Commercial (CL) µg/g	350		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Industrial (IL) µg/g	350		
Canada (Colombie Britannique)	Drinking Water (DW) µg/L	1,5	GENERIC NUMERICAL WATER STANDARDS	
Canada	Eau destinée à la consommation humaine (µg/L)	50	Maximum acceptable concentration (MAC) en consultation en 2018.	Santé Canada (2018) 1,4-dioxane in Drinking Water Guideline Technical Document for Public Consultation. Consultation period ends November 9, 2018.
Canada (Colombie Britannique)	Eau µg/L	20	Provincial Water Quality Objectives	https://www2.gov.bc.ca/gov/content/environment/air-land-water/water/water-quality#approved
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Wildlands Natural (WLN) µg/g	1500	Human Health Intake of Contaminated Soil, Upper Cap Concentrations	https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/site-remediation/docs/protocols/protocol_11.pdf
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Wildlands Reverted (WLR) µg/g	1500		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Agricultural (AL) µg/g	700		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Urban Park (PL) µg/g	1500		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Residential Low Density (RLLD) µg/g	700		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Residential High Density (RLHD) µg/g	1500		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Commercial (CL) µg/g	3500		
Canada (Colombie Britannique)	Sol / Industrial (IL) µg/g	3500		
Canada (Ontario)	Eau souterraine - Full Depth Background µg/L	50		"Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act", published by Ontario Ministry of the Environment April 15, 2011.
Canada (Ontario)	Sol / Full Depth Background - Agricultural µg/g	0,2		
Canada (Ontario)	Sol / Full Depth Background - Res/PL/Inst/Ind/Commercial/Community µg/g	0,2		
Etats-Unis (USEPA)	Eau potable (µg/L)	0,35		USEPA (2012)
Etats-Unis (USEPA)	Eau potable (µg/L)	0,67	Critères pour bain et douche	USEPA (2014)
Etats-Unis (Alabama)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	0,67		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Alaska)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	77		Houde (2012)
Etats-Unis (Californie)	Eau potable (µg/L)	1		GAMA (2009, 2014) Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Californie)	Seuil d'alerte (µg/L)	1		GAMA (2009, 2014) Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Californie)	Seuil d'intervention ou d'enlèvement de la source (µg/L)	35		GAMA (2009, 2014) Dombrowski (2015)

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis (Caroline du Nord)	Eau potable (µg/L)	3,1		Dombrowski (2015) NCDENR (2007)
Etats-Unis (Caroline du Sud)	Eau potable (µg/L)	70		Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Colorado)	Eau potable (µg/L)	0,35		Dombrowski (2015) CODEPHE (2013)
Etats-Unis (Colorado)	Résurgence dans les eaux de surface (µg/L)	3,2-6,1	Applicable uniquement pour l'eau de surface destinée à la consommation humaine	Dombrowski (2015) CODEPHE (2013)
Etats-Unis (Connecticut)	Eau potable (µg/L)	3 ou 50	Critères pour bain et douche	Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Dakota du Sud)	Eau potable (µg/L)	300	Pour une exposition de 10 jours	Houde (2012)
Etats-Unis (Dakota du Sud)	Eau potable (µg/L)	4 000	Pour une exposition de 1 jour	Houde (2012)
Etats-Unis (Delaware)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	6		Houde (2012)
Etats-Unis (Floride)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	6,2		Houde (2012)
Etats-Unis (Géorgie)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	70		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Hawaï)	Eau potable (µg/L)	6,1		Houde (2012)
Etats-Unis (Illinois)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	1		Houde (2012) Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Illinois)	Seuil d'alerte (µg/L)	7,7		Houde (2012) Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Maine)	Eau potable (µg/L)	4		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Massachusetts)	Eau potable (µg/L)	0,3		MassDEP (2015a, 2015b) Jacobs (2013)
Etats-Unis (Massachusetts)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	3		MassDEP (2015a, 2015b) Jacobs (2013)
Etats-Unis (Massachusetts)	Eau souterraine non potable (µg/L)	6 000 - 50 000		MassDEP (2015a, 2015b) Jacobs (2013)
Etats-Unis (Massachusetts)	Seuil d'alerte (µg/L)	0,2		MassDEP (2015a, 2015b) Jacobs (2013)
Etats-Unis (Michigan)	Eau potable (µg/L)	85	Pour une exposition de 10 jours	Houde (2012) Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Michigan)	Eau potable (µg/L)	350	Pour une exposition de 1 jour	Houde (2012) Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Michigan)	Seuil d'intervention ou d'enlèvement de la source (µg/L)	85		Houde (2012) Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Minnesota)	Eau potable (µg/L)	30		Houde (2012)
Etats-Unis (Mississippi)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	6,09		Houde (2012)
Etats-Unis (Missouri)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	3		Houde (2012)
Etats-Unis (Montana)	Eau potable (µg/L)	6,1		Houde (2012)
Etats-Unis (Nevada)	Eau potable (µg/L)	6,1		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (New Hampshire)	Eau potable (µg/L)	0,25		Jacobs (2013)
Etats-Unis (New Hampshire)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	3		Jacobs (2013)
Etats-Unis (New Hampshire)	Seuil d'alerte (µg/L)	0,25		Jacobs (2013)
Etats-Unis (New Jersey)	Eau potable (µg/L) Seuil d'alerte (µg/L) Seuil d'intervention ou d'enlèvement de la source (µg/L)	0,4		NJDEP (2015, 2016)

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis (Nouveau Mexique)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	568	Pour une exposition de 10 jours	Houde (2012)
Etats-Unis (New York)	Eau potable (µg/L)	50		Diguseppi (2016)
Etats-Unis (Oklahoma)	Eau potable (µg/L)	6,1		Houde (2012)
Etats-Unis (Oregon)	Eau potable (µg/L)	5,2 - 37		Houde (2012)
Etats-Unis (Pennsylvanie)	Eau potable (µg/L)	6,4 - 24		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Pennsylvanie)	Eau souterraine non potable (µg/L)	64 - 240		Dombrowski (2015)
Etats-Unis (Tennessee)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	3		Houde (2012)
Etats-Unis (Texas)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	8,3 - 18,6		Houde (2012)
Etats-Unis (Virginie)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	6,1		Houde (2012)
Etats-Unis (Virginie occidentale)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	6,1		Houde (2012)
Etats-Unis (Washington)	Eau souterraine générale / non spécifié (µg/L)	7		Jacobs (2013)
Etats-Unis (Washington)	Seuil d'alerte (µg/L)	0,45		Jacobs (2013)
Etats-Unis (Wisconsin)	Eau potable (µg/L)	3		Dombrowski (2015)
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	5,3	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1 et THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	24	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1 et THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	9,4E-05	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=0.1 et 1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	0,56	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1 et THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	2,5	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1 et THQ=1	
Etats-Unis	Air	-	Listed as hazardous air pollutant	https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications
Australie	Seuil d'intervention ou d'enlèvement de la source (µg/L)	77		Diguseppi (2016)
Japon	Eau potable (µg/L)	50		MHLW (2012)
Nouvelle-Zélande	Eau potable (µg/L)	50		Ministry of Health. 2008. Drinking-water Standards for New Zealand 2005. revised 2008. Wellington: Ministry of Health.
Organisme international	Eau de boisson (µg/L)	50	Recommandation internationale	OMS, 2005

Tableau 3 : Critères de qualité recensés pour le 1,4-dioxane

2.2 PROPRIÉTÉS

2.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : OVAM, 2017

Le 1,4-dioxane (n° CAS 123-91-1) est un diéther constitué d'une structure cyclique.

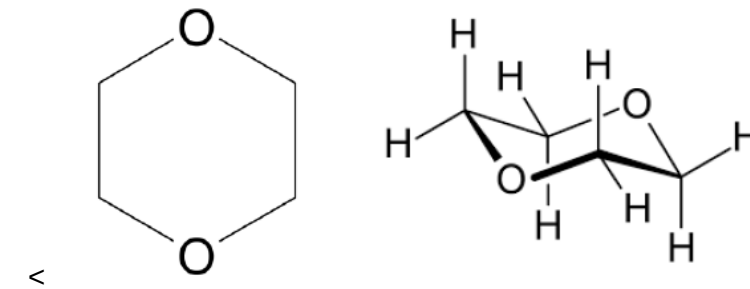


Figure 6 : Structure chimique du 1,4-dioxane

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, le 1,4-dioxane est un liquide incolore, volatil et inflammable.

Source : USEPA, 2017

Le 1,4-dioxane est instable à des températures et des pressions élevées et peut former des mélanges explosifs en cas d'exposition prolongée à la lumière ou à l'air (EPA 2006 ; HSDB 2011).

La densité et le point d'ébullition du 1,4-dioxane sont très similaires à ceux de l'eau.

Source : Mohr, 2001

Le 1,4-dioxane est une base de Lewis c'est-à-dire qu'il s'agit d'un donneur d'électrons.

Source : Houde, 2012

C'est d'ailleurs grâce à cette capacité de donneur d'électrons qu'il a été utilisé comme stabilisateur des solvants chlorés tels que le TCA. En effet, en se combinant aux acides et aux sels des métaux, il permet d'inhiber la dégradation des solvants (US EPA, 2006a; Mohr, 2001).

Ses deux atomes d'oxygène le rendent hydrophile et très soluble dans l'eau (1 000 g/L). Il est également facilement miscible aux solvants aromatiques et aux huiles.

Source : OVAM, 2016

Le 1,4-dioxane a une légère odeur agréable.

Source : Santé Canada, 2018

Le 1,4-dioxane a un seuil de détection olfactive de 24 ppm dans l'air et 230 ppm dans l'eau (Amoore et Hautale, 1983).

Source : OVAM, 2017

Outre le 1,4-dioxane, il existe le 1,2-dioxane et le 1,3-dioxane ainsi que plusieurs dérivés du dioxane avec des groupes substitués tels que le 4-méthyl-1,3-dioxane. Ces autres isomères du dioxane sont moins courants et beaucoup moins d'informations sont disponibles à leur sujet.

Les propriétés physico-chimiques du 1,4-dioxane sont présentées dans le tableau ci-après.

Propriété	Valeur	Temp. (°C)	Référence
Numéro CAS	123-91-1		PubChem, 2016
Formule chimique	C ₄ H ₈ O ₂		Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Composition (massique)	C 54,53%; H 9,15%; O 36,32%		Mohr et al., 2010
Classe chimique	Composé organique hétérocyclique		Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Couleur	Claire		PubChem, 2016
Odeur	Faible odeur étherée		PubChem, 2016
Masse moléculaire	88,10512 g/mol 85,8 cm ³ /mol	n/d 25	PubChem, 2016 Mohr et al., 2010
Masse volumique	1,028 g/cm ³	20	Mohr et al., 2010
Solubilité dans l'eau	>800 g/L (Miscible)	25	PubChem, 2016
Température d'auto-ignition	180 °C		PubChem, 2016
Point d'ébullition	varie selon l'auteur entre : 101,1 - 101,5 °C		Mohr et al., 2010 Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Point de fusion	11,80 °C		EPA, 2014
Point d'ignition	12 °C		Mohr et al., 2010
Limite d'explosivité	2% (inf.) 22% (sup.)	25	Mohr et al., 2010
Pression de vapeur	29,0 mm Hg (3,9 kPa) 38,1 mm Hg (5,08 kPa)	20 25	PubChem, 2016 EPA, 2014
Taux relatif d'évaporation	2,70 (Butyl acetate = 1) 2,42		PubChem, 2016 Mohr et al., 2010
Densité de vapeur	3,03 (Air =1)		PubChem, 2016
Constante de la loi de Henry	0,49 Pa*m ³ /mol 4,80 x 10 ⁻⁶ atm*m ³ /mol	25	EPA, 2014 Environnement Canada et Santé Canada, 2010
Coefficient d'adsorption sur le carbone organique (K _{oc})	17 Log 1,23		Mohr et al., 2010 EPA, 2014
Coefficient de partage octanol-eau (K _{ow})	-0,27 -0,27		EPA, 2014 PubChem, 2016
Tension de surface (liquide pur)	32,75 mN/m 29,28 mN/m	25 50	PubChem, 2016
Viscosité	0,012 cp (Eau = 0.9 cp)	25	PubChem, 2016
Polarité	16,4 (Eau = 100)		Mohr et al., 2010
Index de réfraction	1,4224	20	Mohr et al., 2010
Constante de dissociation acide (P _{ka})	-2,92		Mohr et al., 2010
Constante diélectrique	2,209		Mohr et al., 2010
Absorption maximum de lumière Ultraviolet	180 nm		Mohr et al., 2010
Chaleur de vaporisation	98.6 cal/g		Mohr et al., 2010
Chaleur spécifique	36,01 cal/(mol K) 0,420 cal/g	n/d 20	Mohr et al., 2010
Biodégradation	Réclacitrant en raison de sa structure moléculaire		Li et al., 2010

Tableau 4 : Synthèse des propriétés physico-chimiques du 1,4-dioxane (Source : INRS, 2016)

2.2.2 Dégradation

2.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : USEPA, 2017

La présence du 1,4-dioxane est de courte durée dans l'atmosphère car sa demi-vie est estimée entre 1 et 3 jours en raison de la photo-oxydation (ATSDR 2012 ; DHHS 2011).

Source : CIRSE, 2016

Comme ce composé ne comporte aucun groupe hydrolysable, et qu'en général, les éthers sont résistants à l'hydrolyse, il n'est pas attendu à ce que le 1,4-dioxane s'hydrolyse de manière importante dans l'environnement (NICNAS, 1998). Plusieurs modèles ont prédit une demi-vie par volatilisation allant de 5 jours en rivière à 56 jours pour un lac (Canadian Water Quality Guidelines, CCME, 2008). La demi-vie estimée du 1,4-dioxane dans l'eau varie de 67 jours à plus de 9 ans, d'après les taux de photo-oxydation mesurés et la réaction avec les radicaux hydroxyles présents dans l'eau (NICNAS, 1998).

2.2.2.2 Dégradation biotique

Source : OVAM, 2017

La littérature scientifique indique que le 1,4-dioxane est difficilement dégradé complètement par les microorganismes du sol dans des conditions naturelles (Lesage et al, 1990, Mohr, 2010). La stabilité des 2 liaisons éther dans la structure cyclique du 1,4-dioxane explique le fait que cette substance soit difficile à biodégrader (Grady et al. 1997). Lorsque la biodégradation du 1,4-dioxane a lieu, celle-ci se produit lentement et de préférence dans des conditions aérobies. Le champignon *C. sinensis* semble être capable de décomposer le 1,4-dioxane dans des conditions de laboratoire. La dégradation se produit de manière aérobie par mono-oxygénation du cycle hétérocyclique du 1,4-dioxane (Nakamiya et al. 2005). La biodégradation du TCA (déchloration réductrice), en revanche, se produit dans des conditions anaérobies.

Source : CIRSE, 2016

En se fondant sur l'estimation de la biodégradation aérobie en milieu aqueux, Howard et al. (1991) ont fourni des données de demi-vie pour le 1,4-dioxane dans les eaux de surface qui varient de 1 à 6 mois, et de 2 à 12 mois dans le cas des eaux souterraines.

Le 1,4-dioxane se dégrade mal dans les stations d'épuration urbaines même si certaines données suggèrent une meilleure biodégradation en présence de sources acclimatées et de co- substrats comme le tétrahydrofurane (Zenker et al, 2000).

Des éléments complémentaires concernant la biodégradation du 1,4-dioxane sont fournis en 2.4.2.2.3.

2.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Les principales caractéristiques du 1,4-dioxane, liées étroitement à ses propriétés physico-chimiques et influençant directement son comportement dans les sols et l'eau, sont les suivantes :

- Solubilité : le 1,4-dioxane est très soluble dans l'eau et peut donc voyager à l'intérieur d'un panache d'eau souterraine contaminée ;
- Adsorption : il a plus d'affinité pour l'eau que pour les composés organiques, comme le montre son faible coefficient de partage octanol-eau Kow. Le 1,4-dioxane est donc très peu adsorbé en phase dissoute à la matière organique des sols et sa progression n'est quasiment pas retardée par rapport à celle de l'eau souterraine;

- Partition air/eau : la faible valeur de la constante de Henry témoigne d'une partition préférentielle dans l'eau par rapport à l'air. Il n'aura donc pas tendance à transférer de la phase aqueuse vers la phase gazeuse.
- Partition air/1,4-dioxane : il est volatil lorsqu'exposé directement à l'air, comme le montre la valeur élevée de sa pression de vapeur ;
- Biodégradation : le composé est récalcitrant aux mécanismes naturels de biodégradation qui existent dans un environnement contaminé (cf. 4.2).

Source : OVAM, 2017

En raison des propriétés d'adsorption limitées du 1,4-dioxane sur les particules du sol (faible valeur de Koc), le lessivage vers les eaux souterraines se produit facilement. Lorsque le 1,4-dioxane est rejeté dans l'environnement, la contamination des eaux souterraines se produit généralement par lixiviation.

Le Tableau 5 compare la solubilité, le coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) et le facteur de retard des éthanes chlorés et du 1,4-dioxane.

	TCA	1,1-dichloroéthène	Chloroéthane	1,4-dioxane
Solubilité dans eau (mg/l à 25°C)	1 290	8 700	60	431 000
Koc (L/kg) ¹	426	130	125	17
Facteur de retard ²	7,1	2,9	2,8	1,1

(1) Koc : coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau. Sur la base de la valeur de Koc et de la fraction du carbone organique dans le sol, le coefficient de partage sol/eau (Kd) peut être calculé. Il s'agit d'une mesure de l'adsorption d'une substance à la matrice du sol.

(2) Le facteur de retard est le coefficient traduisant le ralentissement du transport d'un composé dans l'eau par au transport de l'eau. Ce facteur est proportionnel au coefficient de partage sol-eau (valeur Kd). Dans le cas présent, il a été déterminé en considérant une teneur en carbone organique de 2 %.

Tableau 5 : Propriétés de transport du TCA (ATSDR, 2006), 1,1-dichloroéthène, chloroéthane (ATSDR, 1998) et 1,4-dioxane (ATSDR, 2012)

Les propriétés de la substance montrent que le 1,4-dioxane a une solubilité nettement plus élevée dans l'eau et une affinité plus faible pour les particules du sol et qu'il est donc beaucoup plus mobile dans les eaux souterraines que les éthanes chlorés. Par ailleurs, en raison de sa plus grande mobilité, les eaux de surface peuvent être plus rapidement menacées par le 1,4-dioxane que par les éthanes chlorés.

La Figure 7 montre la modélisation de la longueur du panache des éthanes chlorés et du 1,4-dioxane à l'aide du modèle BIOCHLOR²⁴. La modélisation suppose une concentration à la source du TCA de 100 000 µg/l et de 15 000 µg/L de 1,4-dioxane présent en continu pendant 10 ans. La modélisation est basée sur des paramètres hydrogéologiques provenant d'une étude de cas à la station aérienne de Cape Canaveral en Floride (Etats-Unis).

²⁴ BIOCHLOR est un modèle développé par l'USEPA pour la simulation de l'atténuation naturelle des solvants chlorés dans le sol. Le modèle est construit sur la base du transport en phase aqueuse et des mécanismes de dégradation.

Le modèle suppose une dégradation du premier ordre pour les éthanés chlorés et aucune dégradation du 1,4-dioxane.

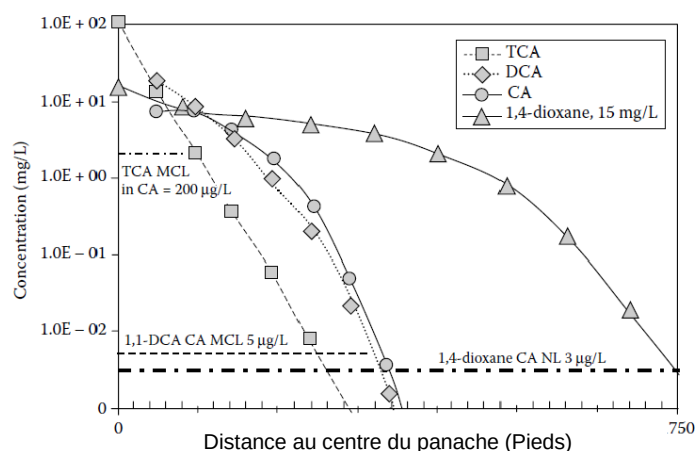


Figure 7 : Modélisation du transport des éthanés chlorés (TCA : 1,1,1-trichloroéthane, DCA : dichloroéthane, et CA : chloroéthane) et du 1,4-dioxane à l'aide de BIOCHLOR (Mohr et al. 2010)

Cette modélisation montre que le panache du 1,4-dioxane peut être jusqu'à deux fois plus long que celui des éthanés chlorés. La Figure 7 montre, outre la concentration modélisée, la limite de concentration maximale (MCL²⁵) pour le TCA et le 1,1-DCA et la limite de notification (NL²⁶) pour le 1,4-dioxane, qui sont applicables dans l'État de Californie.

Source : INRS, 2016

Un modèle conceptuel qui présente le comportement général du 1,4-dioxane associé à un déversement de solvants chlorés (mélange de TCA et 1,4-dioxane) est présenté à la Figure 8. À partir du point de déversement, le mélange de TCA et de 1,4-dioxane, qui est immiscible dans l'eau et plus dense que l'eau, migre en profondeur dans le sol sous l'effet de la gravité. Cette migration entraîne la présence dans les sols non saturés et saturés d'accumulations locales et d'une phase résiduelle de solvants. La phase résiduelle est piégée dans les pores du sol par des forces capillaires, alors que les accumulations locales reposent sur des couches de perméabilités plus faibles (Mercer et Cohen, 1990).

²⁵ MCL : concentration maximale d'un contaminant autorisée dans l'eau potable aux États-Unis en vertu du National Primary Drinking Water Regulations (US EPA, 2016).

²⁶ NL : valeur recommandée pour la concentration maximale de contaminants dans l'eau potable si la MCL n'est pas déterminée.

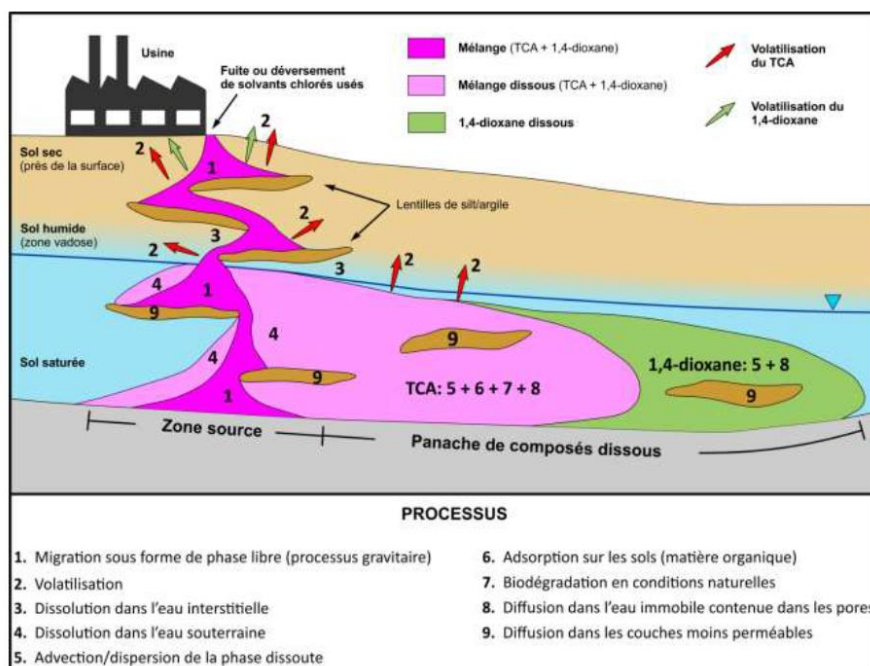


Figure 8 : Modèle conceptuel général de distribution du 1,4-dioxane dans l'eau souterraine (et comparaison avec le TCA) (Source : INRS, 2016)

Les sols non saturés et saturés qui renferment ces accumulations locales et cette saturation résiduelle constituent la zone source. À l'intérieur de cette zone source, les processus suivants peuvent avoir lieu :

- Le 1,4-dioxane et le TCA sont volatilisés dans l'air (sols secs) ;
- En raison de sa faible constante de Henry, en présence d'humidité dans les sols, le 1,4-dioxane est transféré préférentiellement dans l'eau plutôt que dans l'air ;
- Son adsorption aux particules de sol étant limitée (Mohr 2001; Walsom and Tunnicliffe 2002), sa migration dans l'eau est donc favorisée (US EPA, 2006; Dumbrowski, 2015). La masse de 1,4-dioxane retenue à l'intérieur de la zone source est donc généralement faible et rend les technologies de traitement moins intéressantes à appliquer (Adamson et al., 2016);
- Le TCA est moins soluble dans l'eau que le 1,4-dioxane et a davantage tendance à s'adsorber à la matière organique des sols. Les sols en contiendront donc davantage;
- Dans la zone saturée, le 1,4-dioxane est dissous dans l'eau. Aussi, il peut diffuser sous l'effet d'un gradient de concentration dans la porosité immobile des sols et dans les couches de plus faible perméabilité (ex. silt ou argile), ce qui contribuera à son emmagasinement dans le milieu.

Cette zone source est alors responsable de la contamination des eaux souterraines, et elle génère un panache en composés dissous dans le sens de l'écoulement des eaux souterraines. À l'intérieur de ce panache, le TCA et le 1,4-dioxane en phase dissoute ont des comportements différents :

- Le TCA est soumis aux processus d'advection/dispersion des eaux souterraines, d'adsorption à la matière organique, entraînant un retard dans la migration de la phase dissoute par rapport à celle de l'eau, de volatilisation vers la zone non saturée et de diffusion dans la porosité immobile et dans les couches de sol de perméabilité plus faible. Des processus de biodégradation peuvent également contribuer à la réduction des concentrations en TCA à l'intérieur du panache ;

- Le 1,4-dioxane est également soumis aux processus d'advection/dispersion de l'eau souterraine et de diffusion dans la porosité immobile et dans les couches de sol de perméabilité plus faible. Sa nature hydrophile favorise un mélange rapide avec l'eau souterraine et augmente son potentiel de migration dans l'eau souterraine. Comme le composé n'est quasiment pas adsorbé, l'avancée du front du panache en 1,4-dioxane n'est pas retardé par rapport à l'eau souterraine et la longueur du panache de 1,4-dioxane peut être plus grande que celle du panache de TCA. Le transfert du 1,4-dioxane dans l'air (faible constante de Henry) est faible et la biodégradation est limitée, ce qui contribue également à l'étendue du panache en composés dissous.

La diffusion dans la porosité immobile et dans les couches granulométriques de perméabilité plus faible (Adamson et al., 2016) peut entraîner une réduction des concentrations en 1,4-dioxane. Cependant, la porosité immobile a alors le potentiel d'agir comme « réservoir » pour la diffusion (« back diffusion ») de 1,4-dioxane à long terme. Si la proportion d'eau immobile est élevée dans le panache, alors la masse ainsi stockée sous forme dissoute peut-être importante (Horst, 2005). La maturité du panache doit donc être considérée car elle influence la durée d'émission de 1,4-dioxane dans le milieu, et la présence de 1,4-dioxane dans l'eau sera détectée bien après l'enlèvement ou le contrôle de l'émission de la source (US EPA, 2006).

De façon générale et en accord avec ce modèle conceptuel, les panaches de 1,4-dioxane occupent de grands volumes mais dans la majorité des cas, les concentrations en 1,4-dioxane sont faibles (Li et al., 2014). Aussi, comme les programmes de caractérisation des eaux souterraines incluant les composés chlorés excluent souvent le 1,4-dioxane, les limites spatiales des panaches de 1,4-dioxane sont souvent incertaines (Mohr et al., 2010).

En plus des propriétés physico-chimiques du 1,4-dioxane, le modèle conceptuel doit également tenir compte de l'historique d'utilisation des solvants chlorés. En effet, un historique différent pourrait par exemple entraîner un panache en solvants chlorés (ex. TCA) qui dépasse en longueur celui du 1,4-dioxane. Ce cas a été observé lors d'un recensement de 105 sites contaminés en Californie (Figure 9, Adamson et al. 2014). Seuls 21% de ces sites ont montré un panache en 1,4-dioxane plus long que celui des autres composés (solvants chlorés). Dans la plupart des cas (56%), le panache en autres composés chlorés dépasse en longueur celui en 1,4-dioxane. Ces différences peuvent notamment s'expliquer par le fait qu'une industrie a pu privilégier l'utilisation historique de TCE (sans 1,4-dioxane) avant de remplacer le TCE par du TCA (avec 1,4-dioxane). Cela pourrait ainsi expliquer l'observation d'un panache plus étendu en TCE qu'en 1,4-dioxane.

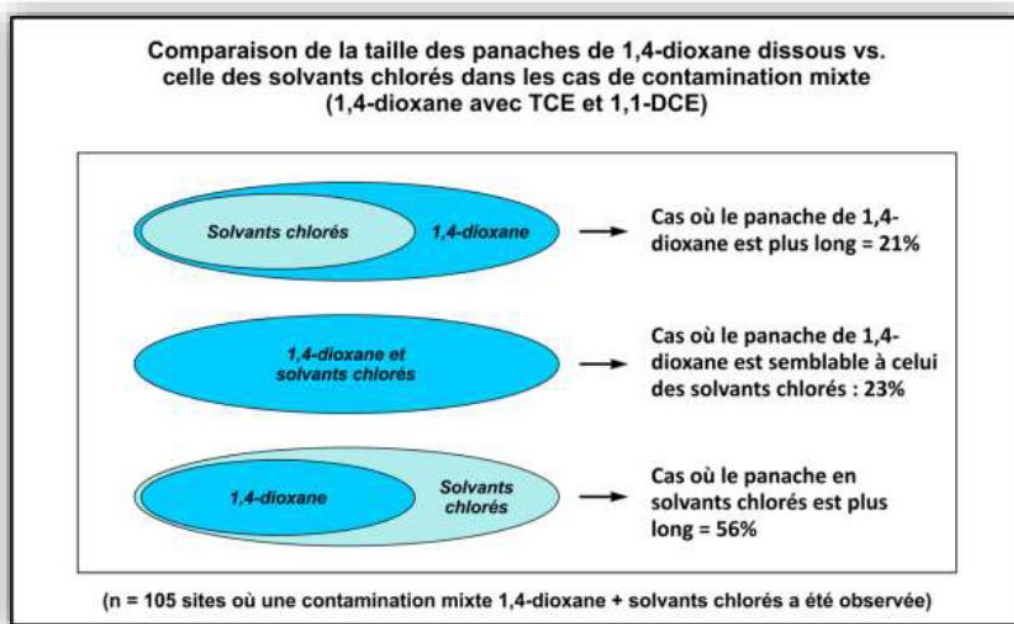


Figure 9 : Comparaison des longueurs de panache en 1,4-dioxane avec des composés chlorés (TCE et DCE) (d'après Adamson et al. 2016 cité dans INRS, 2016)

Source : OVAM, 2017

Sur la base des résultats obtenus grâce aux prélèvements de 72 piézomètres répartis sur 16 sites contaminés en TCA, en Flandres (Belgique), il a pu être établi que le 1,4-dioxane a une propagation verticale limitée ou nulle. En profondeur, les concentrations en 1,4-dioxane sont effectivement faibles par rapport à celles en TCA. Ces résultats reflètent la différence de densité entre ces 2 composés, à savoir une densité proche de celle de l'eau pour le 1,4-dioxane (1,03 kg/L) et une densité d'environ 1,3 kg/L pour le TCA. Les conclusions faites sur la base des résultats obtenus conduisent à une représentation conceptuelle du panache de contamination du 1,4-dioxane présenté en Figure 10. Le panache de 1,4-dioxane s'étend plus loin de la zone source que le panache d'éthanes chlorés dans les eaux souterraines en raison de sa mobilité accrue et de l'absence de dégradation naturelle. De plus, le panache de 1,4-dioxane se répand plus superficiellement dans l'aquifère que les éthanés chlorés.

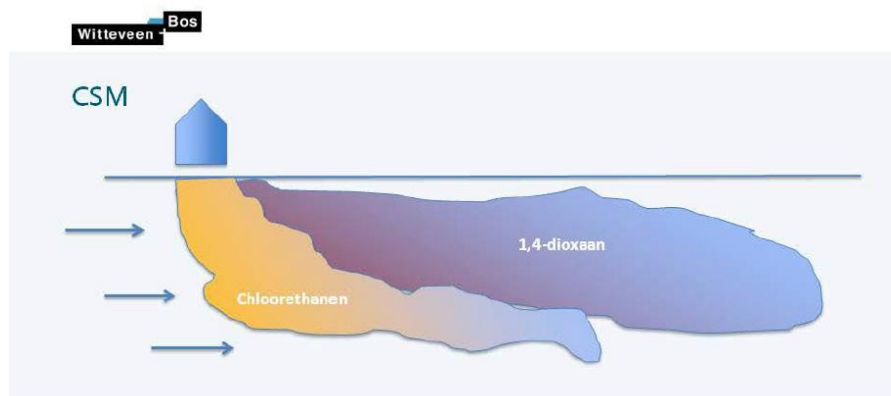


Figure 10 : Modèle conceptuel d'un panache de polluants dissous, composé d'éthanes chlorés et de 1,4-dioxane (SOURCE : OVAM, 2017)

Ce modèle conceptuel, qui suppose l'absence de produit pur, mériterait de faire l'objet de recherches complémentaires pour être validé et applicable à d'autres sites.

2.2.4 Toxicité

2.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : Houde, 2012

Chez l'humain, le 1,4-dioxane est rapidement absorbé par les voies respiratoires et par ingestion et dans une moindre mesure par contact cutané (OMS, 2005). Il est ensuite rapidement métabolisé et éliminé par l'organisme où il ne s'accumule pas (ib.). La présence de 1,4-dioxane dans l'eau souterraine peut affecter ces trois voies de pénétration.

Les effets généralement rapportés à court terme sont l'irritation des muqueuses et du système respiratoire ainsi que les dommages au foie et aux reins pouvant entraîner la mort dans certains cas. Les effets à long terme touchent également les dommages au foie et aux reins. Le potentiel génotoxique du 1,4-dioxane est considéré faible pour l'humain. Les preuves de sa cancérogénicité sont considérées comme suffisantes chez les rongeurs. En revanche, par manque de preuve suffisante de sa cancérogénicité chez l'humain, il est considéré comme « probablement » ou « possiblement » cancérogène par le Centre international de recherche sur le cancer de l'OMS et l'US EPA. (Environnement Canada et Santé Canada, 2010; US EPA, 2010a; OMS, 2005). En Europe, la proposition de modification de la classification relative à la cancérogénicité de la catégorie 2 (substance suspectée d'être cancérogène pour l'homme) en catégorie 1B (substance dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est supposé), sur la base de nouvelles données (ECHA, 2019), n'a pas encore été adoptée.

2.2.4.2 Bioaccumulation

Source : OVAM, 2017

Sur la base des propriétés de la substance, le 1,4-dioxane ne possède pas de potentiel de bioaccumulation dans les organismes vivants (OVAM, 2016, Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

2.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le 1,4-dioxane sont présentés dans le tableau ci-après.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
1,4-Dioxane	DX ; 1,4-diethylene-dioxyde ; diethylene oxyde ; p-dioxane ; tetrahydro-1,4-dioxane ; dioxyethylene-ether ; glycolethylène ether.	123-91-1	 C ₄ H ₈ O ₂	Probablement cancérigène pour l'homme	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	Carc. 2 (Suspected human carcinogen)	0,1 mg/kg/j	ATSDR 2012	Effets hépatiques	0,1 mg/m3 (0,03 ppm; 1 ppm=3,6 mg/m3)	ATSDR 2012	Effets respiratoires	0,1 (mg/kg/j)-1	US-EPA 2013	Adénome et carcinome hépatocellulaires	0,0077 (mg/m3)-1	OEHHA 1999	Adénome et carcinome hépatocellulaires
							0,03 mg/kg/j	US-EPA 2010	Toxicité sur le foie et le rein	3 mg/m3	OEHHA 2000	Effets sur le foie, le rein et hématologiques chez le rat	-	-	-	0,005 (mg/m3)-1	US-EPA 2013	Multiple (nasal, foie, rein, péritoine, glande mammaire, glande de Zymbal)
							0,016 mg/kg/j	OMS 2005	Tumeurs hépatocellulaires	0,03 mg/m3	US-EPA 2013	Métaplasie respiratoire et atrophie et de l'épithélium olfactif dans la cavité nasale	-	-	-	-	-	-
							0,05 mg/kg/j	Dourson et al. (2014) (consulté sur ITER)	Nécrose hépatique, tumeur du foie	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 6 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le 1,4-dioxane (revue effectuée début mai 2019)

2.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : INRS, 2016

Le 1,4-dioxane n'a pas de source naturelle connue (Environnement Canada et Santé Canada, 2010).

Les principales sources de pollution associée au 1,4-dioxane sont :

- Les lieux de production/utilisation du TCA et du 1,4-dioxane ;
- Les rejets d'eaux usées ;
- Les sites de stockage de déchets ;
- Les lieux de mauvaise gestion des solvants chlorés usés.

2.2.5.1 Les lieux de production/utilisation du TCA et du 1,4-dioxane

Les principales sources de 1,4-dioxane dans l'environnement sont associées à la fabrication et l'utilisation du TCA ainsi qu'à la fabrication de produits associés aux usages du 1,4-dioxane. Comme indiqué en 2.2, le TCA est ou a été utilisé notamment pour le nettoyage des métaux, la fabrication d'aérosols, le nettoyage à sec, la production de résines fluoropolymères et de substituts des CFC. Les produits associés aux usages du 1,4-dioxane sont nombreux et ont été présentés en 3.3.

En milieu industriel, les sources de pollution peuvent correspondre en particulier à des fuites ou des déversements accidentels ayant lieu lors d'opérations de transports ou à cause de conduites fuyardes.

Source : Santé Canada, 2018

Le 1,4-dioxane est souvent détecté dans les mêmes échantillons que les solvants chlorés : le TCE ou le TCA ont été détectés dans 93,7 % des puits d'eau souterraine des installations de l'US-Air Force où le 1,4-dioxane avait été détecté (n = 5 788 dans 49 installations) (Anderson et coll., 2012). Par ailleurs, dans une étude de 2 000 sites en Californie où les eaux souterraines avaient été contaminées par des solvants chlorés ou du 1,4-dioxane, un ou plusieurs solvants chlorés ont été détectés dans 95 % des échantillons contenant du 1,4-dioxane (Adamson et coll., 2014).

Source : Demers-Stepien 2013

Une autre source importante de 1,4-dioxane est sa formation en tant que sous-produit lors de plusieurs réactions d'éthoxylation. L'éthoxylation est un processus chimique au cours duquel l'oxyde d'éthylène est ajouté à des alcools gras ou à des acides gras pour produire des agents de surface non ioniques (tensioactifs). On trouve des tensioactifs éthoxylés dans les produits de nettoyage ménagers et industriels, les produits pharmaceutiques topiques, les cosmétiques (shampoings, savons liquides (ex. : gels douche, bains moussants), crèmes hydratantes...) et les détergents pour le linge en tant qu'agents moussants, émulsifiants et agents mouillants (Mohr, 2010).

2.2.5.2 Les rejets d'eaux usées

Les effluents provenant des installations industrielles et des stations d'épuration sont également des sources de 1,4-dioxane, vers les eaux de surface en particulier.

Une étude réalisée par l'Université de la Caroline du Nord s'est intéressée aux sources d'émission de 1,4-dioxane dans le plus important bassin versant de l'état, soit la rivière Cape Fear. Des échantillons d'eau de surface ont été prélevés entre octobre 2014 et juillet 2015 et les résultats de l'étude montrent que les effluents de trois usines de traitement d'eaux usées seraient en majorité responsables des concentrations élevées en 1,4-dioxane dans l'eau du bassin versant de la Cape Fear (Sun, M. et al., 2016).

Les concentrations mesurées varient de $<0,15 \mu\text{g/L}$ dans l'eau non contaminée de la rivière à plus de $436 \mu\text{g/L}$ en aval des effluents des usines de traitement. Dans l'effluent, les concentrations varient grandement avec des valeurs comprises entre $1,3 \mu\text{g/L}$ et $1\,405 \mu\text{g/L}$.

Source : OFEV, 2019

Dans le cadre d'une étude pilote menée en 2011 et 2012 concernant le 1,4-dioxane, ce composé a été essentiellement décelé aux stations de mesure fortement influencées par l'infiltration d'eaux de surface (OFEV, 2019). Il n'existe cependant pas de corrélation manifeste avec des indicateurs d'eaux usées communales (tels l'agent anticorrosif benzotriazole et différents résidus de médicaments). Il a par conséquent été supposé que le 1,4-dioxane parvenait plutôt dans les eaux souterraines par infiltration d'eaux superficielles qui servent de milieu récepteur à des déversements d'eaux usées industrielles. Le 1,4-dioxane pourrait également provenir d'aires d'exploitation contaminée et de décharges (ib.).

Plusieurs études réalisées aux États-Unis et au Japon ont montré que les concentrations de 1,4-dioxane mesurées dans les effluents traités d'une station d'épuration étaient du même ordre de grandeur que les concentrations de 1,4-dioxane dans les eaux usées non traitées (Skadsen et al., 2004 et Abe 1999).

Source : CIRSEEE, 2016

Le 1,4-dioxane a également été quantifié en Espagne dans des eaux usées, entre $1,4$ et $32,6 \mu\text{g/L}$.

Source : OVAM, 2017

Dans les effluents purifiés des sites de production de PET en Espagne, les concentrations de 1,4-dioxane ont été mesurées entre 100 et $31\,400 \mu\text{g/L}$ (Romero et al., 1998).

2.2.5.3 Les sites de stockage de déchets

Source : INRS, 2016

Le 1,4-dioxane serait fréquemment détecté dans les lixiviats issus de sites de stockage de déchets, de même que dans les gaz produits par ces sites. Les sites de stockage les plus susceptibles de relarguer le 1,4-dioxane dans les eaux souterraines et l'air sont ceux où ont été enfouis des résidus de distillation, des solvants usés, des filtres à peinture, des rejets de laboratoire, des résidus d'encre, des contenants de pesticides, des produits d'entretien ménager contenant du TCA, et des boues en provenance d'industrie du textile, de la production de résine et de membranes de cellulose d'acétate (Mohr, 2010). Les sites de stockage ayant reçu des cendres d'incinérateurs de déchets et les résidus de compaction à chaud des plastiques seraient également une source de relargage de 1,4-dioxane dans les eaux souterraines (Fujiwara et al., 2008; Yasuhara et al., 2003, cité dans Houde, H. 2012).

Source : Santé Canada, 2018

Les concentrations moyennes de 1,4-dioxane dans les lixiviats de décharge aux États-Unis varient de $118 \mu\text{g/L}$ dans les sites de stockage municipaux à $466 \mu\text{g/L}$ dans les sites d'élimination des déchets dangereux (Mohr et al., 2010).

Source : OVAM, 2017

Dans les décharges pour déchets dangereux au Japon, des concentrations de 1,4-dioxane ont été trouvées dans des lixiviats de 20 à $1\,370 \mu\text{g/L}$ (Yasuhara et al., 1997).

2.2.5.4 Les lieux de mauvaise gestion des solvants chlorés usés

Source : INRS, 2016

Les anciens lieux de dépôt des résidus de nettoyage des pièces métalliques (fonds de cuves) ainsi que les lieux de dépôt utilisés par les entreprises de récupération de solvants seraient les plus susceptibles d'être à l'origine d'une contamination en 1,4-dioxane dans les eaux souterraines. La contamination en 1,4-dioxane est alors associée à une contamination en solvants chlorés (Mohr et al., 2010) (Houde, H. 2012).

L'exemple d'Ann Arbor au Michigan illustre un tel cas. La contamination en 1,4-dioxane dans l'eau souterraine a été découverte au début des années 80. La contamination provient d'une manufacture de filtres médicaux où les eaux usées contaminées ont été stockées dans des lagunes d'eaux usées non revêtues, entre 1976 et 1986. Le panache d'eau souterraine contaminée fait 4,8 km de long et 1,6 km de large. Des concentrations allant jusqu'à 7 000 µg/L ont été détectées dans le panache à la source. La concentration maximale de 1,4-dioxane détectée dans un puits de surveillance hors site près du centre du panache était de 3 788 µg/L (Pall Corporation, 2004). La présence du panache a conduit à la fermeture d'un puits municipal située à l'ouest de la ville d'Ann Arbor (Stanton, 2016 a,b,c). En 2004, les concentrations de 1,4-dioxane ont été mesurées dans une station d'épuration à Ann Arbor, avant et après traitement. En février, avril et juin, les concentrations dans les eaux usées brutes étaient de 3, 2 et 3 g/L, respectivement. Les concentrations dans l'effluent traité étaient de 3, 1 et 3 pour ces mêmes mois (Skadsen, 2004). Les valeurs similaires dans les eaux avant et après traitement suggèrent que le 1,4-dioxane n'est pas facilement éliminé et passe par une station d'épuration municipale.

2.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

2.3.1 Milieu Eau

2.3.1.1 Eaux de consommation

2.3.1.1.1 France

Source : CIRSEE, 2018

Des eaux de surface ainsi que sept usines de traitement d'eau potable dans le bassin de la Seine- Normandie ont été échantillonnées en vue de l'analyse du 1,4-dioxane. Aucun des échantillons prélevés sur les eaux de surface n'ont des concentrations supérieures à la limite de quantification de 0,5 µg/L. Le 1,4-dioxane a été quantifié dans un des sept sites de traitement analysés. Sur une des usines de traitement, une concentration de 5 µg/L environ a été retrouvée sur tous les prélèvements effectués lors des différentes étapes du traitement de l'eau brute à l'eau traitée. Ceci confirme bien les difficultés qui existent à traiter cette molécule par des traitements conventionnels.

2.3.1.1.2 Etats-Unis

Source : INRS, 2016 et Santé Canada, 2018

Aux États-Unis, le 1,4-dioxane a été inclus au programme fédéral UCMR3 (Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule 2013-2015) de l'US-EPA. Ce programme a permis le suivi de plus de 5 000 systèmes publics d'approvisionnement en eau potable et la réalisation d'environ 35 000 analyses de 1,4-dioxane entre le 1^{er} janvier 2013 et le 31 décembre 2015. Les résultats ont montré la quantification à des concentrations supérieures à 0,07 µg/L dans 22 % des réseaux publics d'alimentation en eau testés, des concentrations supérieures à 0,35 µg/L dans 7 % des cas et l'absence de concentration supérieurs à 35 µg/L (U.S. EPA, 2017).

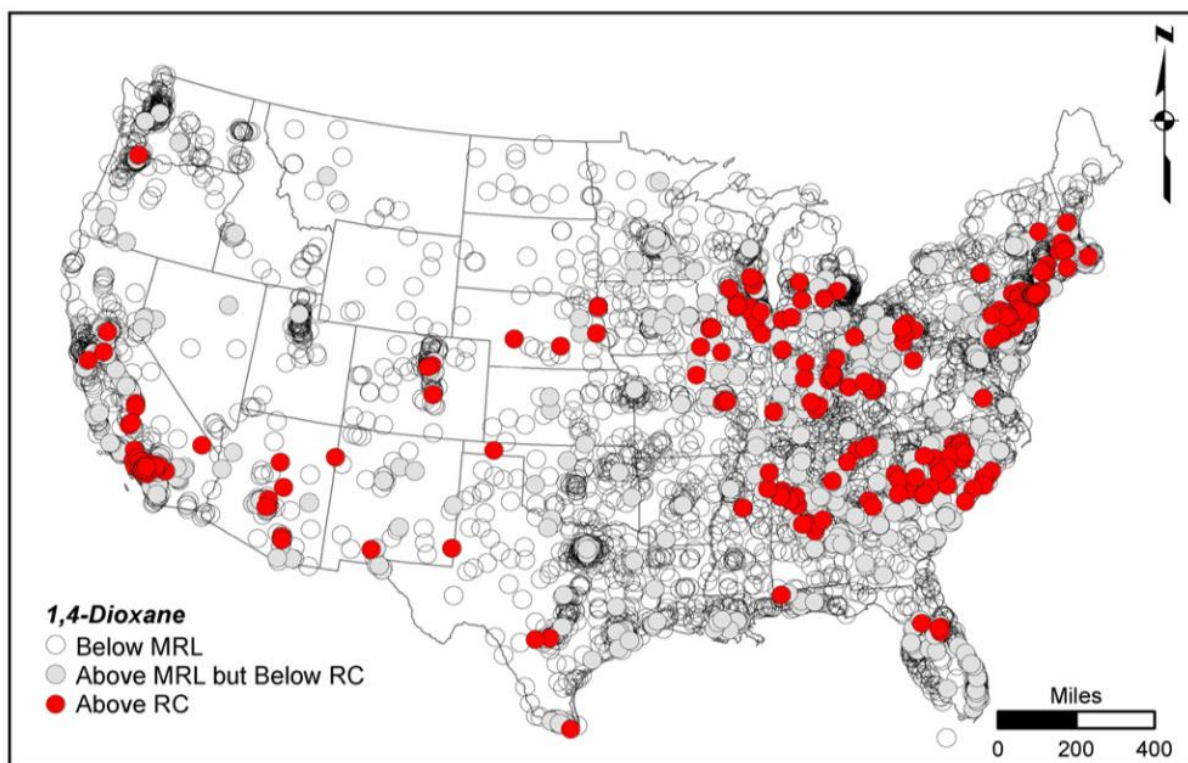


Figure 11 : Répartition géographique aux Etats-Unis des niveaux de concentration mesurés en 1,4-dioxane dans les systèmes publics d'approvisionnement en eau potable (MRL : minimum reporting limit ($0,07 \mu\text{g/L}$), RC : reference concentration ($0,35 \mu\text{g/L}$))

Source : Mohr, 2001

Le 1,4-dioxane est utilisé pour imprégner les membranes d'acétate cellulaire dans la production de filtres utilisés en osmose inverse et dans les filtres d'échantillonnage de laboratoire et d'eaux souterraines. L'installation de Gelman Sciences à Scio, au Michigan, qui fabrique des filtres d'échantillonnage des eaux souterraines, est le site de l'un des plus grands rejets de 1,4-dioxane dans les eaux souterraines des Etats-Unis. L'approvisionnement en eau des municipalités y a été touché (Michigan Department of Environmental Quality, 2001).

2.3.1.2 Eaux souterraines

2.3.1.2.1 France

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES) sont les suivants :

- 2 179 analyses sur 893 stations, entre 1996 et 2018 ;
- Quantification pour 6% des analyses ;
- Concentration maximale : $276\,000 \mu\text{g/L}$ et concentration moyenne : $19\,674 \mu\text{g/L}$;
- Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à $50 \mu\text{g/L}$ ²⁷ : 108 (soit 5,0 % des analyses).

²⁷ Valeur de l'OMS pour l'eau de boisson.

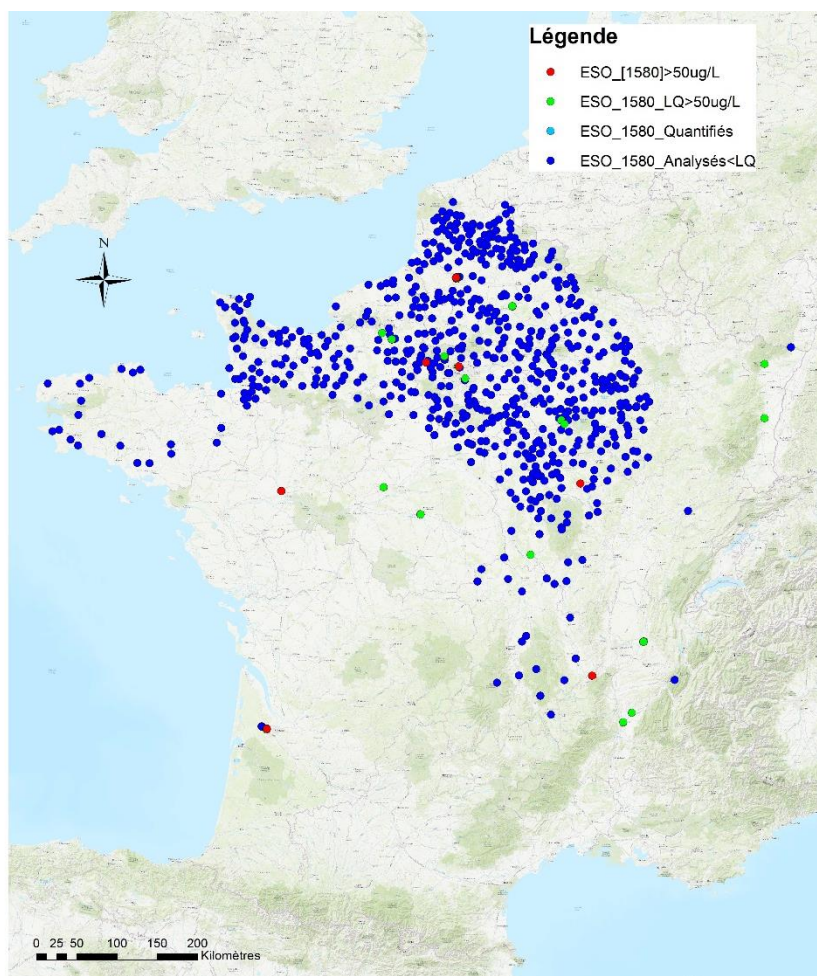


Figure 12 : Localisation des points de suivi du 1,4-dioxane dans les eaux souterraines, en France métropolitaine (Source : ADES)

2.3.1.2.2 Europe

Source : CIRSEE, 2016

Le 1,4-dioxane a également été quantifié en Espagne dans les eaux souterraines, à des concentrations comprises entre 3 et 8 µg/L (Tableau 7).

Type d'eau	Concentration (µg/L)
Forage 115	4,9
Forage 117	3
Forage 108	6,5
Forage 109	8
Forage 101	7
Forage 118	5

*Données AGBAR, 2014-2015.

Tableau 7 : Quelques valeurs de 1,4-dioxane dans les eaux souterraines en Espagne

Source : OVAM, 2016

Une campagne de mesures a été menée sur 16 sites en Flandre où une pollution connue au TCA était présente. Sur chaque site, quatre à cinq puits de surveillance dans la zone centrale de la pollution ont été échantillonnés et analysés pour le TCA, ses produits de dégradation (1,1-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène et chloroéthane), le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane. Sur deux sites, des mesures supplémentaires ont été effectuées pour étudier la présence de 1,4-dioxane dans la zone du panache.

Pour le 1,4-dioxane, il a été conclu que :

- Le 1,4-dioxane est mesuré dans les eaux souterraines sur l'ensemble des 16 sites de mesure, la concentration maximale mesurée de 1,4-dioxane étant de 26 000 µg/L ;
- Sur 13 des 16 sites (81%), la valeur 50 µg/L est dépassée ;
- Les concentrations mesurées de 1,4-dioxane dans les eaux souterraines sont souvent beaucoup plus élevées que ce à quoi on peut s'attendre sur la base du rapport de concentration dans le produit source (TCA stabilisé) ;
- Le 1,4-dioxane est plus mobile que les éthanes chlorés et présente des panaches d'eaux souterraines nettement plus importants que son produit d'origine, le TCA, et ses produits de dégradation.

Source : OFEV, 2019

Le 1,4-dioxane a été détecté dans les eaux souterraines surtout le long de la Limmat, du Rhin et du Rhône ou de leurs affluents. Les analyses ont porté sur les données validées du monitoring à long terme jusqu'à fin 2014, ainsi que sur les résultats de l'étude pilote « 1,4-dioxane » réalisée en 2011 et 2012. Le 1,4-dioxane a été détecté pour 21 des 259 stations de mesure échantillonnées en 2014. La concentration était supérieure à 1 µg/L pour deux d'entre elles. La valeur maximale de 6 µg/L fixée dans l'OPBD (Ordonnance sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public) n'a été dépassée pour aucune des stations.

2.3.1.2.3 Etats-Unis

Une étude au droit de 105 sites contaminés a été réalisée en Californie (Adamson et al. 2014). Cette étude avait permis de montrer l'importance de tenir compte de l'historique d'utilisation des solvants chlorés car les différences de longueur de panache observées pouvaient s'expliquer par le fait qu'une industrie avait pu privilégier l'utilisation historique de TCE (sans 1,4-dioxane) avant de remplacer le TCE par du TCA (avec 1,4-dioxane) (cf. 2.3.1). Par ailleurs, cette étude a montré concernant le 1,4-dioxane que :

- la longueur médiane des panaches était de 269m ;
- 11 % des panaches avait une étendue de plus de 1km ;
- la médiane des concentrations maximales était de 365 µg/L ;
- 76% des sites avec détection de TCA présentaient également des détections de 1,4-dioxane.

Source : USEPA, 2017

En 2016, le 1,4-dioxane avait été identifié sur plus de 34 sites de la liste des priorités nationales (NPL) de l'US-EPA (parmi les 1 689 sites NPL enregistrés aux États-Unis). Il pourrait être présent sur de nombreux autres sites mais les échantillons n'ont pas été analysés pour le détecter (EPA 2016b).

Source : INRS, 2016

La Figure 11 présente les résultats d'une enquête récente (Dombrowski, 2015) sur plus de 70 sites américains affectés par le 1,4-dioxane. Elle met en évidence le type d'utilisation des sites où le composé a été détecté, de même que les autres contaminants associés à la présence de 1,4-dioxane.

Les sites industriels (industries chimiques et pharmaceutiques) représentent la majorité (58%) des sites où le 1,4-dioxane a été détecté. Ces sites incluent les manufacturiers et utilisateurs de solvants chlorés. Les sites gouvernementaux et militaires représentent quant à eux chacun 20% de ces sites. De façon plus marginale, les sites associés à l'énergie (incluant les sites de production de pétrole et de gaz) totalisent 2% des sites où du 1,4-dioxane est détecté.

Conformément à son principal usage de stabilisateur de solvants chlorés, le 1,4-dioxane a été détecté en compagnie du trichloroéthylène (TCE), du 1,1-dichloroéthylène (DCE) ou du TCA dans 15 à 40% des cas répertoriés. En effet, il a été rencontré à près de 80% en compagnie de proportions variables de ces composés organiques (TCE/DCE/TCA). Il peut se retrouver parfois associé à une contamination au chrome (Cr), et à d'autres composés organiques. Le 1,4-dioxane a été rencontré seul (sans autres contaminants) dans 10% des cas analysés.

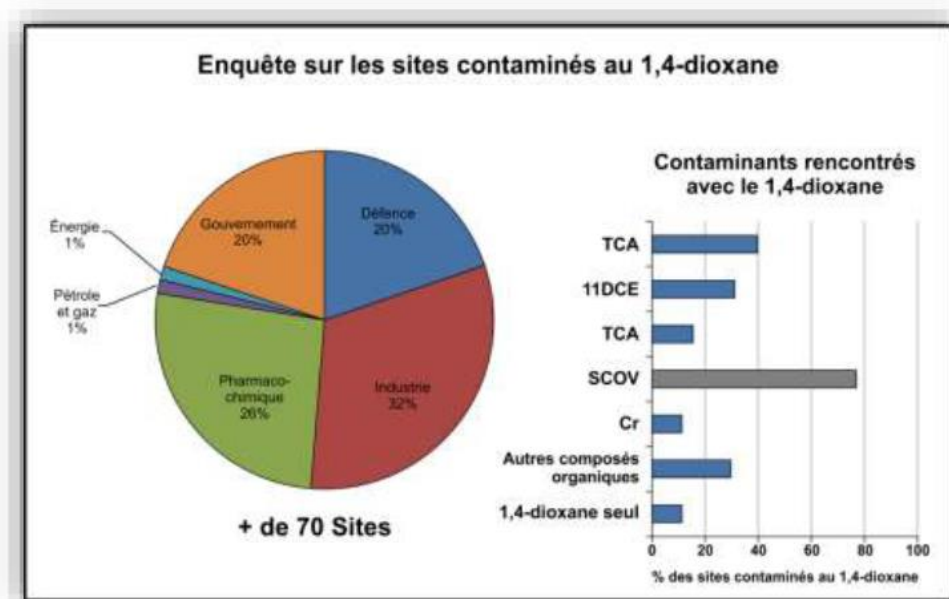


Figure 13 : Occurrence du 1,4-dioxane et des co-contaminants (d'après Dombrowski, 2015 cité dans INRS, 2016)

Une autre étude, ayant étudié la co-occurrence du 1,4-dioxane avec les solvants chlorés TCA et TCE dans 49 sites de la U.S. Air Force, rapporte que 94% des détections en 1,4-dioxane dans les puits d'observation étaient associées à la présence de TCA ou TCE (64% des détections étant associées au TCE seulement) (Anderson et al., 2012).

2.3.1.2.4 Reste du monde

Source : Houde, 2012

Une étude portant sur le 1,4-dioxane dans l'eau a été menée au Japon, sur une période de trois ans. Dans cette étude, des échantillons d'eau souterraine ont été analysés pour le 1,4-dioxane ainsi que pour le TCA, le trichloroéthylène (TCE), le tétrachloroéthylène (PCE) et le dichlorométhane (DCM). Les résultats d'analyse ont révélé que le TCA se retrouve avec le 1,4-dioxane dans 87,2 % des échantillons alors que le DCM, le PCE et le TCE ont respectivement accompagné le 1,4-dioxane dans 32,2 %, 24,0 % et 2,3 % des cas. (Abe, 1999).

2.3.1.3 Eaux de surface

2.3.1.3.1 France

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur la qualité des eaux de surface (Naiades) sont les suivants :

- 15 007 analyses sur 1 374 stations, entre 2014 et 2017 ;
- Quantification pour 50 analyses (soit 0,3% des analyses) ;
- Concentration maximale : 2 500 µg/L et concentration moyenne : 160,6 µg/L ;
- Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 50 µg/L : 30 (soit 0,2 % des analyses).

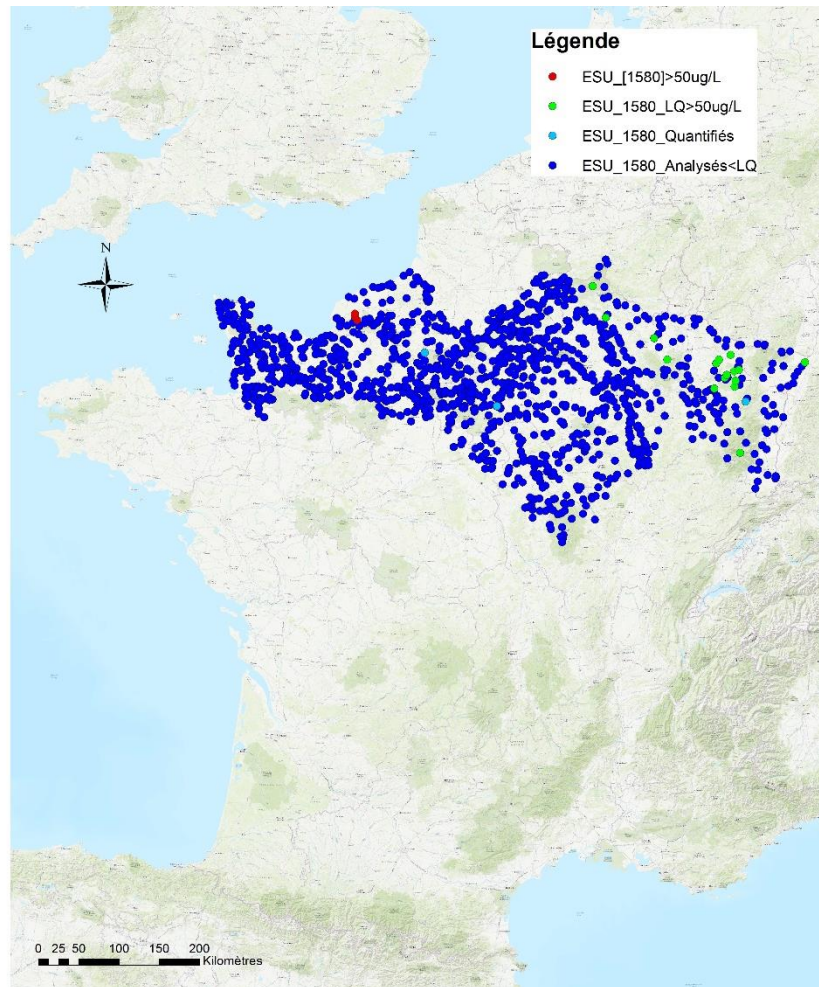


Figure 14 : Localisation des points de suivi du 1,4-dioxane dans les eaux de surface, en France métropolitaine (Source : Naiades)

2.3.1.3.2 Europe

Source : CIRSEEE, 2018

Le 1,4-dioxane a été quantifié en Espagne dans les eaux de surface. Parmi les 8 analyses effectuées, les concentrations sont comprises entre 0,6 et 8,4 µg/L.

Stepien et al (2014) ont mesuré le 1,4-dioxane à hauteur de 2,2 µg/L dans la rivière Oder et 0,86 µg/L dans le Main et le Rhin (Allemagne).

2.3.1.3.3 Canada

Source : Santé Canada, 2018

Les rejets de 1,4-dioxane dans l'environnement sont déclarés dans le cadre de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP). Les rejets dans les plans d'eau ont totalisé 7 400 kg en 2011, 3 900 kg en 2012, 3 200 kg en 2013, 3 100 kg en 2014 et 4 300 kg en 2015 (INRP, 2016).

2.3.2 Sols

Aucune donnée n'a été trouvée concernant la présence de 1,4-dioxane dans les sols.

Toutefois, le faible potentiel d'adsorption du 1,4-dioxane suggère que les sols ne sont très probablement pas un compartiment où ce composé est présent en grande quantité.

Source : Santé Canada, 2018

Il est à noter que, au Canada, aucun rejet de 1,4-dioxane dans le sol n'a été déclaré dans le cadre de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP). Par ailleurs, un rapport de Golder Associates (1987) stipule que le 1,4-dioxane n'a pas été détecté dans les sols des milieux urbains au Canada (limite de détection de 100 µg/kg).

2.3.3 Sédiments

Aucune donnée n'a été trouvée concernant la présence de 1,4-dioxane dans les sédiments. En particulier, aucune donnée dans ADES.

Comme pour les sols, le faible potentiel d'adsorption du 1,4-dioxane suggère que les sédiments ne sont très probablement pas un compartiment où ce composé est présent en grande quantité.

2.3.4 Autres milieux

2.3.4.1 Air

Source : Santé Canada, 2018

Fellin et Otson (1997) ont estimé les concentrations de 1,4-dioxane à 0,646 µg/m³ dans l'air ambiant et à 0,685 µg/m³ dans l'air intérieur au Canada. Des études menées aux États-Unis en 1984 ont révélé des concentrations de 1,4-dioxane allant jusqu'à 4,2 µg/m³ dans l'air intérieur et 4,6 µg/m³ dans l'air extérieur et des concentrations médianes allant jusqu'à 0,26 µg/m³ et 0,27 µg/m³ respectivement dans l'air intérieur et extérieur, (Pellizzari et coll., 1986). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres échantillons d'air aux États-Unis (Harkov et coll., 1984; Shah et Singh, 1988; Brown et coll., 1994).

Au Canada, les rejets de 1,4-dioxane dans l'environnement sont déclarés dans le cadre de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP). Les rejets dans l'air ont totalisé 13 000 kg en 2011, 888 kg en 2012, 934 kg en 2013, 64 kg en 2014 et 1 100 kg en 2015.

2.3.4.2 Aliments

Source : Santé Canada, 2018

Des données au Japon et aux États-Unis indiquent que le 1,4-dioxane est présent dans plusieurs groupes alimentaires (Nishimura et coll., 2005). L'exposition au 1,4-dioxane par voie alimentaire a été estimée dans l'évaluation préalable du 1,4-dioxane de 2010 (Environnement Canada et Santé Canada, 2010). L'évaluation a supposé que le 1,4-dioxane

était présent comme impureté dans quatre additifs alimentaires autorisés (polysorbate 60, 65 et 80 et polyéthylène glycol) au niveau maximal autorisé par les normes de qualité alimentaire pour ces additifs alimentaires (10 mg de 1,4-dioxane par kg d'additif alimentaire) (US Pharmacopeial Convention, 2008). Il a été estimé que la plus forte exposition au 1,4-dioxane provenant d'additifs alimentaires survient chez les enfants âgés de 1 à 4 ans (~0,335 µg/kg poids corporel [p.c.] par jour). Les estimations données dans cette analyse sont jugées conservatrices, car elles reposent sur l'utilisation de la quantité maximale d'additifs alimentaires autorisés, sur la limite maximale de résidus de 1,4-dioxane dans les additifs alimentaires autorisés et sur l'hypothèse selon laquelle aucun autre additif alimentaire autorisé pour le même effet technique n'était utilisé, et elles ne tiennent pas compte des pertes dues à la volatilité en raison du faible point d'ébullition du 1,4-dioxane.

L'apport par voie alimentaire des nourrissons (< 6 mois) se fait principalement par le lait maternel ou les préparations pour nourrissons, dans lesquels les concentrations de 1,4-dioxane n'ont pas été analysées. Un modèle pharmacocinétique physiologique étudiant le transfert de 1,4-dioxane par le lait maternel chez les femmes exposées au travail a prédit un transfert important par le lait maternel (18 % du 1,4-dioxane inhalé) en dépit d'un coefficient de partage lait-sang expérimental de 0,89, ce qui laisse présager que la concentration de 1,4-dioxane à l'équilibre soit plus élevée dans le sang que dans le lait maternel (Fisher et coll., 1997). Environnement Canada et Santé Canada (2010) ont présenté une estimation de la limite supérieure de l'absorption journalière de 1,07 µg/kg p.c. par jour pour les nourrissons nourris au lait maternel en raison de la quantité d'eau requise pour reconstituer la préparation.

2.3.4.3 Produits de consommation

Source : Mohr, 2001

Les cosmétiques contenant des agents de surface éthoxylés²⁸ peuvent être contaminés par le 1,4 dioxane (Scalia et al, 1992). Dans la fabrication des shampoings, le 1,4-dioxane est introduit dans le produit par l'utilisation de sulfates d'alcool gras éthoxylés comme agents nettoyants. Une variété de produits cosmétiques disponibles dans le commerce, y compris des shampoings, des savons liquides, des crèmes solaires, des lotions hydratantes, des baumes après-rasage, des lotions pour bébés, des crèmes de jour et des lotions capillaires, ont été analysés pour le 1,4-dioxane ; 56% du total des produits étudiés contenaient du 1,4-dioxane à des niveaux allant de 3,4 à 108,4 mg/kg (Italia et Nunes, 1991).

De nombreux producteurs ont entamé des procédures de stripping sous vide dans leur fabrication de sulfates d'alcool gras pour limiter la contamination de leurs produits par le 1,4-dioxane.

Source : Santé Canada, 2018

L'exposition des consommateurs au 1,4-dioxane se produit par inhalation ou par contact cutané avec des produits contenant des tensioactifs éthoxylés, y compris des produits de soins personnels et des savons/détergents. Le 1,4-dioxane a été détecté dans divers produits de consommation jusqu'à 45,5 mg/kg dans le shampoing capillaire, 0,14 mg/kg dans le revitalisant capillaire, 7,5 mg/kg dans le savon à mains et 15,7 mg/kg dans les gels

²⁸ Les composés suivants font partie des ingrédients éthoxylés couramment utilisés dans les shampoings et autres produits cosmétiques : Laureth sulfate de sodium ; Laureth sulfate d'ammonium ; Laureth sulfate de triéthanolamine ; Cocamide ; Cocamide DEA ; ingrédients avec TEA, MEA, DEA, MIPA, PEG ; Polysorbates ; Triéthanolamine ; Sulfate (sulfonate) d'oléfine en C14-16 de sodium ; sulfosuccinate d'oléomido disodique ; cocamidopropylbétaine ; iséthionate de cocoyle d'ammonium ; laurylsulfate d'ammonium ; sulfonate de parareth en C12-15 de sodium ; cocoamphodiacétate disodique. La présence de ces ingrédients n'équivaut pas à la présence de 1,4-dioxane, elle n'établit une probabilité accrue de sa présence que si l'élimination sous vide du 1,4-dioxane n'est pas employée pendant la fabrication.

de douche, mais n'a pas été détecté dans le détergent à lessive (LD) < 5 mg/kg (Scalia et Menegatti, 1991; Fuh et coll., 2005; Makino et coll., 2006; Tanabe et Kawata, 2008; Tahara et coll., 2013). Dans leur résumé d'un sondage mené par la Food and Drug Administration des États-Unis sur des produits cosmétiques contenant du 1,4-dioxane, Black et coll. (2001) ont fait état de concentrations allant jusqu'à 279 mg/kg dans les produits cosmétiques et supérieures à 85 mg/kg dans les shampooings pour enfants. Le 1,4-dioxane peut pénétrer dans la peau et être absorbé après une application ou une exposition topique (Marzulli et coll., 1981). Cependant, la majeure partie du 1,4-dioxane s'évapore avant le contact avec la peau en raison de sa nature volatile et il continue à s'évaporer une fois appliqué, ce qui donne un temps de contact court.

Environnement Canada et Santé Canada (2010) ont évalué le risque d'exposition à plusieurs produits de consommation dans divers groupes d'âge. Les femmes ont été considérées comme le groupe démographique le plus fortement exposé en raison de l'utilisation de produits cosmétiques et d'autres produits de consommation. L'absorption globale estimée de 1,4-dioxane pour l'utilisation quotidienne de shampooing capillaire, de revitalisant capillaire, de gel de douche et d'hydratant corporel était de 1,2 µg/kg p.c. par jour chez les femmes, principalement par inhalation de 1,4-dioxane volatilisé. L'analyse de l'exposition a révélé que l'apport de 1,4-dioxane chez les enfants âgés de 0 à 6 mois (par l'utilisation quotidienne d'hydratants pour la peau, de shampooing pour les cheveux et de produits de lavage corporel) était minime (absorption totale estimée de $4,2 \cdot 10^{-5}$ mg/kg p.c. par jour). En outre, l'exposition aux produits de nettoyage ménager, y compris les liquides de lavage de vaisselle et les détergents, a également été jugée minime (absorption totale estimée de $2,9 \cdot 10^{-4}$ mg/kg p.c. par jour).

2.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

2.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et analyses

2.4.1.1 Echantillonnage

2.4.1.1.1 Eaux

2.4.1.1.1.1 Localisation des piézomètres

Source : Houde, 2012

Houde (2012) présente un ordre de priorité des sites pour lesquels une contamination en solvants chlorés est connue et qui devraient faire l'objet d'un suivi environnemental pour le 1,4-dioxane.

Cet ordre de priorité est le suivant :

- 1) Les sites qui sont connus pour avoir été contaminés au TCA, puisque le TCA est le solvant chloré le plus susceptible d'être à l'origine de la contamination d'un panache au 1,4-dioxane. Certains sites peuvent être exclus si la composition originale du TCA est connue et qu'elle montre que le 1,4-dioxane n'était pas présent dans le mélange ;
- 2) Les sites sur lesquels des panaches d'eau contaminée par les produits de dégradation du TCA, soit le 1,1-dichloroéthane (DCA), le 1,1-dichloroéthylène (DCE), le chloroéthane et le chlorure de vinyle sont également des candidats pour le suivi du 1,4-dioxane ;
- 3) Les panaches contenant du dichlorométhane (DCM), puisque le 1,4-dioxane y a également été historiquement associé ;
- 4) Les panaches contenant du tétrachlorure de carbone, du trichloroéthylène (TCE) et du tétrachloroéthylène (PCE), c'est-à-dire des solvants utilisés à des époques différentes par rapport au TCA. Houde (2012) note que leur présence pourrait servir d'indicateur dans des cas où le TCA serait entièrement dégradé.

Si la présence d'un panache d'eau souterraine contaminée renfermant des solvants chlorés en phase dissoute est suspectée mais pas encore confirmée par des forages et des analyses chimiques, alors le 1,4-dioxane devrait faire partie des paramètres de suivi, notamment si son usage ou l'usage de solvants chlorés qui le renfermaient sont documentées.

Etant donné que les technologies de décontamination de l'eau souterraine habituellement utilisées pour les solvants chlorés sont inefficaces pour traiter le 1,4-dioxane, il faudra également tenir compte des sites traités avec les méthodes traditionnelles, puisqu'ils présentent toujours un risque de présenter une contamination au 1,4-dioxane.

Source : INRS, 2016

Pour les cas où un panache en solvants chlorés (TCA, TCE, etc. et leurs sous-produits de dégradation) est déjà identifié ou défini et des puits d'observation sont déjà installés à l'intérieur (et à l'extérieur) d'un panache d'eau souterraine contaminée, alors le 1,4-dioxane devrait d'abord être analysé dans des échantillons prélevés à partir des puits existants. Ensuite, des puits additionnels pourraient être aménagés en aval hydraulique des limites du panache (solvants chlorés et leurs sous-produits de dégradation), afin de déterminer si le panache de 1,4-dioxane excède en longueur et en superficie celui des autres composés chlorés (MassDEP, 2015b). La détermination des directions aval doit être établie en fonction du modèle conceptuel et d'une carte piézométrique détaillée du secteur.

Si aucun puits n'existe sur le site potentiellement contaminé et le panache qui y serait potentiellement associé, alors une campagne de caractérisation ciblant les solvants chlorés et le 1,4-dioxane devrait être entreprise. Le choix des paramètres analytiques devra être validé par une étude de caractérisation environnementale abordant notamment l'historique d'utilisation des solvants chlorés et de leur composition. Les puits devraient être initialement aménagés dans la source potentielle de contamination, puis vers l'aval hydraulique de cette dernière (MassDEP, 2015b). Le modèle conceptuel du site devra être mis à jour au fur et à mesure de l'acquisition des nouvelles données sur la stratigraphie, les propriétés hydrogéologiques et la distribution des composés chlorés et du 1,4-dioxane.

Source : Houde, 2012

Une fois les sites sélectionnés, il est également important de posséder une bonne compréhension des conditions hydrogéologiques de chaque site ainsi que de la position de l'ensemble du panache, puisque le 1,4-dioxane se trouve au front de ce dernier. Si la queue du panache est échantillonnée, au lieu du front, il est possible de passer à côté de la contamination en 1,4-dioxane et de conclure à tort que le panache en est entièrement exempt. Si l'analyse du panache ne révèle pas de TCA et que l'historique du site à l'origine du déversement révèle que le solvant chloré analysé dans le panache a été utilisé après le TCA, ces deux indices portent à croire que le 1,4-dioxane sera d'autant plus décalé à l'aval du panache investigué.

2.4.1.1.1.2 Equipement des piézomètres

Source : INRS, 2016

L'aménagement des puits d'observation pour le suivi environnemental du 1,4-dioxane devrait être réalisé conformément aux pratiques standards utilisées pour le suivi des solvants chlorés. Si le panache d'eau contaminée recoupe plusieurs unités hydrostratigraphiques (ex. roc, till, sable), alors l'aménagement des puits devrait permettre d'échantillonner individuellement ces différentes unités (ex. puits multi-niveaux ou piézomètres en flûte de Pan). Une telle approche permet également de faire un suivi des niveaux d'eau par unité hydrostratigraphique, et ainsi déterminer les propriétés hydrauliques de chacune des unités interceptées (perméabilité et direction d'écoulement de l'eau souterraine, notamment).

2.4.1.1.1.3 Fréquence d'échantillonnage

Source : INRS, 2016

Un suivi semestriel des concentrations en phase dissoute est recommandé (US EPA 2016). Une telle fréquence permet d'apprécier les variations annuelles en concentrations à l'intérieur du panache. Ces suivis peuvent être réalisés en condition de nappe basse (ex. en hiver juste avant la fonte des neiges), et en condition de nappes hautes (ex. au printemps et à l'automne).

2.4.1.1.1.4 Prélèvement

Source : INRS, 2016

En raison des propriétés physico-chimiques du 1,4-dioxane dans l'eau, la plupart des méthodes d'échantillonnage sont applicables pour ce composé. Bien que les méthodes à fort débit soient applicables en raison de la faible volatilité du 1,4-dioxane en solution dans l'eau, les méthodes d'échantillonnage favorisant un faible débit et un faible rabattement devraient être privilégiées.

Le suivi des préconisations habituelles pour l'échantillonnage des composés volatils est recommandé, notamment :

- Le contact de l'échantillon avec l'air doit être évité le plus possible pour empêcher l'introduction fortuite de contaminants atmosphériques et pour prévenir la fuite des contaminants en solution dans l'eau échantillonnée vers l'atmosphère ;
- Pour les eaux souterraines, la technique de prélèvement doit minimiser le rabattement dans le puits et le contact de l'eau échantillonnée avec l'air.

Les conditions de conditionnement et de conservation doivent être cohérentes avec les méthodes d'analyse des échantillons qui seront mises en œuvre au laboratoire. Comme pour tout composé, un échange préalable avec le laboratoire d'analyse est donc important afin notamment d'obtenir le flaconnage approprié (avec éventuellement un agent de conservation) et connaître les délais de conservation des échantillons.

Pour les eaux souterraines, hormis les méthodes conventionnelles de prélèvement (pompe à vessie, pompe péristaltique, pompe à inertie...), divers échantillonneurs passifs des composés organiques solubles peuvent être utilisés :

- Rigid Porous Polyethylene Samplers RPP (Figure 15) : Ce système de prélèvement fait partie des échantillonneurs à l'équilibre, c'est-à-dire de dispositifs qui permettent un prélèvement suite à la diffusion, jusqu'à l'équilibre, des contaminants d'intérêt entre le dispositif et le milieu échantillonné. Il s'agit de tubes de polyéthylène rigide d'environ 18 cm de long et 4cm de diamètre, remplis d'eau ultrapure. Ces tubes sont rebouchés à chaque extrémité puis descendus dans le piézomètre pour équilibrage avec les eaux souterraines. La diffusion se produit au travers de la paroi du tube dont la taille des pores est comprise entre 6 et 15 μm . Ces tubes sont utilisés pour l'échantillonnage des composés organiques volatils et des composés organiques solubles (O'Neill, 2006). Une étude a démontré que la concentration en 1,4-dioxane dans l'eau à partir d'échantillons prélevés avec un RPP était comparable à celle obtenue avec des méthodes conventionnelles. Pour un temps de résidence de 14 jours, une concentration de 74 $\mu\text{g/L}$ en 1,4-dioxane a été obtenue avec un RPP, comparativement à 80 $\mu\text{g/L}$ par des méthodes conventionnelles. Après 28 jours de résidence, le résultat du RPP était de 67 $\mu\text{g/L}$ comparativement à 64 $\mu\text{g/L}$ par échantillonnage conventionnel. Ces résultats restent à l'intérieur des marges d'erreurs de la méthode analytique (O'Neill, 2006). Une autre étude comparative dans des puits d'observation ayant de faibles taux de recharge a démontré un coefficient de corrélation de 0.92 entre les résultats avec un RPP et les échantillonnages conventionnels (O'Neill, 2006). Enfin, une troisième étude a démontré que le RPP était moins fiable pour l'échantillonnage du 1,4-dioxane que le Snap sampler en le comparant avec des méthodes à faibles débits (Parsons, 2005).



Figure 15 : Échantillonneur passif par diffusion

- Snap sampler (Figure 16) : Ce dispositif fait partie de la famille des échantillonneurs discrets, c'est-à-dire des échantillonneurs qui permettent un prélèvement ponctuel et instantané d'un échantillon d'eau sans purge préalable. Le dispositif est constitué d'une bouteille en verre ou en polyéthylène fermée par des capsules « Snap » à chaque extrémité. Le corps du préleveur est suspendu avec un dispositif constitué par un tube de polyéthylène dans lequel se trouve un câble. Une étude comparative de terrain menée sur un site de Los Angeles a démontré que l'échantillonneur discret procurait des concentrations en 1,4-dioxane dans l'eau souterraine 80% supérieures à celles mesurées dans des échantillons prélevés par une méthode conventionnelle après une purge de 3 fois le volume d'eau dans le tubage du puits. (2 330 µg/L au Snap Sampler contre 1 310 µg/L par échantillonnage conventionnel) (S. Britt, communication personnel, 2007 dans Mohr et al., 2010). D'autres essais avec des prélèvements à faible débit ou avec des instruments statiques réalisés à la McClellan Air Force Base près de Sacramento, Californie, ont démontré que l'échantillonneur discret avait produit des concentrations supérieures en 1,4-dioxane par rapport aux autres types d'échantillonnage (faible débit ou statique sans débit).



Figure 16 : Échantillonneur discret (Snap sampler)

- **Gore™ sampler module** : Ce dispositif fait partie des échantillonneurs intégratifs, c'est-à-dire des échantillonneurs qui permettent la diffusion et la sorption des contaminants d'intérêt sur ou dans l'échantillonneur passif (résultats intégratifs dans le temps). Il s'agit d'un dosimètre semi-quantitatif en forme de tubes aplatis constitués d'un mélange d'adsorbants disposé dans une membrane hydrophobe en PTFE, le Gore-Tex. Les adsorbants sont protégés de l'eau. Les contaminants se partitionnent entre l'eau à l'extérieur de l'échantillonneur et l'air de l'autre côté de la membrane en fonction de leur constante de Henry. Les contaminants s'adsorbent ensuite par diffusion indépendamment de la concentration ou de la vitesse d'écoulement de l'eau. Les contaminants adsorbés sont désorbés thermiquement et analysés par GC-MS. Le dispositif fait environ 15 cm de long et peut être utilisé pour établir un profil vertical de variation des concentrations le long de la crépine (Anderson, 2005). Pour des faibles concentrations de 1,4-dioxane, composé ayant une constante de Henry faible, le Gore sampler doit rester suspendu dans le piézomètre plus longtemps que pour des composés plus volatils.



Figure 17 : Gore™ Module

Il est à noter que les échantillonneurs de type Passive Diffusion Bag (PDB) sont adaptés pour l'échantillonnage des composés organiques volatils mais pas pour le 1,4-dioxane. En effet, des essais de terrains suggèrent que le 1,4-dioxane ne diffuse pas bien dans les sacs (Parsons, 2005).

2.4.1.1.2 Sols

Source : INRS, 2016

Très peu de publications traitent de l'échantillonnage des sols pour le 1,4-dioxane en raison principalement de sa grande solubilité dans l'eau et de sa très faible adsorption sur les particules de sol. Les échantillons de sol ont une utilité limitée particulièrement pour les déversements anciens (MassDep, 2015a). Cependant, il peut être intéressant d'échantillonner les sols dans la zone de la source avec une haute résolution afin de connaître l'origine et la répartition du 1,4-dioxane, et dans la zone du panache afin d'évaluer son degré de maturité et identifier les enjeux pour la réhabilitation (Quinnan et Curry, 2016). Dans le panache, le 1,4-dioxane circulera initialement dans les horizons les plus perméables et diffusera par la suite dans les horizons de sols fins qui l'emmagasineront (Payne et al., 2008; Suthersan et al., 2010). Lorsque la zone source sera enlevée ou épuisée et que la concentration en 1,4-dioxane dans les horizons les plus perméables sera réduite, le 1,4-dioxane sera relargué dans les horizons perméables à partir des horizons fins (Figure 18).

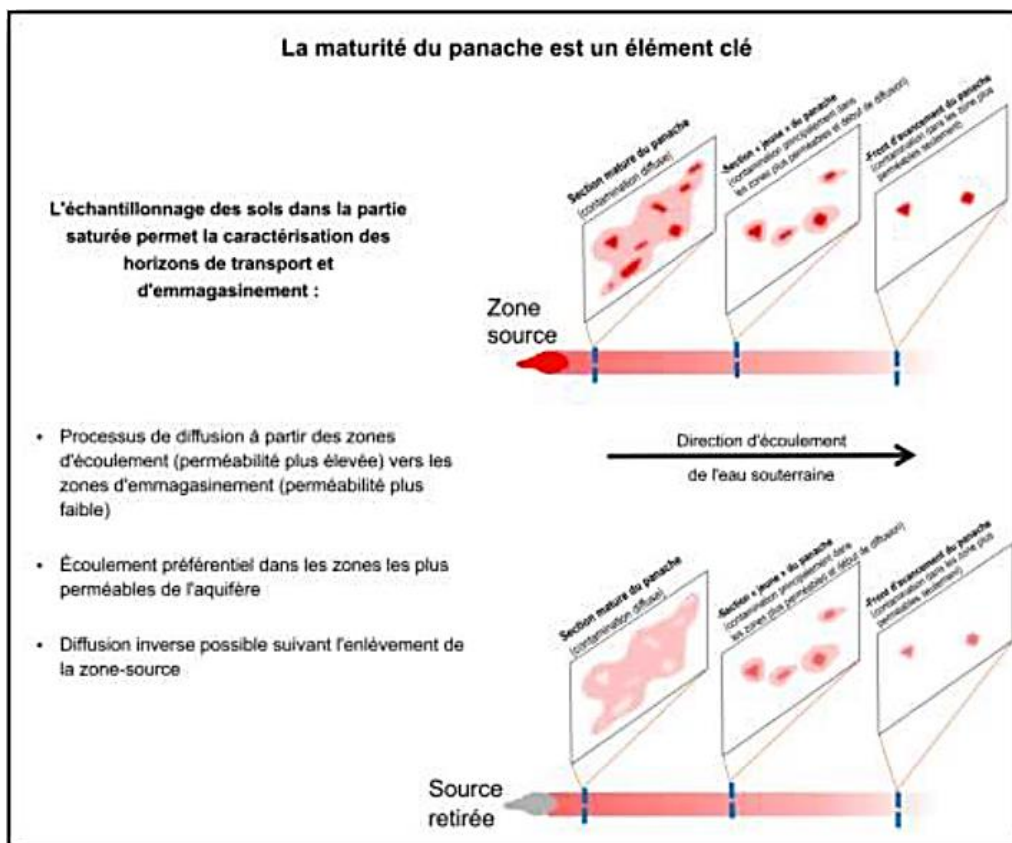


Figure 18 : Évolution d'un panache de 1,4-dioxane en fonction de la distance et du temps tel que défini par l'échantillonnage des sols (d'après Payne et al., 2008 et Suthersan, 2010).

Si la masse de 1,4-dioxane associée au sol est suffisante pour permettre la caractérisation de la distribution du 1,4-dioxane (par exemple à l'intérieur d'une zone source), alors les sols devraient être échantillonnés en continu sur toute l'épaisseur de l'aquifère contaminé, et ce en raison de la densité élevée des solvants chlorés et de leur potentiel de migration verticale dans la partie saturée des sols (Mercer et Cohen, 1990).

Si des couches granulométriques différentes sont interceptées, alors les échantillons devraient être prélevés en fonction des différentes couches granulométriques. Ceci permettra de caractériser le degré de diffusion du 1,4-dioxane entre les couches plus perméables et celles moins perméables. Ces résultats permettront de statuer sur la maturité de la zone source (Payne et al., 2008; Suthersan, 2010).

Le suivi des préconisations habituelles pour l'échantillonnage des composés volatils est recommandé, notamment :

- Minimiser le contact de l'échantillon avec l'atmosphère ;
- Favoriser les techniques d'échantillonnage remaniant le moins possible les échantillons ;
- Pas d'échantillon composite ;
- En cas d'analyses multiples, utiliser un contenant spécifique au composé afin de minimiser les risques de perte de produits volatils lors de la manipulation de l'échantillon au laboratoire.

Comme pour tout composé, un échange préalable avec le laboratoire d'analyse est important afin notamment d'obtenir le flaconnage approprié et connaître les délais de conservation des échantillons. Étant donné que le 1,4-dioxane est photodégradable, il est recommandé de placer l'échantillon dans un pot en verre ambré ou recouvert d'un papier d'aluminium. Puisqu'il est non volatil en présence d'eau, un espace d'air dans le pot ne

devrait pas modifier le résultat d'analyse d'un sol humide. Par contre, si le sol est sec il est préférable de remplir complètement le pot. À moins que le déversement soit récent et important, il est peu probable de retrouver de fortes concentrations de 1,4-dioxane dans un sol sec. Puisque le 1,4-dioxane peut se retrouver dans de nombreux produits, il est recommandé de réaliser plus régulièrement des blancs de terrain afin de s'assurer de l'absence de 1,4 dioxane sur le matériel d'échantillonnage, en particulier si celui-ci est nettoyé avec un détergent (MassDEP, 2015c).

2.4.1.1.3 Air et gaz du sol

Aux Etats-Unis, le 1,4-dioxane dans l'air ambiant ou intérieur est généralement échantillonné au moyen de conteneurs en dépression de type canisters. Les canisters sont des conteneurs métalliques à volume fixe en acier inoxydable, dont les surfaces internes ont été traitées pour éviter l'adsorption des composés. Ce conteneur est préalablement nettoyé et mis en dépression au laboratoire. L'air est prélevé par la mise en place d'un détendeur sur le conteneur qui va capter l'air par la différence de pression entre le conteneur et l'air prélevé. L'ouverture du détendeur est réglée afin d'assurer un remplissage du conteneur selon la durée de prélèvement souhaitée. À la fin de l'échantillonnage, le conteneur scellé est envoyé en laboratoire où l'air prélevé est analysé.

Pour les gaz du sol, l'échantillonnage est généralement effectué aux Etats-Unis de manière directe, en appliquant une dépression ou en pompant les gaz du sol dans un tube crépiné et en guidant l'air aspiré via un flexible vers un conteneur de nature variable : canister, sac Tedlar ou autres polymères, etc. (Cal EPA, 2003). Cependant, la nature du tube, du flexible et du conteneur choisi peut influencer les résultats des concentrations en 1,4-dioxane.

Source : Hayes, 2006 :

Des essais ont été réalisés sur différents tuyaux généralement utilisés pour l'échantillonnage des gaz du sol afin d'évaluer leur potentiel d'émission ou de rétention des composés organiques volatils (Hayes, 2006). Deux types d'essais ont été réalisés :

- Tests d'émission, consistant à analyser un échantillon d'air « zéro » dans un canister après circulation dans le tuyau à tester,
- Tests de rétention, consistant à analyser, directement ou après circulation dans le tuyau à tester, un échantillon multi-composés standard dans un canister, puis à évaluer un taux de récupération. Le tableau ci-après présente les résultats pour le 1,4-dioxane.

Matériau	Nom	Test d'émission des tuyaux sur un échantillon d'air « zéro »		Test de rétention sur un échantillon multi-composés standard	
		Emission de 1,4-dioxane	Fréquence de quantification (%)	Récupération du 1,4-dioxane (%)	Déviaton standard relative RSD (%)
Nylon	LM Nylaflow	0,068 ppbv	11	100	2
Polyétheréthercétone	PEEK	<LD	0	79	5
Fluoroéthylène propylène (FEP)	Téflon	<LD	0	77	5
Polyéthylène faible densité (LDPE)	Polyéthylène	<LD	0	113	7

Tableau 8 : Résultats de tests d'émission et de rétention du 1,4-dioxane sur différents types de tuyaux généralement utilisés pour l'échantillonnage des gaz

Des essais similaires ont été réalisés sur les sacs Tedlars pour évaluer leur potentiel d'émission et de rétention des composés organiques. Les tests consistaient à « rincer » et remplir de sacs tedlar avec de l'air « zéro », puis après 20 minutes à en analyser le contenu. Le 1,4-dioxane n'a pas été détecté, traduisant l'absence d'émission de ce composé dans les conditions expérimentales. De plus, des essais de récupération ont été réalisés en « rinçant » et remplissant des sacs Tedlar avec un échantillon d'air multi-composés standard contenu dans un canister, puis après 20 minutes en analysant le contenu du sac. Le résultat obtenu a ensuite été comparé au résultat d'une analyse directe. Cet essai ne met en évidence aucune difficulté de récupération du 1,4-dioxane depuis un sac Tedlar (taux de récupération de 103% avec une déviation standard relative (RSD) de 5%).

2.4.1.2 Analyse

2.4.1.2.1 Généralités

La mesure du 1,4-dioxane à l'état de traces dans les eaux a longtemps constitué un challenge pour les chimistes analytiques, du fait de sa miscibilité avec l'eau et donc de sa difficulté à être extrait et concentré.

Source : USEPA, 2017

En raison des limites des méthodes d'analyse pour détecter le 1,4-dioxane, il a longtemps été difficile d'identifier sa présence dans l'environnement. La miscibilité du 1,4-dioxane dans l'eau entraîne une faible efficacité de purge et se traduit par des limites de détection élevées (ATSDR 2012 ; EPA 2006 ; Mohr 2001).

Les méthodes d'analyse conventionnelles ne peuvent détecter le 1,4 dioxane qu'à des concentrations 100 fois supérieures à celles des composés organiques volatils. Des modifications des méthodes d'analyse existantes et de leurs procédures de préparation des échantillons sont donc nécessaires pour obtenir des limites de détection plus basses pour le 1,4-dioxane (EPA 2006 ; Mohr 2001) :

- Préparation des échantillons :
Les techniques de préparation des échantillons à haute température améliorent la récupération du 1,4-dioxane. Ces techniques comprennent la purge à température élevée (EPA SW-846 Méthode 5030) ; l'analyse de l'espace de tête à l'équilibre (EPA SW-846 Méthode 5021) ; distillation sous vide (EPA SW-846 Méthode 8261) ; et distillation azéotropique (EPA SW-846 Méthode 5031) (EPA 2006).
- Méthodes d'analyse : L'US EPA a mis au point plusieurs protocoles pour l'analyse du 1,4-dioxane :
 - Dans l'eau :
 - La méthode EPA **522** utilise l'extraction en phase solide et la GC-MS avec surveillance des ions sélectionnés (SIM) pour la détection du 1,4-dioxane dans l'eau potable avec des limites de détection aussi faibles que 0,02 µg/L (EPA 2008).

Source : Santé Canada, 2018

La méthode EPA **541** nécessite le dopage de l'échantillon avec deux analytes de substitution suivis d'une extraction sur une cartouche d'extraction en phase solide. Les cartouches sont séchées et éluées avec du méthanol à 5 % dans du dichlorométhane avant d'être soumises à une analyse directe par CPG-SM en mode de détection d'ions sélectionnés. La limite de quantification pour cette méthode est de 0,074 µg/L (U.S. EPA, 2015b).

- La méthode EPA **1624** utilise la chromatographie en phase gazeuse à dilution isotopique - spectrométrie de masse (GC-MS) pour détecter le 1,4-dioxane dans l'eau, le sol et les rejets municipaux. La limite de détection pour cette méthode est de 10 µg/L (ATSDR 2012 ; EPA 2001b).
- Des méthodes de détection par GC-MS utilisant une extraction en phase solide suivie d'une désorption avec un solvant organique ont été mises au point pour éliminer le 1,4-dioxane de la phase aqueuse. Des limites de détection aussi faibles que 0,03 µg/L ont été atteintes en faisant passer l'échantillon aqueux à travers une colonne de charbon actif, suivi d'une élution avec de l'acétone-dichlorométhane (ATSDR 2012 ; Kadokami et autres 1990).
- Des études sont en cours pour développer et évaluer des méthodes d'analyse isotopique spécifique des composés (CSIA) sur de faibles niveaux de 1,4-dioxane dans les eaux souterraines (DoD SERDP 2016).
- Dans l'eau et le sol :
 - La méthode EPA SW-846 **8270** utilise l'extraction liquide-liquide et la dilution des isotopes par GC-MS sur colonne capillaire. Cette méthode est souvent modifiée pour la détection de faibles niveaux de 1,4-dioxane dans l'eau (EPA 2007).

Source : OVAM, 2017

Cette méthode de balayage du spectre complet a une limite de détection de 5 à 10 µg/l pour le 1,4-dioxane dans l'eau. Suivie d'une dilution isotopique et d'une analyse CG/SM avec surveillance sélective des ions, elle donne une limite de détection de 0,15 à 2 µg/l pour le 1,4-dioxane dans l'eau. Cette méthode n'est pas adaptée à l'analyse des échantillons de sol.

- La méthode **8015D** de l'EPA SW-846 utilise la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour déterminer la concentration de 1,4-dioxane dans les échantillons environnementaux. Les échantillons peuvent être introduits dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse par diverses techniques, notamment l'injection du concentré provenant d'une distillation azéotropique (méthode 5031 du SW-846 de l'EPA). Les limites inférieures de quantification du 1,4-dioxane dans les matrices aqueuses par microdistillation azéotropique sont de 12 µg/L (eau de réactif), 15 µg/L (eaux souterraines) et 16 µg/L (lixiviats) (EPA 2003).
- La méthode EPA SW-846 8260B détecte le 1,4-dioxane dans une variété de matrices de déchets solides en utilisant la GC et la spectrométrie de masse (MS). La limite de détection dépend de l'instrument et du choix de la méthode de préparation des échantillons (ATSDR 2012).

Source : OVAM, 2017

La méthode conventionnelle de "purge et piégeage" (à température ambiante) avec balayage du spectre complet a une limite de détection pour le 1,4-dioxane dans l'eau de 200-500 µg/l. Pour les échantillons de sol, une limite de déclaration de 0,2 à 0,5 mg/kg est obtenue en utilisant cette technique.

Lorsque cette technique est utilisée avec un chauffage (80 +/- 5°C), une purge et un piégeage et une analyse GC/MS avec surveillance sélective des ions, la limite de détection est nettement inférieure (2 µg/L). Pour les échantillons de sol, cette méthode permet d'obtenir une limite de détection de 0,002 à 0,005 mg/kg pour le 1,4-dioxane.

- Dans l'air : La méthode 1602 du NIOSH utilise la chromatographie en phase gazeuse - détection par ionisation de flamme (GC-FID) pour déterminer la concentration de 1,4-dioxane dans l'air (ATSDR 2012 ; NIOSH 2010).

Source : INRS, 2016

Plusieurs autres méthodes standards, approuvées/développées par l'USEPA sont disponibles. Le Tableau 9 fait un résumé de ces méthodes ainsi que des méthodes précédentes.

MATRICE	MÉTHODE	INSTRUMENTATION	LIMITE DE DÉTECTION
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8015	GC/FID	15 µg/L
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8240	GC/MS Purge and trap or direct injection	
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8260	GC/MS	*
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8260 SIM	GC/MS-SIM	0.5 - 10.0 µg/L
Sol, Eau, Tissue	EPA SW 846 Méthode 8261	VD/GC/MS	1.1 µg/L
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8270	GC/MS	0.23 - 1.0 µg/L
Sol, Eau	EPA SW 846 Méthode 8270 SIM	GC/MS-SIM	
Air	EPA Méthode TO-15	GC/MS	
Eau	EPA Méthode 1624	ID GC/MS	
Air	NIOSH 1602	GC/FID	
Eau	EPA Méthode 522	SPE, GC/MS-SIM	0.020 -0.036 µg/L
Sol, Eau	EPA Method 625 (Note: composé non inclus dans la liste des analytes de la méthode)	GC/MS	

* Une méthode d'extraction par purge and trap est généralement utilisée par défaut (SW 846 5030 ou 5035) pour d'autres composés chimiques lorsqu'une injection directe n'est pas effectuée. Cette méthode d'extraction est inappropriée pour le 1,4-dioxane et donnera une limite de détection élevée. Ce qui est nécessaire est une méthode d'extraction pour les composés volatils, non purgeable, solubles dans l'eau telle que la distillation azéotrope.

Tableau 9 : Méthodes analytiques pour le 1,4-dioxane dans différents média (Source : INRS, 2016)

Source : OVAM, 2016

Il est à noter qu'il n'existe pas de méthode ISO (International Organization for Standardization) ou EN (Comité Européen de Normalisation).

D'autres méthodes ont été développées.

2.4.1.2.2 Capacité analytique en France

2.4.1.2.2.1 Laboratoires commerciaux

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau 10) :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro
200	interne	NC	2	interne (HS-GC/MS)	40	5 000	interne (GC/FID)	60	10-500	interne (HS-GC/MS)	285
Sols /Sédiments											
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
0,2	interne	NC	-	-	-	10	interne (GC/FID)	60	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
5	interne	NC	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

*Tableau 10 : Analyses des additifs du 1,4-dioxane par 4 laboratoires commerciaux français
Composés analysés et LQ*

Les capacités des laboratoires consultés sont très variables selon les laboratoires consultés :

- Pour le milieu eau, les quatre laboratoires sont en mesure d'analyser le 1,4-dioxane. Les LQ sont cependant très variables selon les laboratoires : de 2 à 5 000 µg/L.
- Pour le milieu sol/sédiment, trois laboratoires proposent une analyse du 1,4-dioxane. Les LQ sont très variables entre les trois laboratoires : de 0,2 à 10 mg/kg.
- Pour l'air, seuls deux laboratoires proposent une analyse du 1,4-dioxane. Les LQ sont identiques : 5 µg/tube.

Méthodes utilisées

Les quatre laboratoires utilisent des méthodes internes. Ces méthodes consistent à utiliser la HS-GC/MS²⁹ (pour deux laboratoires) et la GC-FID³⁰ (pour un laboratoire). La même méthode d'analyse est utilisée pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Trois laboratoires ont répondu sur la question des coûts des analyses. Ces prix sont très variables selon les laboratoires : de 40 à 285 euros pour les eaux, de 60 à 285 euros pour les sols/sédiments et de 285 euros pour l'air.

²⁹ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

³⁰ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

2.4.1.2.2.2 Laboratoires spécialisés

En France, certains laboratoires spécialisés développent (ANSES) ou ont développé (CIRSEE) des méthodes d'analyses du 1,4-dioxane.

La méthode retenue par Suez, lors de la campagne d'analyses du 1,4-dioxane dans le bassin Seine-Normandie (CIRSEE, 2018), a été une microextraction en phase solide (SPME)-chromatographie-gazeuse-spectrométrie de masse. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'une fibre placée directement dans l'aiguille d'une seringue d'injection de chromatographie gazeuse. Pendant la phase d'extraction, la fibre est sortie de l'aiguille et immergée soit dans l'espace de tête au-dessus de l'échantillon d'eau (pour l'extraction de composés volatils), soit directement dans l'eau (pour l'extraction de composés non volatils). Pour accélérer la cinétique d'extraction, l'échantillon est généralement chauffé et agité. Au terme de l'étape d'extraction, la fibre est à nouveau rentrée dans l'aiguille de la seringue puis transportée, soit manuellement soit automatiquement, avant d'être insérée dans l'injecteur chauffé d'un chromatographe en phase gazeuse. La fibre est à nouveau sortie de l'aiguille pour permettre la désorption thermique des composés extraits. Le grand intérêt de la SPME est que toutes les étapes peuvent être automatisées à l'aide d'un passeur d'échantillons et il ne reste plus à l'analyste qu'à préparer des étalons dans les mêmes types de flacons (flacons de type pour « espace de tête ») et avec le même rapport air/eau. La fibre d'extraction (en silice fondue ou en métal) contient une phase à base d'un polymère homogène ou mélange de polymères : PDMS (polydiméthysiloxane) pour l'extraction d'analytes non polaires, polyacrylate pour des composés plus polaires ou de polymères revêtus de particules poreuses (exemple : PDMS/divinylbenzene, PDMS/carboxen, PDMS/carboxen/DVB) qui augmentent la capacité de la fibre et sa sélectivité. Les conditions opératoires (type de fibre, température de l'échantillon, durée d'extraction, vitesse d'agitation, ajout éventuel, température et temps de désorption) doivent être soigneusement optimisées lors de la phase initiale d'évaluation de la méthode, pour chaque analyte ou groupe d'analytes.

2.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

2.4.2.1 Des méthodes conventionnelles peu ou pas efficaces

Source : INRS, 2016

Bien que le 1,4-dioxane soit souvent associé à la présence de solvants chlorés (TCA, TCE, etc.), les technologies de traitement des sols et des eaux souterraines qui sont reconnues comme étant efficaces pour les solvants chlorés peuvent ne pas être efficaces pour le traitement du 1,4-dioxane, en raison de ses propriétés physico-chimiques différentes (US EPA, 2006).

Source : Houde, 2012

Les méthodes les plus souvent employées pour traiter l'eau contaminée aux solvants chlorés sont : la volatilisation (stripping), le barbotage (sparging) et l'adsorption sur charbon activé (FRTR, s. d.; DiGuseppi and Whitesides, 2007; US EPA, 2006a). Le principe de stripping consiste à mettre l'eau contaminée en contact avec de l'air. Il s'agit d'un procédé ex situ, c'est-à-dire que l'eau souterraine est d'abord pompée avant d'être traitée. Pour volatiliser les contaminants in situ, c'est-à-dire dans le sol saturé, on utilise le barbotage. Le principe du barbotage consiste à injecter de l'air sous pression dans la nappe. Dans les deux cas, le contaminant passe de l'eau à l'air. Les gaz doivent donc être recueillis et traités. Pour sa part, l'adsorption consiste à faire passer l'eau ou le gaz contaminé au travers d'un adsorbant, généralement du charbon activé. L'adsorbant doit ensuite être traité.

En ce qui concerne le 1,4-dioxane, le stripping et l'adsorption sur charbon actif en grains (CAG) ont une efficacité limitée pour éliminer le 1,4-dioxane (0 à 35 %) (Bowman et coll., 2003; Mohr et coll., 2010; Rocarro et coll., 2012). Comme il a été présenté à la section 2.2, sa grande solubilité et sa faible constante de Henry le portent à rester dissous dans l'eau et à ne pas passer à la phase gazeuse lors de la volatilisation ou du barbotage. En ce qui concerne l'adsorption, c'est son faible coefficient d'adsorption sur le carbone organique qui explique les résultats décevants de cette méthode. Le 1,4-dioxane pourrait être séparé de l'eau par distillation. Cependant, son point d'ébullition élevé rend cette méthode trop coûteuse en énergie au vue des grandes quantités d'eau faiblement contaminées que forment les panaches des eaux souterraines (Ghosh et al., 2010; Vescovi et al., 2010; Suh and Mohsenhi, 2004).

Source : Santé Canada, 2018

Les données indiquent que les techniques utilisées pour traiter les eaux souterraines destinées à l'approvisionnement en eau potable telles que la chloration, l'irradiation ultraviolette (UV) et d'autres techniques d'oxydation chimique telle que l'utilisation du permanganate, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de l'ozone (O_3) ne sont pas efficaces individuellement pour éliminer le 1,4-dioxane (Zenker et coll., 2003, U.S. EPA, 2011).

Par ailleurs, il est prouvé que les technologies traditionnelles de traitement des eaux telles que la filtration conventionnelle (la coagulation, la sédimentation et la filtration) ne sont pas efficaces pour l'éliminer (Stepien et coll., 2013).

2.4.2.2 Traitement de l'eau

Au regard des propriétés physicochimiques du 1,4-dioxane, les techniques suivantes sont considérées :

- Les procédés d'oxydation avancée ;
- L'adsorption sur des matériaux spécifiques ;
- La biodégradation ;
- La combinaison de plusieurs technologies ;
- D'autres technologies : la filtration sur membranes, la phytoremédiation, la photocatalyse, l'électrolyse avec ozonation et le traitement thermique.

Pour chaque technique de traitement, ce paragraphe décrit les techniques de dépollution et les données disponibles quant à l'efficacité de la technique pour éliminer le 1,4-dioxane.

2.4.2.2.1 Procédés d'oxydation avancée

Source : Santé Canada, 2018

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été utilisés pour éliminer les contaminants qui résistent aux procédés classiques de traitement par oxydation chimique. Ils comprennent l'utilisation de combinaisons appropriées d'oxydants chimiques (par exemple ozone O_3 , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou ultra-violets UV) pour générer des radicaux hydroxyles hautement réactifs, qui oxydent rapidement et non sélectivement les contaminants organiques. Les POA utilisant un couplage H_2O_2 -UV ou H_2O_2 - O_3 sont les méthodes les plus efficaces pour le traitement du 1,4-dioxane dans l'eau potable (Asano et al., 2012, Mohr, 2001; Zenker et coll., 2003; U.S. EPA, 2006; Mohr et coll., 2010, U.S. EPA, 2011, Water Research Foundation, 2014, DiGuseppi et coll., 2016).

La dégradation du 1,4-dioxane au moyen d'un POA est fonction de la dose d'oxydant et son efficacité varie selon les systèmes en fonction de divers facteurs, y compris la qualité de l'eau et les conditions d'exploitation. Les paramètres de la qualité de l'eau, tels que la matière organique, la turbidité, l'alcalinité, le fer, le soufre, le nitrate, le nitrite et l'ammoniac jouent un rôle important dans les POA, car ce sont des piègeurs de radicaux hydroxyle qui

peuvent réduire l'efficacité de l'oxydation du contaminant d'intérêt ou entraver la transmission de la lumière pour le traitement UV. Il faut également tenir compte de la formation potentielle de bromate dans les systèmes où l'ozone est utilisé si du bromure est présent dans l'eau brute (Ikehata et coll., 2016).

2.4.2.2.1.1 Peroxyde d'hydrogène et UV

Source : Santé Canada, 2018

Le couplage de la lumière ultraviolette (UV) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) constitue un processus d'oxydation en deux étapes. Dans la première étape, la lumière UV décompose le peroxyde d'hydrogène par photolyse pour générer des radicaux hydroxyles (OH) à travers une série de réactions en chaîne. Les radicaux réagissent alors avec le contaminant (par exemple le 1,4-dioxane) et d'autres constituants inorganiques et organiques dans l'eau. Les systèmes peuvent être conçus en utilisant des lampes à basse pression et à rendement élevé ou des lampes à pression moyenne avec addition de H_2O_2 . Il est important d'optimiser la dose de H_2O_2 et de traiter l'eau d'effluent au besoin pour éliminer le H_2O_2 qui y persiste après le POA, ce qui est généralement fait en ajoutant des substances chimiques (chlore libre, agents réducteurs à base de soufre) ou du charbon actif en grain (U.S. EPA, 2011). Les principaux facteurs pris en considération lors de la conception et de l'exploitation des systèmes UV- H_2O_2 comprennent : la dose de H_2O_2 , le type et l'intensité de la lampe UV, le temps de contact du réacteur, ainsi que le pH et la température. Les paramètres de la qualité de l'eau tels que la turbidité et la présence de composés comme le nitrate qui peuvent perturber la transmission de la lumière UV sont également importants. Les radicaux hydroxyles générés par le couplage UV- H_2O_2 ne sont pas sélectifs et peuvent donc être captés par des composés de piégeage organiques et inorganiques (Maurino et coll., 1997).

Le couplage UV- H_2O_2 est une technologie efficace pour le traitement du 1,4-dioxane dans l'eau (réduction de plus de 99 %). Il a fait l'objet de nombreuses applications pilotes et complètes, qui ont été décrites dans des publications scientifiques (Asano et al. 2012, Mohr, 2001; U.S. EPA, 2006, Mohr et coll., 2010; Rocarro et coll., 2012; Civardi et coll., 2014; Collins et coll., 2014; DiGuseppi et coll., 2016).

2.4.2.2.1.2 Peroxyde d'hydrogène et ozone

Source : Santé Canada, 2018

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est couplé à l'ozone (O_3) pour favoriser la formation de radicaux hydroxyles. H_2O_2 est injecté dans une solution aqueuse où sa forme déprotonée (HO_2^-) réagit avec l'ozone pour former des radicaux hydroxyles (von Gunten, 2003). Le ratio H_2O_2 - O_3 appliqué, généralement compris entre 0,2 et 3,0, est déterminé en fonction des besoins de désinfection, de la concentration de contaminants et d'autres paramètres de qualité de l'eau. Les principaux sous-produits du couplage H_2O_2 - O_3 devraient être semblables à ceux formés par l'ozonation seule. Les processus à base d'ozone et les POA forment du bromate en présence de bromure. Les utilisateurs qui envisagent le couplage H_2O_2 - O_3 pour le traitement du 1,4-dioxane devraient avoir une bonne connaissance de la provenance et de la concentration de bromure dans leurs sources d'eau et de la variabilité saisonnière des paramètres de la qualité de l'eau pouvant affecter la formation de bromate ou d'autres sous-produits de désinfection (Santé Canada, 2016). La désactivation de l'excès de H_2O_2 doit être effectuée à la fin du processus de traitement.

Des systèmes H_2O_2 - O_3 à taille réelle capables de traiter des concentrations de 1,4-dioxane allant de 4,6 à 320 $\mu\text{g/L}$ pour réduire les concentrations dans l'eau traitée à moins de 10 $\mu\text{g/L}$ et, dans la plupart des cas, à moins de 3 $\mu\text{g/L}$ ont été décrits dans les publications scientifiques (Bowman et coll., 2003, U.S. EPA 2006, Mohr et coll., 2010, DiGuseppi et coll., 2016).

Source : Santé Canada, 2018

Le procédé utilisant le H_2O_2 et le fer ferreux (appelé réactif de Fenton) consiste à faire réagir le peroxyde d'hydrogène avec du fer ferreux pour produire des radicaux hydroxyles. Des études de laboratoire ont montré que ce procédé pouvait rapidement oxyder le 1,4-dioxane dans des conditions acides. Les sous-produits identifiés comprenaient l'éthylène glycol, l'acide glycolique et l'acide formique (Merayo et coll., 2014).

Source : OVAM, 2017

Cependant, les coûts chimiques (de production) et la lente cinétique de réaction limitent l'applicabilité de cette technique (McGrane, 1997). L'utilisation du réactif de Fenton pour l'oxydation in situ du 1,4-dioxane dans les eaux souterraines n'a pas été signalée dans la littérature.

Source : USEPA, 2017

A noter que l'oxydation du 1,4-dioxane par le peroxone et le persulfate activé par le fer pourrait contribuer à l'assainissement des sites contaminés par les COV (Eberle 2015 ; Zhong 2015 ; Li 2016 ; SERDP 2013d).

Source : Zhang et al., 2017

Il est important de noter que les produits de dégradation du 1,4-dioxane par les POA sont généralement des acides gras de faible poids moléculaire (Fig. 1), tels que les acides glycolique, formique, glyoxal, acétique et oxalique, qui peuvent être biotransformés par des traitements biologiques classiques (Adams et al., 1994 ; Merayo et al., 2014). Ces résultats illustrent l'efficacité et la courte durée des traitements d'oxydation chimique pour dégrader le 1,4-dioxane et suggèrent qu'une approche combinée de POA et de traitement biologique devrait être considérée comme une stratégie de remédiation viable.

2.4.2.2.2 Adsorption

Source : Santé Canada, 2018

Dans des études menées sur l'utilisation d'autres milieux d'adsorption que le charbon actif en grains pour l'élimination du 1,4-dioxane de l'eau, Woodard et coll. (2014) ont démontré qu'un milieu d'adsorption synthétique était efficace pour éliminer le 1,4-dioxane de l'eau dans une large gamme de concentrations et de conditions de fonctionnement. Le milieu est caractérisé comme un adsorbant carboné avec une grande surface, une grande porosité et une hydrophobicité plus élevée que le charbon actif conventionnel. La régénération est effectuée sur place à l'aide de vapeur à basse pression, de rayonnement micro-ondes, de solvants ou de gaz chauds.

Ces technologies peuvent généralement permettre d'obtenir dans l'eau traitée des concentrations inférieures à 10 µg/L et souvent même inférieures à 3 µg/L (Woodard et coll., 2104).

2.4.2.2.3 Biodégradation

Source : Santé Canada, 2018

L'utilisation d'un traitement biologique modifié (bioréacteurs) pour l'élimination du 1,4-dioxane de l'eau a été étudiée et, bien que les processus biologiques de traitement de l'eau soient généralement peu efficaces concernant le 1,4-dioxane, les données montrent que le cométabolisme produit une élimination partielle (Stanfill et coll., 2004; Zenker et coll., 2004; Masuda et coll., 2012; Cordone et coll., 2016). Des études ont été menées sur l'utilisation de la biodégradation pour l'élimination du 1,4-dioxane, mais son applicabilité pour les systèmes d'eau potable à « taille réelle » n'a pas été prouvée.

Zenker et coll. (2004) ont réalisé des expériences en laboratoire pour biodégrader les éthers cycliques avec un lit bactérien : en présence de tétrahydrofurane (THF) comme substrat de croissance, le réacteur était susceptible de biodégrader cométaboliquement des concentrations d'arrivée de 1,4-dioxane allant de 200 à 1 250 µg/L avec une efficacité de 93 à 97 %. Cordone et coll. (2016) ont publié des données provenant d'un système de traitement biologique aérobie à pleine échelle conçu pour traiter les eaux souterraines et les lixiviats de sites de stockage fortement contaminés contenant à la fois du 1,4-dioxane et du THF. Le système a été partiellement ensemencé avec des milieux provenant d'une installation pilote, mais une population microbienne composée de bactéries indigènes des eaux souterraines a été jugée suffisamment efficace par elle-même. Le système était capable de dégrader cométaboliquement plus de 98 % du 1,4-dioxane et du THF présents à des concentrations allant jusqu'à 25 000 µg/L et 60 000 µg/L dans l'eau brute, respectivement. Au cours des phases ultérieures de fonctionnement du système, le mélange de l'approvisionnement en eau a entraîné une baisse des concentrations de 1,4-dioxane dans l'eau traitée à 1 326 µg/L. La concentration moyenne dans l'eau traitée était de 93 µg/L (92 % d'élimination). Les auteurs ont noté que l'augmentation abrupte du débit et la baisse de température de l'eau (< 23 °C) entraînaient l'augmentation des concentrations de 1,4-dioxane dans l'eau traitée.

Une étude en laboratoire a montré que la dégradation cométabolique pouvait également permettre d'atteindre des concentrations plus faibles de 1,4-dioxane qui sont plus représentatives des sources d'eau potable. McElroy et coll. (2016) ont étudié la dégradation cométabolique du 1,4-dioxane en utilisant des bactéries cultivées sur un isobutane. Les cultures pures de bactéries disponibles dans le commerce étaient capables de dégrader le 1,4-dioxane présent à une concentration initiale de 100 µg/L à moins de 0,35 µg/L après 3 heures d'incubation à 30 °C. Les auteurs ont proposé que des filtres biologiquement actifs ensemencés avec les bactéries appropriées pourraient être utilisés dans le cadre d'un système de traitement pour l'élimination du 1,4-dioxane.

Source : USEPA, 2017

Les bactéries qui métabolisent l'isobutane peuvent dégrader de façon constante de faibles concentrations (<100 µg/L) de 1,4-dioxane, souvent à des concentrations <1 µg/L. Ces organismes peuvent également dégrader de nombreux contaminants chlorés tels que le TCA et le 1,1-dichloroéthane (1,1-DCE) (DoD SERDP 2013c).

Source : CIRSE, 2018

Certaines études montrent le potentiel de souches microbiennes acclimatées à éliminer partiellement le 1,4-dioxane, dans des conditions de remédiation de nappe, en présence ou absence de cosubstrats comme le butane. Que ces résultats soient transposables dans un biofiltre sur une usine de traitement d'eau potable, demeure à confirmer.

2.4.2.2.3.1 Souches bactériennes et voies biologiques

Source : CIRSE, 2018

En 1994, une souche *Pseudonocardia dioxanivorans* CB1190 a été décrite comme dégradant le 1,4-dioxane comme seule source de carbone (Parales et al. 1994). Elle reste la souche la mieux décrite à ce jour.

Un brevet (document US 5,474,934, déposé en janvier 1993) protège un processus concernant la dégradation des éthers qui consiste à apporter un liquide contenant des éthers en contact intime avec une culture de cette souche.

D'autres souches ont depuis été documentées (Tableau 11), présentant des cinétiques plus rapides que la souche CB1190. Ainsi *Rhodococcus aetherivorans* JCM 14343 est capable de complètement dégrader 20 mg/L de 1,4-dioxane en 1 jour contre 4 jours pour CB1190 (Inoue, Tsunoda et al. 2016).

Espèce et souche	Origine	Classe taxonomique	Potentiel de dégradation		Référence
<i>Pseudonocardia dioxanivorans</i> CB1190	STEP industrielle (boues contaminées par dioxane)	Actinobacteria	Métabolisme inductif Utilise le Dioxane comme seule source Carbone et énergie	K _{max} : 0.9 to 1.98 ¹ Génome entire séquencé	(Parales <i>et al.</i> 1994)
<i>Pseudonocardia sp. D17</i>	Sol de site contaminé	Actinobacteria	Métabolisme constitutif Utilise le Dioxane comme seule source Carbone et énergie	K _{max} : 9.6	(Sei <i>et al.</i> 2013)
<i>Afipia sp D1</i>	Sol de site contaminé	Alpha Proteobacteria	Métabolisme inductif Utilise le Dioxane comme seule source Carbone et énergie	K _{max} : 26.3	(Sei <i>et al.</i> 2013)
<i>Rhodococcus aetherivorans</i> JCM 14343	Boues de STEP pétrochimie	Actinobacteria	Utilise le Dioxane comme seule source Carbone et énergie		(Inoue <i>et al.</i> 2016)
<i>Pseudonocardia sp. strain ENV478</i> <i>Pseudonocardia tetrahydrofuranoxydans</i> K1 <i>Rhodococcus sp RR1</i>	STEP industrielle STEP urbaine Sol de site contaminé (gasoil)	Actinobacteria	Co-métabolisme (THF) Co-métabolisme (THF & toluène) Co-métabolisme (toluène)		(Inoue <i>et al.</i> 2016) (Mahendra & Alvarez-Cohen 2006) (Deeb and Alvarez-Cohen, 1999)

¹ K_{max} : mg de dioxane h⁻¹ mg de protéine⁻¹, comme documenté par Mahendra et Alvarez-Cohen (2006).

STEP : Station d'épuration

Tableau 11 : Souches bactériennes isolées capables de dégrader le 1,4 dioxane (Source : CIRSEE, 2018)

Le 1,4-dioxane peut également être dégradé co-métaboliquement suite à la croissance de bactéries sur d'autres sources de carbone telles que le propane, le toluène ou le tétrahydrofurane (THF), supportant ainsi un taux de croissance plus rapide (Masuda *et al.* 2012). Cependant, bien que le potentiel de dégradation du THF apparaisse comme étant largement distribué chez *Pseudonocardia*, seules deux souches (*Pseudonocardia acacia* JCM 16707T et *Pseudonocardia asaccharolytica* JCM 10410T) sur 10 souches testées, sont capables de dégrader co-métaboliquement le 1,4-dioxane avec du THF (Inoue *et al.* 2016).

Des consortiums naturels de bactéries peuvent également être responsables de la biodégradation du dioxane. Par exemple, des consortiums bactériens dégradant le 1,4-dioxane ont été enrichis à partir de sol de forêt et de boues activées en utilisant un milieu défini contenant du 1,4-dioxane comme seule source de carbone (Nam *et al.* 2016).

Comme le suggère Sales *et al.* (2013), des enzymes de type monooxygénase sont impliquées dans les processus métaboliques (supportant la croissance) ou co-métaboliques (transformation fortuite) qui initient le catabolisme du dioxane. Li *et al.* (2014) ont montré une relation linéaire significative entre la quantité de dioxane dégradé en condition de microcosme et l'abondance des gènes *thmA* codant pour l'enzyme dioxane monooxygénase. Le potentiel de dégradation du 1,4-dioxane par les bactéries indigènes au droit d'un site peut être diagnostiqué grâce à l'application de tests de biologie moléculaire (PCR ou Polymerase Chain reaction quantitative) ciblant les gènes codant pour cette enzyme.

Source : USEPA, 2017

Les résultats d'une étude de laboratoire réalisée en 2012 ont montré que l'activité de transformation du 1,4-dioxane était relativement courante chez les bactéries exprimant la monooxygénase ; cependant, le TCA et le 1,1-dichloroéthène inhibent tous deux la dégradation du 1,4-dioxane par les isolats bactériens (DoD SERDP 2012).

2.4.2.2.3.2 Procédés biologiques à biofilm fixé

Source : CIRSE, 2018

Des procédés biologiques sont également mis en œuvre pour la remédiation ex situ de nappes souterraines contaminées.

Un exemple de traitement à grande échelle du 1,4-dioxane en utilisant un bioréacteur a été décrit par Shangraw et Plaehn (Engineering Management Support, Inc, CO, USA) pour la bioremédiation du Site de stockage Lowry Landfill Superfund, près de Denver.

Un processus biologique à film fixe a ainsi été mis à l'essai dans une configuration de flux continu en utilisant un média filtrant Kaldnes à des températures de 15°C et 25°C. Kaldnes est un média plastique flottant conçu en forme de roue, permettant à une petite quantité de flux d'eau de circuler à travers le média, ce qui offre une large zone de surface pour une croissance bactérienne abondante.

Le système pilote a traité avec succès environ 2 L.min⁻¹ d'eau souterraine extraite (concentration initiale entre 8 000 et 12 000 µg/L de dioxane) : les concentrations en effluents étaient inférieures à 200 µg/L avec un temps de séjour d'environ 12 à 15 heures.

Un système de traitement biologique à lit fluidisé, à film fixe et à grande échelle a ensuite été déployé sur le site avec trois réacteurs de Biofilm à Lit Mobile - MBBRs aérobiques (2x14 m³ et 1x20 m³, et une zone de surface d'environ 8 400 m²). Les bactéries indigènes ont dégradé avec succès le 1,4-dioxane et le Tétrahydrofurane (THF) et le système était capable de traiter 23 L/min de 25 mg/L de dioxane à moins de 1 µg/L avec une efficacité d'élimination supérieure à 99,9%. Un contrôle de la température (à environ 23° C) était nécessaire pour maintenir des efficacités d'élimination élevées.

Ceci constitue à ce jour l'unique retour d'expérience d'une dégradation à grande échelle du 1,4-dioxane sur des eaux souterraines contaminées. Les bioréacteurs pour l'élimination du 1,4-dioxane se sont avérés efficaces du point de vue technique et en termes de coût par rapport à d'autres approches de traitement ex situ, telles que des systèmes POA (Processus d'Oxydation Avancé).

2.4.2.2.3.2.1 Biostimulation

Source : CIRSE, 2018

Ce processus biologique implique l'utilisation de bactéries (propanotrophes ou éthanotrophes) oxydant le propane (ou l'éthane) qui dégradent fortuitement le 1,4-dioxane pendant qu'elles croissent sur le propane (ou l'éthane) comme source principale d'alimentation et d'énergie (Vainberg et al. 2006). Du propane (ou de l'éthane) et de l'oxygène sont utilisés pour faire proliférer des bactéries contenant des oxygénases, mais, pour optimiser le traitement, le substrat ajouté est limité de sorte que le 1,4-dioxane est consommé comme source de carbone secondaire. De l'oxygène est fourni en excès pour assurer des accepteurs d'électrons en quantité suffisante. Avec le temps, la communauté microbienne qui s'est développée au sein du bioréacteur s'acclimate et optimise le traitement des eaux souterraines de sites contaminés.

Dans le Project ER-2307 du SERDP (Programme de Recherche et Développement Stratégique en matière d'Environnement, Département de la Défense des États-Unis), la bioremédiation in situ du 1,4-dioxane par co-métabolisme a montré que l'éthane était un co-métabolite efficace pour de nombreux sites (microcosme et études par lot) et à des concentrations de terrain pertinentes. Le méthane n'était aussi efficace sur aucun site. La capacité à co-métaboliser le dioxane en utilisant des substrats de support de croissance (méthane, toluène) semble être dépendante des voies. Par exemple, les bactéries oxydant le méthane produisant des monooxygénases de méthane solubles (sMMO) ont montré qu'elles étaient capables de métaboliser le dioxane, alors que celles produisant des monooxygénases de méthane particulières ne semblent pas co-oxyder le dioxane.

2.4.2.2.3.2.2 Bioaugmentation

Source : CIRSE, 2018

La bioaugmentation est une technologie de traitement in-situ dans laquelle des micro-organismes spécifiquement adaptés à la dégradation du 1,4 dioxane sont introduits dans les eaux souterraines contaminées. Ainsi la bioaugmentation peut être effectuée en utilisant des microorganismes biologiques anaérobiques ou aérobiques capables d'utiliser le 1,4-dioxane en tant qu'unique source de carbone ou pour dégrader co-métaboliquement le 1,4-dioxane avec un autre substrat.

Bien que cette technologie se soit avérée efficace dans une configuration d'essais en laboratoire, elle n'a jamais été mise en œuvre efficacement sur site.

En effet, dans de nombreuses applications de procédés de bioaugmentation, les organismes ajoutés ne rivalisent pas avec succès avec les organismes indigènes et requièrent l'addition de substrats pour favoriser les micro-organismes cibles. Certaines sociétés comme Innovative Engineering Solutions Inc et Bioremediation Inc. (Etats Unis) proposent certaines souches bactériennes propriétaires utilisant du propane et capables de dégrader le dioxane, sous forme de culture prête à l'application ainsi qu'un procédé sécurisé et fiable de livraison souterraine de propane dissous.

Source : USEPA, 2017

La dégradation microbienne dans les bioréacteurs artificiels a été documentée dans des conditions améliorées ou lorsque des souches sélectionnées de bactéries capables de dégrader le 1,4-dioxane sont cultivées, mais l'impact de la présence de co-contaminants de solvants chlorés sur la biodégradation du 1,4-dioxane doit être étudié plus en détail (EPA 2006, 2013a ; Mahendra et autres 2013).

L'éthane sert efficacement de cométabolite pour faciliter la biodégradation du 1,4-dioxane à des concentrations pertinentes sur le terrain (DoD SERDP 2013f).

Les taux de biodégradation sont soumis à des interactions entre les métaux de transition et les ligands organiques naturels dans l'environnement. (Pornwongthong 2014 ; DoD SERDP 2013e).

2.4.2.2.4 Combinaison de technologies

Source : INRS, 2016

Etant donné que de nombreuses technologies de traitement des solvants chlorés sont peu ou pas adaptées pour traiter le 1,4-dioxane, il est souvent essentiel d'en combiner plusieurs pour parvenir à l'éliminer efficacement. Plusieurs exemples sont donnés ici :

- Un premier procédé de traitement peut être utilisé pour éliminer les composés organiques volatils (TCA, TCE, etc.), tel que la filtration sur charbon activé, suivi d'un deuxième procédé qui permet la destruction du 1,4-dioxane, tel que l'oxydation à l'aide d'ultraviolets (Dombrowski, 2015).

Source : USEPA, 2017

- L'oxydation chimique in situ peut être combinée avec succès à la bioaugmentation (DoD SERDP 2013d ; Adamson 2015).

Source : INRS, 2016

- L'oxydation par peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone avec injection d'oxygène. Le peroxyde d'hydrogène puis l'ozone sont injectés dans la zone saturée via des puits d'injection. De l'oxygène est ensuite injecté sous haute pression afin de compléter la dispersion des oxydants dans l'eau et dans la zone non saturée. L'oxygène dissous contribue à la biodégradation en conditions aérobies. Ce procédé est notamment commercialisé sous le nom de PULSEOXTM (Sadeghi et al., 2006, Sadeghi and Gruber, 2007, US EPA, 2007). Le système peut également être déployé en boucle de circulation dans un puits (variante In-Well Reactor).
- L'oxydation par persulfate de sodium et ajout d'un catalyseur ou soutien thermique. Le persulfate de sodium est injecté selon la méthode de forage par enfoncement "direct push", via des puits d'injection ou dans un système de puits en recirculation. L'ajout d'un catalyseur (par exemple l'hydroxyde de sodium) ou un chauffage à haute température est requis avec le persulfate afin d'entraîner la formation de radicaux sulfates, qui sont des oxydants puissants. L'activité du persulfate peut être maintenue sur une période de quelques mois, ce qui permet à ce produit de diffuser dans les couches de plus faible perméabilité pour y traiter le 1,4-dioxane. Ce procédé est notamment utilisé sous les noms commerciaux de PersulfOXTM (Regenesis) et KlozurTM (FMC).

Source : USEPA, 2017

- La pulvérisation d'air en puits, l'extraction des vapeurs du sol (SVE), la biorestauration-oxydation améliorée et la circulation dynamique des eaux souterraines (Odah et al. 2005). Le 1,4-dioxane a été réduit de plus de 90 % dans la zone de traitement sans migration apparente vers le bas du 1,4-dioxane en utilisant une SVE améliorée ou extrême, qui utilise une combinaison de flux d'air accru, de balayage avec de l'air plus sec, de température accrue, d'infiltration réduite et d'extraction de vapeur plus ciblée pour améliorer la remédiation du 1,4-dioxane dans les sols (DoD SERDP 2013a).

2.4.2.2.5 Autres technologies

2.4.2.2.5.1 Filtration sur membrane

Source : Santé Canada, 2018

Les deux principaux facteurs à prendre en considération pour l'élimination des contaminants au moyen de membranes sont la taille nominale des pores pour l'élimination physique et le matériau de la membrane, qui peut provoquer un rejet fonctionnel dû aux interactions chimiques. Les membranes à faible pression telles que les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration ne sont pas capables de rejeter le 1,4-dioxane, car la taille de leurs pores est supérieure à la taille de la molécule de 1,4-dioxane (Liang et coll., 2011). Des études de laboratoire et des études pilotes limitées ont montré que la petite taille moléculaire de ce contaminant est le principal facteur à prendre en considération au moment de choisir une membrane particulière pour le traitement du 1,4-dioxane (Yangali-Quintanilla et coll. 2010; U.S. EPA, 2011).

Des études ont montré que l'osmose inverse et, dans une moindre mesure, la nanofiltration pouvaient être efficaces pour l'élimination du 1,4-dioxane. Les essais pilotes avec une membrane composite à couche mince de polyamide ont montré qu'il est possible d'éliminer plus de 96 % du 1,4-dioxane par osmose inverse (Schoonenberg-Kegel et coll., 2010 ; Liang et coll., 2011). Aucune publication scientifique n'a présenté de données à pleine échelle démontrant l'élimination efficace du 1,4-dioxane dans les systèmes d'eau potable.

2.4.2.2.5.2 Phytoremédiation

Source : OVAM, 2017

La phytoremédiation semble convenir pour éliminer le 1,4 dioxane in situ des eaux souterraines. La phytoremédiation implique divers processus : après l'absorption d'eau polluée par la plante, le 1,4-dioxane peut être biodégradé dans la rhizosphère, métabolisé ou rejeté par les feuilles (phytovolatilisation). Le dioxane semble se dégrader rapidement dans les feuilles sous l'influence de la lumière UV. La phytoremédiation est considérée comme une alternative de remédiation relativement peu coûteuse (Aitchison et al. ; 2000). Toutefois, cette technique ne peut être appliquée que dans les sols où la contamination est accessible à la plante ou dans les zones humides (Dietz & Schnoor, 2001 ; Aitchison et al., 2000).

Des études à l'échelle pilote ont démontré la capacité des peupliers hybrides à absorber ou à dégrader efficacement le 1,4-dioxane (EPA 2001a, 2013a ; Ferro et autres 2013). Par ailleurs, depuis 2012, la société Dow Chemicals à Terneuzen (NL) procède à l'assainissement des eaux souterraines en utilisant la phytoremédiation pour les BTEX et le dioxane. Au total, 240 peupliers ont été plantés sur une superficie de 0,8 ha. L'assainissement est en cours et la période d'assainissement est estimée entre 10 et 15 ans (Dow Chemicals; 2016).

2.4.2.2.5.3 Photocatalyse

Source : USEPA, 2017

Il a été démontré que la photocatalyse élimine le 1,4 dioxane dans les solutions aqueuses. L'eau souterraine circule dans une unité de filtration à base de céramique qui retire les métaux et les solides en suspension. Le procédé d'oxydation photocatalytique s'opère sans produit chimique et utilise la lumière UV et le dioxyde de titane (TiO₂) comme catalyseur, ce qui permet d'atteindre un potentiel d'oxydation chimique élevé. Ce procédé détruit le 1,4-dioxane ainsi que les composés organiques semi-volatils (Min et al. 2009 ; Vescovi et al. 2010).

2.4.2.2.5.4 Electrolyse avec ozonation

Source : Santé Canada, 2018

L'électrolyse avec ozonation visant à générer des radicaux hydroxyles à partir de réactions H₂O₂-O₃ a également été jugée efficace pour l'oxydation rapide du 1,4-dioxane (Wang et coll., 2015). Les auteurs ont noté que ce processus améliorait la cinétique de dégradation du 1,4-dioxane et consommait moins d'énergie que l'ozonisation et l'électrolyse seule.

2.4.2.2.5.5 Traitement thermique

Source : INRS, 2016

Une approche in situ par traitement thermique (ex. chauffage par résistivité électrique ou par injection de vapeur) peut également être utilisée pour le traitement de l'eau souterraine. Cependant, les approches thermiques sont généralement réservées aux zones sources, et visent le traitement des sols dans les zones non saturées et saturées (et accessoirement de l'eau souterraine). Les méthodes thermiques, basées sur l'augmentation de la pression de vapeur et de la constante de Henry, favorisent la volatilisation des contaminants dans l'air qui est extrait par le système (Oberley et al. 2015; US EPA 2006). Le traitement thermique requiert donc des puits d'extraction et un traitement de l'air à la surface.

2.4.2.2.6 Traitement in situ / ex situ

Source : INRS, 2016

Il existe deux approches différentes pour le traitement de l'eau souterraine contaminée par le 1,4-dioxane :

- Le contrôle hydraulique et le traitement ex situ de l'eau souterraine extraite (système de « pompage et traitement »);
- Le traitement in situ de l'eau souterraine à l'intérieur de la portion contaminée de l'aquifère.

Un système de contrôle hydraulique peut être mis en place de façon à gérer autant une zone source qu'un panache d'eau souterraine contaminée. Le traitement in situ peut être appliqué à une zone source, ou à l'intérieur d'un panache d'eau contaminée. Cependant, les propriétés connues des panaches de 1,4-dioxane, qui sont caractérisés par de grandes superficies à l'intérieur desquelles les concentrations ne sont pas très élevées, peuvent rendre difficile tant aux niveaux technique qu'économique l'application d'un traitement in situ sur toute la superficie du panache. Dans certains cas, il peut donc être intéressant de procéder à l'aménagement d'une zone réactive in situ couvrant une superficie limitée du panache (ex. barrière de traitement aménagée aux limites aval d'un site contaminé) ou de procéder à un contrôle hydraulique où des puits de pompage assurent le captage de l'eau souterraine contaminée qui est ensuite traitée en surface par un procédé ex situ.

Source : INRS, 2016

Le suivi de l'efficacité du traitement doit être prolongé après la fin des opérations afin d'évaluer d'éventuels effets de rebond des concentrations en 1,4-dioxane dans l'eau souterraine. De tels rebonds sont dus à la diffusion de 1,4-dioxane des zones d'emménagement (porosité immobile, couches de faibles perméabilités) vers les zones d'écoulement (voir section 5).

Source : Houde, 2012

La nature de tous les contaminants à traiter dans le panache doit être établie afin d'effectuer le choix de la technologie ou de la combinaison des technologies qui seront nécessaires à la décontamination. Plus particulièrement, en ce qui concerne la nature des contaminants, plus leurs propriétés sont semblables, plus il est facile de trouver un traitement unique. À l'inverse, si leurs propriétés sont trop éloignées, il pourrait être nécessaire d'avoir recours à plus d'un type de traitement. Par exemple, plusieurs technologies efficaces pour le 1,4-dioxane et le TCE ne le sont pas pour le TCA et nécessitent l'ajout d'une unité de traitement des gaz pour un panache présentant ce mélange de contaminants.

En ce qui concerne les travaux qui sont ou qui ont déjà été effectués sur le panache, si une technologie traite déjà efficacement une partie de la contamination du panache, le choix s'arrêtera préférentiellement sur les technologies de traitement du 1,4-dioxane qui sont les plus compatibles avec les systèmes en place (Mahendra, 2007; Senker et al. 2003).

2.4.2.3 Traitement des sols

Source : INRS, 2016

En raison des propriétés du 1,4-dioxane, telles que présentées dans les sections précédentes, celui-ci aura tendance à migrer rapidement à travers la zone non saturée et à se retrouver dans l'eau souterraine (US EPA, 2006). Les cas de contamination en 1,4-dioxane dans les sols sont donc peu documentés.

Lorsque présent dans la zone non saturée d'un site, par exemple sous forme de phase libre en compagnie d'autres solvants chlorés, le 1,4-dioxane est en théorie assez volatil pour être

extrait par un système de ventilation forcée des sols. Cependant, en raison de la grande affinité qui existe entre le 1,4-dioxane et l'eau interstitielle qui constitue l'humidité du sol, les sols doivent être asséchés par le système de ventilation forcée pour que l'enlèvement du 1,4-dioxane puisse être efficace (Horst, 2005).

Dans la zone saturée des sols, en raison de la grande solubilité dans l'eau du 1,4-dioxane, les technologies de lavage des sols à l'aide de solutions aqueuses (surfactant, alcool) ou d'oxydation chimique in situ peuvent s'appliquer dans la zone source de contamination. Les technologies d'oxydation chimique applicables ont été présentées plus en détails dans la section portant sur le traitement de l'eau souterraine (cf. 2.4.2.2).

Finalement, le traitement thermique ex situ des sols excavés est une technologie efficace pour l'enlèvement du 1,4-dioxane. Dans ce cas, la chaleur augmente la pression de vapeur du 1,4-dioxane (ce qui le rend plus volatil) et augmente aussi sa constante de Henry (donc sa tendance à transférer dans l'air) (Oberley et al. 2015). Cependant, le traitement doit parvenir à éliminer l'humidité des sols de façon à pouvoir volatiliser le 1,4-dioxane dans l'air lors du traitement des sols (US EPA, 2006).

2.5 CONCLUSIONS

Source : Houde, 2012

Le 1,4-dioxane n'est pas un nouveau composé, puisque la commercialisation de ce produit date de 1929 (Flick, 1985) et l'ajout de 1,4-dioxane au TCA a été breveté pour la première fois en 1957 (Bachtel, 1957).

Deux causes expliquent l'absence d'intérêt porté, dans le passé, au 1,4-dioxane en tant que contaminant. La première cause est la faible proportion de 1,4-dioxane dans les solvants chlorés vendus sur le marché. Cette faible proportion pouvait laisser croire que les additifs de solvants chlorés se retrouveraient tellement dilués, une fois déversés dans l'environnement, qu'ils ne pourraient représenter un risque. La seconde cause est l'incapacité analytique de détecter la présence du 1,4-dioxane : la limite de détection dans l'eau a longtemps été environ 100 fois plus élevée que les limites de détection habituelles des solvants chlorés (Mohr, 2001). Ces deux causes sont désormais caduques. D'une part, une meilleure compréhension des phénomènes de concentration du 1,4-dioxane pendant son utilisation explique pourquoi des concentrations importantes se retrouvent parfois dans les panaches de contamination en solvants chlorés. D'autre part, l'amélioration des méthodes d'analyse du 1,4-dioxane permet désormais de déceler ce produit dans l'eau à des concentrations permettant de s'assurer de l'absence de risque associé à l'utilisation de cette eau.

2.6 BIBLIOGRAPHIE

CIRSSEE, 2018. Etude de la présence du 1,4-dioxane dans les eaux du Bassin Seine-Normandie Présence en eaux brutes et voies d'attaque chimique et biologique. Rapport final - Phase 1. Auteurs : Auguste Bruchet, Sophie Courtois, Naïke Noyon. CIRSEE - Cluster Eau. Réf. : NN/sm/2489.

CIRSSEE, 2016. Etude de la présence du 1,4-dioxane dans les eaux du Bassin Seine-Normandie Présence en eaux brutes et voies d'attaque chimique et biologique. Version 1. Auteurs : Auguste Bruchet. CIRSEE - Cluster Eau. Réf. : 1605A8 2154 DIOXANE.

Demers-Stepien D.K. 2013. Occurrence, distribution and behavior of hydrophilic ethers in the aquatic environment. Dissertation for attaining the PhD degree of Natural Sciences submitted to the Faculty of the Johann Wolfgang Goethe-University in Frankfurt am Main.

ECHA (European Chemicals Agency), 2019. Committee for Risk Assessment (RAC) Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of 1,4-dioxane. EC Number: 204-661-8. CAS Number: 123-91-1. CLH-O-0000001412-86-264/F. Adopted 15 March 2019.

Hayes H.C., Benton D.J., Noor Khan. 2006. Impact of sampling media on soil gas measurements. A&WMA "Vapor Intrusion - The Next Great Environmental Challenge — An Update". Los Angeles, CA.

Houde H., 2012. La problématique du 1,4-dioxane associé aux solvants chlorés dans le traitement de l'eau souterraine. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. Centre universitaire de formation en environnement. Université de Sherbrooke.

Howard, P.H., 1991. Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers, Chelsea.

INRS (Institut National de la Recherche Scientifique). 2016. Revue de littérature sur le 1,4-dioxane. Rapport préparé pour le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Canada. Rapport de recherche n°R1673.

Mohr T., Stickney J., DiGuseppi W., 2010. Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers. CRC Press. ISBN-10 : 1566706629.

Mohr T., 2001. Solvent stabilizers. White paper. Prepublication copy.

OFEV (éd.) 2019 : État et évolution des eaux souterraines en Suisse. Résultats de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA, état 2016. Office fédéral de l'environnement, Berne. État de l'environnement no 1901 : 144 p.

Organisation mondiale de la santé (OMS) (2005). 1,4-Dioxane in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. In WHO. WHO World Health Organization.

OVAM, 2017. Toeslagstoffen van gechloreerde solventen - 1,4-dioxaan in Vlaanderen.

OVAM. 2016. HERZIENING VOORSTEL GRONDWATER-SANERINGSNORM VOOR 1,4-DIOXAAN. L. Geerts, C. Cornelis. 2015/MRG/R/0169.

Santé Canada. 2018. Le 1,4-dioxane dans l'eau potable. Document technique pour consultation publique.

USEPA. 2017. Technical Fact Sheet – 1,4-Dioxane. Office of Land and Emergency Management. EPA 505-F-17-011.

Zhang Shu, Gedalanga Phillip B., Mahendra Shaily. 2017. Advances in bioremediation of 1,4-dioxane-contaminated waters. Journal of Environmental Management 204 (2017) 765-774.

Annexe 3

Données détaillées sur le 1,3-dioxolane

3 1,3-dioxolane

3.1 GÉNÉRALITÉS

3.1.1 Utilisation

Source : Mohr, 2001

Le 1,3-dioxolane est principalement utilisé pour la production de polyacétals³¹ et d'autres polymères (plastiques rigides). Seuls 5 % sont utilisés à d'autres fins, notamment comme stabilisateurs pour les solvants organiques halogénés (Dioxolane Manufacturers Consortium, 2000).

Source : REACH

D'après l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), cette substance est également utilisée dans les produits suivants : produits de revêtement, adhésifs et mastics, produits de lavage et de nettoyage, produits de traitement du cuir, polymères, produits antigel, fluides caloporteurs, produits chimiques de laboratoire, lubrifiants et graisses et produits de lavage et de nettoyage.

3.1.2 Production

Source : Mohr, 2001

Le 1,3-dioxolane est un produit de réaction stable de l'éthylène glycol et du formaldéhyde.

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de plus de 10 000 tonnes par an.

Dix-sept sociétés européennes (dont aucune en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de 1,3-dioxolane auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

³¹ Matériau thermoplastique dont le degré de cristallinité est élevé, caractérisé par une haute solidité et rigidité. Il présente de bonnes propriétés de glissement et une bonne résistance à l'usure tout en faisant état d'une faible reprise d'humidité.

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
Asahi Kasei Europe GmbH Rue Colonel Bourg 122 1140 Brussels Belgium	2018	
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2013	2014; 2016
Celanese Europe BV The New Atrium Strawinskylaan 3105 1077 ZX Amsterdam Netherlands	2018	
Celanese Production Germany GmbH & Co. KG Am Unisys-Park 1 65843 Sulzbach Germany	2010	2013; 2014; 2015; 2016; 2017; 2018
Charles River Den Bosch B.V. OR74 Hambakenwetering 7 5231 DD 's-Hertogenbosch Netherlands	2013	2015; 2016
Grupa Azoty S.A. ul. Kwiatkowskiego 8 33-101 Tarnow Poland	2013	
LAMBIOTTE & Cie Avenue des Aubépines 18 1180 Brussels Belgium	2010	2013; 2016; 2017; 2019
NAM&NAM Europe GmbH Emil-Figge-Str.80 44227 Dortmund Germany	2013	
Polyplastics Europe GmbH Am Prime Parc 9 65479 Raunheim Germany	2014	2015
REACH NATION Avenue du Pesage 18, Box 9 1050 Brussels Belgium	2018	
REACH24H CONSULTING GROUP Suite 1E, Paramount Court, Corrig Road, Sandyford Dublin 18 Dublin Ireland	2013	2016
RSI ChemRep Europe Ltd (K005) 27-30 Merchants Quay Merchants House 8 Dublin Ireland	2013	
SABIC Petrochemicals B.V. Europaboulevard 1 6135 LD Sittard Netherlands	2014	2015
SCAS Europe S.A./N.V. Leonardo Da Vincilaan 19 B- 1831 Diegem Belgium	2017	
Specialty Electronic Materials Belgium, BV OR-1 Rue Jules Bordet Parc Industriel Zone C 7180 Seneffe Belgium	2018	
Sustainability Support Services (Europe) AB Markaskälsvägen 6 22647 Lund Sweden	2013	2020
TÜV SÜD Iberia S.A.U. (052) Ronda Can Fatjó 13 08290 Cerdanyola del Vallès Barcelona Spain	2012	2015; 2016; 2017

Tableau 12 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de TBA (Source : EACH)

3.1.3 Réglementation

Aucune donnée réglementaire visant la protection des milieux récepteurs n'a été identifiée dans les documents consultés.

3.2 PROPRIÉTÉS

3.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Le 1,3-dioxolane (n° CAS 646-06-0) est un diéther hétérocyclique constitué d'une structure à 5 anneaux. Il est également connu sous les synonymes suivants : dioxolane, éther méthylénique de glycol, 1,3-dioxacyclopentane, glycolformal, 1,3-dioxolédioxolane, dihydroéthylène glycol formel et glycol formel.

Comme le 1,4-dioxane, le 1,3-dioxolane est un liquide volatil, incolore, très soluble dans l'eau et hautement inflammable.

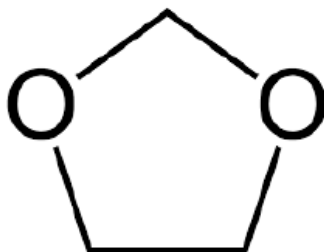


Figure 19 : Structure chimique des 1,3-dioxolanes

Le Tableau 13 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du 1,3-dioxolane.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
74,08	Miscible	9,33	78	2,4	2,6	1,06	-0,37	15	0.588
		10,53						14,80	

Mohr, 2010

PubChem

B. Giner et al. / Journal of Molecular Liquids 129 (2006)

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 13 : Propriétés physiques et chimiques du 1,3-dioxolane

3.2.2 Dégradation

3.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Mohr, 2001

Les éthers, qui comprennent notamment le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane, ont été classés comme généralement résistants à l'hydrolyse (Lyman et al, 1982).

Source : Pubchem

La constante de vitesse de la réaction en phase vapeur du 1,3-dioxolane avec les radicaux hydroxyles produits par voie photochimique a été mesurée à $1,04 \cdot 10^{-11}$ cm³/molécule-sec à 25°C (Sauer CG et al; J Phys Chem 103:5959-66 (1999)). Cela correspond à une demi-vie atmosphérique d'environ 37 heures à une concentration atmosphérique de $5 \cdot 10^5$ radicaux hydroxyles par cm cube (Meylan WM, Howard PH; Chemosphere 26: 2293-99 (1993)).

Source : Mohr, 2001

L'oxydation aquatique par les radicaux hydroxyles produits par voie photochimique n'est probablement pas un processus de devenir important si l'on se base sur une demi-vie de 200 jours pour le 1,3-dioxolane dans l'eau sous la lumière du soleil en continu, avec un taux d'oxydation aquatique déterminé expérimentalement de $4,0 \cdot 10^9$ L/mol-s (pH non indiqué) (Buxton, et al, 1988).

3.2.2.2 Dégradation biotique

Source : REACH

Le 1,3-dioxolane ne s'est biodégradé que marginalement (3,70% de biodégradation) dans une étude de biodégradation de 35 jours (test en bouteille fermée) selon la norme 301D de l'OCDE³². Dans l'environnement naturel, le 1,3-dioxolane ne se dégrade que très lentement.

Source : Mohr, 2001

La stabilité du 1,3-dioxolane dans l'eau a été testée à des pH de 4, 7 et 9, et on estime qu'il est stable dans l'environnement aquatique dans des conditions environnementales typiques pendant plus d'un an, en négligeant la volatilisation (Dioxolane Manufacturers Consortium, 2000).

La biodégradation in situ du 1,4-dioxane et du 1,3-dioxolane n'est pas actuellement considérée comme une option viable de restauration. La liaison éther est une liaison très stable et n'est pas facilement biodégradable dans les conditions ambiantes (Zenker et al, 2000). Aucune donnée n'a été trouvée qui suggère que la biodégradation est un processus important du devenir du 1,3-dioxolane dans le sol ou l'eau dans les conditions ambiantes. La demande biochimique en oxygène du 1,4-dioxane s'est avérée négligeable après vingt jours d'observation, et aucune biodégradation du dioxane n'a été observée dans des cultures de micro-organismes d'égout exposées pendant un an à une concentration de 100 à 900 mg/L. Des concentrations de dioxane allant jusqu'à 300 mg/L n'ont eu aucun effet négatif sur les performances des boues activées (Klecka et Gonsior, 1986).

³² Une étude de biodégradation sur 35 jours (test en bouteille fermée) a été réalisée selon la norme 301D de l'OCDE sur le 1,3-dioxolane (pur à 99,98 %). Un milieu minéral a été préparé selon la norme OCDE 301D (COT mesuré <1,0 mg/L) et stérilisé par autoclavage. Les bouteilles DBO ont été scellées et incubées dans l'obscurité à 22±2°C. Les bouteilles en double ont été retirées pour l'analyse de l'oxygène à 0, 3, 5, 8, 11, 14, 17, 21, 28 et 35 jours d'incubation. Les critères de validité ont été remplis : Les différences entre les valeurs extrêmes des répliques pour l'élimination de la substance d'essai étaient inférieures au critère de 20 % ; la substance de référence a atteint le seuil de réussite au jour 14 (63,5 % de dégradation au jour 14). L'appauvrissement en oxygène dans le blanc d'inoculum n'a pas dépassé le critère de 1,5 mg/L O₂/L après 28 jours. La concentration résiduelle d'oxygène dans toutes les bouteilles d'essai est restée supérieure à 0,5 mg/L, conformément aux critères de qualité.

3.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Les propriétés physico-chimiques des 2 éthers cycliques, le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane, étant similaires, leur comportement dans l'environnement est également similaire :

- Solubilité : miscibles dans l'eau en toutes proportions; plus solubles que le TCA.
 - Sorption : affinité de ces éthers pour la matrice solide est plus faible que celle du TCA. Mobilité dans les sols plus élevée que celle du TCA. En l'absence de processus de dégradation significatifs, ces composés sont facilement et rapidement lixiviés depuis les sols vers la nappe.
 - En nappe : Les propriétés de sorption du 1,3-dioxolane étant similaires à celles du 1,4-dioxane, les deux éthers sont considérés mobiles dans la nappe.
- Volatilisation : Les constantes de Henry des éthers indiquent une volatilisation faible de ces composés depuis une phase aqueuse (surface d'eau : lac, rivière, etc. et depuis et surface d'un sol humide) ; plus faible que celle du TCA.
- Vaporisation : Au regard de leur pression de vapeur, les éthers passent facilement en phase vapeur à partir d'une phase organique ou de sols secs, mais dans des proportions toutefois moindres que le TCA.

Source : Mohr, 2001

Une modélisation à l'aide du logiciel BIOCHLOR, identique à celle réalisée pour le 1,4-dioxane (cf. 2.3.1 de l'annexe relative au 1,4-dioxane), permet d'aboutir sensiblement aux mêmes conclusions : la longueur du panache du 1,3-dioxolane peut être jusqu'à 1,7 fois plus importante que celle des éthanés chlorés.

3.2.4 Toxicité

3.2.4.1 Voies d'exposition et effets

3.2.4.1.1 Effets

Source : Mohr, 2001

Le dioxolane présente une toxicité aiguë de faible niveau pour les mammifères par voie orale, par inhalation et par voie cutanée. La génotoxicité a été évaluée à l'aide de multiples procédures expérimentales in vitro et in vivo couvrant la mutation en bain et l'aberration chromosomique. Le poids de la preuve indique l'absence de propriétés génotoxiques significatives. Les effets néfastes sur la reproduction sont absents à des niveaux de dosage inférieurs à ceux des taxons maternels.

Source : REACH

La classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH identifie que cette substance peut nuire à la fertilité ou à l'enfant à naître et provoque une grave irritation des yeux.

Il existe une préoccupation concernant la toxicité pour la reproduction.

Suspecté d'être mutagène.

Irritant pour la peau et les yeux (ECHA ; Toxnet ; US-EPA - HPV program, 2009) et sensibilisant (US-EPA - HPV program, 2009).

Chez l'animal : modification du poids de certains organes (rate, foie), de la chimie clinique (diminution du taux de globules rouges) et observations histopathologiques en cas d'exposition répétée par inhalation.

Effets sur le développement et tératogènes (US-EPA - HPV program, 2009).

N'induit pas de mutations génétiques ni d'aberrations chromosomiques in vitro, et n'induit pas de micronucleus in vivo.

Pas de mutations dans un essai de létalité dominante (US-EPA - HPV program, 2009).

3.2.4.1.2 Voies d'exposition

Source : REACH

Certains enregistrements indiquent une utilisation dispersive à grande échelle et une exposition des consommateurs par les utilisations suivantes : adhésif, produit d'étanchéité, antigel, dégivrant, peintures pour doigts, encres et toniques, agent de nettoyage, lubrifiant et revêtement.

Source : Mohr, 2001

On pense que l'exposition humaine est limitée aux travailleurs impliqués dans la fabrication du 1,3-dioxolane, la production de polyacétals (plastiques) ou l'utilisation du dioxolane comme intermédiaire chimique. La surveillance de l'hygiène industrielle des zones de production et de fabrication de polyacétals dans une grande installation de production a indiqué que les niveaux d'exposition des travailleurs sont faibles. Sur plusieurs années de surveillance, les données de 91 mesures de concentrations atmosphériques ont montré un niveau moyen de 0,29 ppm et des valeurs comprises entre 0 et 1,6 ppm.

3.2.4.2 Bioaccumulation

Source : REACH

Le potentiel de bioaccumulation du 1,3-dioxolane peut être prédit de manière sûre par sa structure chimique et ses propriétés physico-chimiques. La bioaccumulation estimée par le calcul est faible.

3.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le 1,3-dioxolane ne dispose d'aucune VTR et n'a fait l'objet d'aucune classification de la cancérogénicité.

3.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : REACH

Cette substance est utilisée par les consommateurs, par les travailleurs professionnels (usages répandus), dans la formulation ou le reconditionnement, sur les sites industriels et dans la fabrication.

3.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Source : OVAM, 2017

Une campagne de mesures a été menée sur 16 sites en Flandre où une pollution connue au TCA était présente. Sur chaque site, quatre à cinq puits de surveillance dans la zone centrale ont été échantillonnés et analysés pour le TCA, ses produits de dégradation (1,1-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène et chloroéthane), le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane.

Pour le 1,3-dioxolane, il a été conclu que ce composé est mesuré dans les eaux souterraines sur 6 des 16 sites (concentrations supérieures au seuil de détection), mais en concentrations plus limitées que le 1,4-dioxane (10 à 50 fois plus faibles) ;

Aucune autre donnée sur la présence du 1,3-dioxolane dans l'environnement n'a été identifiée dans les documents consultés.

3.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

3.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

3.4.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur la prise en compte du 1,3-dioxolane lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés. Toutefois, la similarité des propriétés du 1,3-dioxolane avec celles du 1,4-dioxane peut laisser penser que les éléments fournis pour le 1,4-dioxane (cf. Annexe 2) sont également valables pour le 1,3-dioxolane.

3.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	interne (GC/MS)	285
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	interne (GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	interne (GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 14 : Analyses des additifs du 1,3-dioxolane par 4 laboratoires commerciaux français

Composés analysés et LQ

Un seul laboratoire propose l'analyse du 1,3-dioxolane.

Méthodes utilisées

La méthode utilisée consiste à utiliser la GC/MS³³ pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Le prix est identique pour les 3 matrices.

3.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Aucun élément sur le traitement du 1,3-dioxolane n'a été identifié dans les documents consultés. Toutefois, comme pour l'échantillonnage, la similarité des propriétés du 1,3-dioxolane avec celles du 1,4-dioxane peut laisser penser que les éléments fournis pour le 1,4-dioxane (cf. Annexe 2) sont également valables pour le 1,3-dioxolane.

³³ Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

3.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : REACH

En ce qui concerne les informations sur les propriétés toxicologiques : des tests supplémentaires sur la toxicité in vitro et in vivo pourraient être nécessaires. Une étude approfondie de la toxicité pour la reproduction sur une génération pourrait être requise.

En ce qui concerne les informations sur l'exposition : des informations supplémentaires sur l'utilisation par les consommateurs et l'exposition, en particulier l'exposition des enfants par l'utilisation de peintures au doigt et de produits d'assainissement de l'air, pourraient être requises.

Source : OVAM, 2017

Il manque un cadre standard pour le 1,3-dioxolane dans les eaux souterraines, tant en Flandre qu'au niveau international.

3.6 BIBLIOGRAPHIE

Mohr T., 2001. Solvent stabilizers. White paper. Prepublication copy.

OVAM, 2017. Toeslagstoffen van gechloreerde solventen - 1,4-dioxaan in Vlaanderen.

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

Annexe 4

Données détaillées sur le 1,2-époxybutane

4 1,2-époxybutane

4.1 GÉNÉRALITÉS

4.1.1 Utilisation

Source : OCDE, 2001

En Europe, la substance est principalement utilisée dans l'industrie chimique comme intermédiaire de synthèse dans des systèmes fermés (utilisation non dispersée). Environ 70 % du volume total de production sont utilisés pour la synthèse d'additifs pour carburants. Environ 30 % du volume de production total sont utilisés pour la synthèse d'agents de surface non ioniques, d'antimousses et de divers autres produits. Seule une petite partie du volume produit est isolée et transportée vers des utilisateurs externes. Le registre suédois des produits (1999) comprend des produits qui contiennent du 1,2-époxybutane, mais aucune autre information n'est disponible.

Aux États-Unis, la substance est largement utilisée comme stabilisateur pour les solvants à base d'hydrocarbures chlorés. Elle est également utilisée comme intermédiaire chimique pour la production de butylènes glycols et de leurs dérivés (polybutylènes glycols, poly glycols mixtes et éthers et esters de glycol).

Source : Environnement Canada, 2008

Le 1,2-époxybutane est essentiellement utilisé comme stabilisant dans des solvants industriels, lesquels servent principalement au dégraissage à la vapeur, ou au nettoyage par ultrason ou à froid (EPA, 1980; HSDB, 2006). Le 1,2-époxybutane est aussi utilisé comme agent nettoyant secondaire dans l'industrie des semi-conducteurs (HSIA, 1994). Les concentrations du 1,2-époxybutane présentes dans ces produits sont généralement faibles (entre moins de 0,1 % et 15 %, cette dernière valeur étant signalée pour les stabilisants et renforçateurs). Ces types de nettoyants servent principalement à des fins industrielles et sont conçus pour enlever les huiles, les lubrifiants, les adhésifs, les encres et les goudrons de diverses surfaces en métal soudé, usiné, moulé ou coulé, en fibre de verre renforcée ou en plastique (HSIA, 1994). Le 1,2-époxybutane peut aussi être utilisé dans la fabrication de produits pharmaceutiques (EPA, 1980). L'industrie du revêtement utilise le 1,2-époxybutane dans la fabrication de polyesters de masse moléculaire plus élevée servant en construction automobile (Canada, 2007). Le 1,2-époxybutane peut également servir comme stabilisant dans la production de bromure de N-propyle (Canada, 2007).

Le 1,2-époxybutane peut également être utilisé comme piègeur d'acide pour des matériaux contenant du chlore, comme inhibiteur de corrosion (HSDB, 2006), et pour des agents nettoyants secondaires dans l'industrie des semi-conducteurs (HSIA, 1994).

Il existe sur le marché canadien un dégraissant électronique qui contient du 1,2-époxybutane en une concentration inférieure à 1 %, mais ce dégraissant n'est pas vendu au grand public (Santé Canada, 2008a). Par ailleurs, une concentration inférieure à 2 % du 1,2-époxybutane est utilisée comme stabilisateur dans un solvant de remplacement pour le nettoyage à sec utilisé au Canada.

4.1.2 Production

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

Le 1,2-époxybutane est obtenu commercialement à partir du 1-butène au moyen du procédé à la chlorhydrine. Ce procédé pourrait laisser s'échapper du 1,2-époxybutane à l'étape de l'extraction de la phase liquide; cependant, la probabilité de rejet dans les eaux usées ou de formation de sous-produits est moins élevée.

Source : OCDE, 2001

Dans l'Union européenne en 2001, il n'y a qu'un seul producteur connu de 1,2-époxybutane. Le volume de production de ce produit chimique dans la société BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen était de 5 000 à 10 000 tonnes en 1999. Il n'y a pas d'informations sur les volumes importés. Il a été rapporté que 3 600 tonnes de 1,2-époxybutane ont été produites aux États-Unis en 1978.

Source : Environnement Canada, 2008

Quatre entreprises au Canada ont déclaré avoir importé, en 2006, entre 10 000 et 100 000 kg du 1,2-époxybutane par année (Canada, 2007). Aucune entreprise n'a fabriqué du 1,2-époxybutane au Canada, mais 18 entreprises ont déclaré s'intéresser d'une quelconque façon à cette substance.

Source : REACH

6 sociétés européennes (dont 2 en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an d'époxybutane auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA).

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2010	2012
Chevron Oronite SA - OR - CVX Oronite Cy LLC Le Corosa 1, rue Eugène et Armand Peugeot CS10022 92508 Rueil-Malmaison Cedex France	2017	2019
DOW BENELUX B.V. - OR1 Postbus 48 4530 AA Terneuzen Netherlands	2010	
Ecolab Production Belgium B.V.B.A. Havenlaan 4 3980 Tessenderlo Belgium	2010	
Lubrizol Europe Coordination Center BVBA 01 Chaussee De Wavre, 1945 1945 Brussels Belgium	2016	2019
Lubrizol France SAS 25 Quai de France 76100 ROUEN France	2016	

Tableau 15 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de 1,2-époxybutane (Source : ECHA)

4.1.3 Réglementation

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 16).

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Canada (Colombie Britannique)	Sol	350 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Agricultural	http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/BC/Sch10.htm
Canada (Colombie Britannique)	Sol	350 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Urban Park/Residential	
Canada (Colombie Britannique)	Sol	3500 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Commercial/Industrial	
Canada (Colombie Britannique)	Eau	210 µg/L	BC Schedule 10 Water - Drinking Water (DW)	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Agricultural, Urban Park, Residential Use Standard	20 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Commercial Use Standard	60 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Industrial Use Standard	200 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Parkade Use Standard	150 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air /Agricultural, Urban Park, Residential Use Standard	200 µg/m3	Human Health Vapour Exposure Upper Cap Concentrations	https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/site-remediation/docs/protocols/protocol_11.pdf
Canada (Colombie Britannique)	Air / Commercial Use Standard	600 µg/m3		
Canada (Colombie Britannique)	Air / Industrial Use Standard	20 000 µg/m3		
Canada (Colombie Britannique)	Air / Parkade Use Standard	1 500 µg/m3		
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	4,2	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients = 0.1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	16	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	67	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	9,2E-04	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=0.1	

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	2,1	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	8,8	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	42	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients =1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	160	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	670	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	9,2E-03	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	21	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	88	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	
Etats-Unis	Air	-	Listed as hazardous air pollutant	https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications

Tableau 16 : Critères de qualité recensés pour l'époxybutane

4.2 PROPRIÉTÉS

4.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Le 1,2-époxybutane fait partie du groupe des époxydes.

Source : USEPA, 2000

Le 1,2-Epoxybutane est un liquide blanc et aqueux très inflammable.

L'odeur du 1,2-époxybutane est douce et désagréable ; le seuil d'odeur n'a pas été établi.

Le Tableau 17 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques de l'époxybutane.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
72,11	59000	22,7	63,3	22,98	2,2	0,83	0,68	10	0,40
	95000	24,0		18,24			0,9	7,94	

Mohr, 2010

PubChem

INERIS - Portail substances chimiques

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 17 : Propriétés physiques et chimiques de l'époxybutane

4.2.2 Dégradation

4.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : REACH

Après évaporation ou exposition à l'air, le produit sera lentement dégradé par des processus photochimiques.

Au contact de l'eau, la substance s'hydrolyse lentement.

Source : OCDE, 2001

L'hydrolyse et la photolyse sont lentes dans les conditions environnementales.

La demi-vie pour la dégradation photochimique dans l'air est calculée à 7,6 jours.

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

La demi-vie dans l'air est d'environ 5,6 jours dès que le 1,2-époxybutane entre en réaction avec des radicaux hydroxyles d'origine photochimique. Le 1,2-époxybutane est hydrolysable, sa demi-vie étant de 6,5 jours.

4.2.2.2 Dégradation biotique

Source : REACH

Dans l'eau, le 1,2-époxybutane est facilement biodégradable (selon les critères de l'OCDE). Après 28 jours, on a mesuré une évolution de 80 à 90 % du dioxyde de carbone [BASF AG, 2000]. De plus, la substance était facilement biodégradable lors d'un test DOC-Die-Away, mais il manquait la fenêtre de 10 jours [DOW, 1999].

Aucune donnée sur la biodégradation dans les sédiments n'est disponible.

Aucune donnée sur la biodégradation dans le sol n'est disponible.

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

Le 1,2-époxybutane est complètement biodégradable et il ne devrait pas persister dans l'eau. Un modèle prévisionnel (BIOWIN, 2000, Ultimate Survey) estime à 15 jours sa demi-vie par biodégradation dans l'eau. Cette valeur a servi à la prédiction de la demi-vie du 1,2-époxybutane dans le sol et les sédiments : demi-vie $\geq$ 182 jours dans le sol et demi-vie $\geq$ 365 jours dans les sédiments.

Source : Pubchem

En utilisant le test japonais MITI, 100% de la DBO théorique a été atteinte en 4 semaines, ce qui indique que la biodégradation est un processus important du devenir environnemental dans le sol et l'eau. D'autres tests de dépistage indiquent également que 1,2-époxybutane est facilement biodégradable.

4.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : OCDE, 2001

Selon le modèle Mackay I, l'air est le principal compartiment cible du 1,2-époxybutane (89 %), tandis que 11 % se répartissent dans l'eau. La substance n'a pas un potentiel considérable de bio- et de géo-accumulation ($\log Pow = 0,68$). La densité du 1,2-époxybutane (0,83 g/cm³ à 20°C) étant légèrement inférieure à celle de l'eau, la flottation ou la stratification dans les eaux de surface en cas de pertes accidentelles ne peut être exclue.

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

La solubilité dans l'eau du 1,2-époxybutane est très élevée et son coefficient d'adsorption par le sol est très faible. S'il était rejeté dans l'eau, il ne devrait donc pas être adsorbé par les sédiments et les matières en suspension. Compte tenu de la valeur modérée de l'estimation de la constante de la loi de Henry, le 1,2-époxybutane devrait se volatiliser à partir de la surface de l'eau. S'il était rejeté dans le sol, il devrait être peu adsorbé; par conséquent, il devrait être très mobile. Compte tenu de sa pression de vapeur, il devrait se volatiliser à partir des surfaces de sol humides et sèches. Il devrait exister uniquement sous forme gazeuse dans l'air ambiant en raison de sa pression de vapeur très élevée. Il pourrait aussi être éliminé de l'atmosphère par dépôt humide car il est assez soluble dans l'eau.

Le Tableau 18 donne les prévisions, obtenues à l'aide d'un modèle de fugacité de niveau III, de la répartition du 1,2-époxybutane dans l'environnement après son rejet dans différents milieux. À noter que les pourcentages élevés de répartition prévue dans le sol peuvent être surestimés du fait que le modèle ne tient pas compte des mécanismes du devenir de la substance, comme la volatilisation à partir des surfaces de sol sèches et la migration verticale dans le sol. Considérant les propriétés physiques et chimiques du 1,2-époxybutane, ces mécanismes de répartition devraient être importants.

Rejet dans :	Fraction de la substance répartie dans chaque milieu (%)			
	Air	Eau	Sol	Sédiments
- l'air (100 %)	92,4	6,8	0,78	0,01
- l'eau (100 %)	6,4	93,4	0,05	0,18
- le sol (100 %)	11,2	13,5	75,3	0,03
- l'air, l'eau et le sol (33,3 % chacun)	17,5	43,8	38,6	0,09

Tableau 18 : Résultats de la modélisation de la fugacité de niveau III (EPIWIN, v. 3.12, 2004) pour le 1,2-époxybutane

4.2.4 Toxicité

4.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : OCDE, 2001

Le 1,2-époxybutane a provoqué des effets toxiques aigus chez les mammifères : DL50 rat (oral) 900 mg/kg de poids corporel, CL50rat (inhalation, 4h) >6.300 <20.000mg/m³, DL50 lapin (cutané) 1.757 (1.255 - 2.546) mg/kg de poids corporel. Il était irritant pour les yeux. Les effets irritants sur la peau étaient graves (corrosion) si l'évaporation était réduite au minimum en raison d'une application occlusive, mais il n'y avait aucun effet en cas d'application semi-occlusive. Le 1,2-époxybutane n'était pas sensibilisant dans un test de maximisation sur cobaye. Dans des études d'inhalation de 90 jours sur des rats et des souris, le 1,2-époxybutane a principalement provoqué des lésions nasales (NOAEC 600 et 150 mg/m³, respectivement). Des effets systémiques se sont produits à des concentrations plus élevées (rat 2400 mg/m³ : diminution de la prise de poids corporel moyenne ; souris 2400 mg/m³ : par exemple, nécrose des tubules rénaux). Le 1,2-époxybutane était génotoxique in vitro. Cependant, il n'a provoqué ni aberrations chromosomiques dans la moelle osseuse ni mutations létales dominantes dans les cellules germinales des rats. Il existe des preuves évidentes que le 1,2-époxybutane est un cancérigène agissant localement chez les rats mâles (l'inhalation de 600 mg/m³ n'a causé aucune tumeur et 1 200 mg/m³ ont provoqué des néoplasmes de la cavité nasale et du poumon chez les rats mâles) et il existe des preuves équivoques d'une activité cancérigène chez les rats femelles. Il n'y a pas de preuve d'activité cancérigène chez les souris mâles ou femelles. Cependant, la mortalité des femelles a augmenté dans cette étude en raison d'une infection et cela soulève des difficultés dans l'interprétation du résultat. En ce qui concerne la base de données globale sur la génotoxicité et la relation structurelle avec l'époxyéthane et l'époxypropane, l'époxybutane semble être un composé génotoxique, ne présentant une activité cancérigène sur le site d'application qu'à des concentrations élevées. Cependant, les propriétés irritantes du composé peuvent provoquer une prolifération cellulaire et contribuer ainsi à l'induction de tumeurs. En ce qui concerne la toxicité pour la reproduction, les études de 90 jours sur des rats et des souris n'ont pas révélé d'effets néfastes sur les organes reproducteurs jusqu'à 2400 mg/kg de poids corporel. En outre, l'absence d'effet d'une exposition pré-gestationnelle dans l'étude de toxicité pour le développement et un test de létalité dominante négatif peuvent indiquer que le 1,2-époxybutane n'atteint pas les cellules germinales mâles et femelles à des concentrations efficaces. Aucune toxicité pour le développement ou tératogénicité n'a été détectée chez les rats après inhalation de jusqu'à 3 000 mg/m³ pendant la gestation. L'étude sur le lapin ne permet pas de tirer de conclusions en raison de la mortalité élevée dans le groupe exposé à la dose élevée.

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

Peu de renseignements ont été relevés sur la toxicité du 1,2-époxybutane lorsqu'il est ingéré, la majeure partie des études ayant porté sur l'exposition par inhalation. On pense qu'il s'agit de la principale voie d'exposition chez l'humain.

Source : USEPA, 2000

Aucune information n'est disponible sur les effets aigus du 1,2-époxybutane chez l'homme. Une irritation et une inflammation des voies nasales et des poumons ont été observées lors d'études sur les animaux suite à une exposition aiguë par inhalation au 1,2-époxybutane à des concentrations élevées.

Aucune information n'est disponible sur les effets chroniques du 1,2-époxybutane chez l'homme. L'exposition cutanée prolongée ou répétée de l'homme au 1,2-époxybutane peut provoquer des cloques et des nécroses.

L'EPA n'a pas classé le 1,2-époxybutane comme potentiellement cancérigène.

Le CIRC a classé le 1,2-époxybutane dans le groupe 2B, probablement cancérigène pour l'homme.

4.2.4.2 Bioaccumulation

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

Les valeurs expérimentales et modélisées du log K_{ow}, soit 0,68 et 0,86, respectivement indiquent que le potentiel de bioaccumulation du 1,2-époxybutane dans les organismes est probablement faible.

4.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le 1,4-dioxane sont présentés dans le tableau ci-après.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
1,2-Butylene oxide	1,2-epoxybutane ; EBU ; propyl oxirane ; epoxybutane ; 2-ethyloxirane ; butene oxide.	106-88-7	 C ₄ H ₈ O	-	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	Carc. 2 (Suspected human carcinogen)	-	-	-	0,02 mg/m3	OEHHA 2001	Lésions dégénératives de la cavité nasale	0,002 mg/kg/j comme dose correspondant à un niveau de risque cancérigène de 10-5	NSF International 2010	Voies respiratoires	-	-	-
							-	-	-	0,02 mg/m3	US-EPA 1992	Lésions dégénératives de la cavité nasale	-	-	-			

Tableau 19 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour l'époxybutane (revue effectuée début mai 2019)

4.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : Environnement Canada, 2008

Des rejets de cette substance dans l'environnement peuvent avoir lieu durant la formulation et l'utilisation de solvants à base d'hydrocarbures dans lesquels elle sert de stabilisant, ou durant l'utilisation et la fabrication d'autres produits susceptibles d'en contenir. La production et le traitement du 1,2-époxybutane se déroulent normalement dans des systèmes fermés, mais on ne dispose d'aucune donnée de surveillance des rejets (Canada, 2008).

Les émissions fugitives et l'évacuation de gaz pendant la manutention, le transport et l'entreposage du 1,2-époxybutane pourraient aussi être des sources d'émissions atmosphériques. Un rejet direct dans l'environnement peut résulter de l'utilisation de solvants à base d'hydrocarbures, mais seulement une faible fraction de la production totale du 1,2-époxybutane risquerait d'être rejetée dans l'environnement par suite d'élimination des déchets, car la substance est surtout utilisée comme intermédiaire réactionnel (EPA, 1980).

L'ébauche du rapport d'évaluation préalable, qui s'appuie sur une modélisation des concentrations présentes dans l'environnement fondée sur le seuil de déclaration obligatoire de 50 kg par année établi en vertu de l'article 71 de la LCPE (1999), révèle que l'air serait la principale voie d'exposition au 1,2-époxybutane. D'après cette modélisation, les concentrations prévues présentes dans l'ensemble des milieux sont très faibles, ce qui se traduit par une exposition négligeable (Canada, 2008).

Cette prévision s'appliquerait aux rejets possibles par les installations industrielles et le transport. Il peut y avoir un risque d'exposition attribuable à l'application de certains agents de nettoyage à sec (Santé Canada, 2008a).

4.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Source : OCDE, 2001

Les données de surveillance n'ont montré aucune émission dans l'air pendant la production et la transformation. Il n'existe aucune information sur l'émission de 1,2-époxybutane dans l'hydrosphère. Des émissions dans l'environnement ne peuvent pas être exclues lors de la formulation et de l'utilisation des solvants.

Source : Environnement Canada, 2008

Aucune donnée n'est disponible concernant les concentrations de 1,2-époxybutane présentes dans les milieux environnementaux ou les aliments.

Aucune donnée de surveillance des rejets n'est disponible (Canada, 2008). En effet, aucune donnée récente de l'INRP (Inventaire national des rejets de polluants) sur les rejets du 1,2-époxybutane n'est disponible ; le rapport, datant de 2002, fait état de 0 tonne de rejets (INRP, 2007). Selon les renseignements obtenus récemment en vertu de l'article 71 de la LCPE (1999), les rejets de 1,2-époxybutane déclarés par les entreprises pour 2006 sont inférieurs à 50 kg, soit le seuil de déclaration obligatoire (Canada 2007; Canada, 2008).

4.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

4.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

4.4.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur la prise en compte de l'époxybutane lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés.

4.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses.

Aucun des quatre laboratoires consultés ne propose l'analyse de l'époxybutane.

4.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

4.4.2.1 Traitement de l'eau

Source : OCDE, 2001

Dans les stations d'épuration des eaux usées, la substance sera éliminée par stripage et biodégradation.

4.4.2.2 Traitement des sols

Aucun élément sur le traitement des sols de l'époxybutane n'a été identifié dans les documents consultés.

4.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada, 2008

Compte tenu de l'information disponible, il est conclu que le 1,2-époxybutane ne pénètre pas dans l'environnement en une quantité ou concentration ou dans des conditions de nature à avoir, immédiatement ou à long terme, un effet nocif sur l'environnement ou sur la diversité biologique et à mettre en danger l'environnement essentiel pour la vie.

Compte tenu de la cancérogénicité du 1,2-époxybutane, qui peut être associée à une probabilité d'atteinte à la santé humaine à toute concentration d'exposition, et si le principe de prudence est appliqué, il est conclu que le 1,2-époxybutane est une substance pénétrant dans l'environnement en une quantité ou concentration ou dans des conditions de nature à constituer un danger au Canada pour la vie ou la santé humaine.

4.6 BIBLIOGRAPHIE

Ministères de l'Environnement et de la Santé du Canada. 2008. Évaluation préalable pour le 1,2-époxybutane, numéro 106-88-7 du registre du CAS.

OCDE. 2001. SIDS Initial Assessment Report for 11th SIAM (Orlando, USA, 23-26 January 2001). Chemical Name: 1,2-epoxybutane.

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

USEPA, 2000. <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/1-2-epoxybutane.pdf>

Annexe 5

Données détaillées sur le nitrométhane

5 Nitrométhane

5.1 GÉNÉRALITÉS

5.1.1 Utilisation

Source : INRS, 2014.

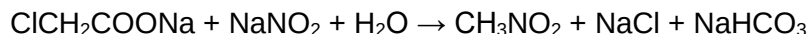
Le nitrométhane est ajouté en petites quantités à de nombreux solvants halogénés et propulseurs d'aérosols comme stabilisateur. Il est également utilisé comme solvant polaire pour certains polymères et résines, dans les carburants spécialisés (carburant de propulsion pour véhicules de course et le modélisme) et dans les explosifs.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Les principales utilisations du nitrométhane qui ont été identifiées comme potentiellement en cours au Canada à partir de l'année de déclaration 2006 étaient l'utilisation comme additif de carburant non traditionnel pour les voitures de course d'accélération et les moteurs de modèles réduits, comme solvant de laboratoire et industriel, comme intermédiaire chimique dans la synthèse de biocides, de produits chimiques, de produits agricoles et d'autres intermédiaires, comme stabilisateur dans les dégraissants, comme solvant porteur pour opacifier la porcelaine pour des applications de fabrication dentaire, comme décollant d'adhésif, comme stabilisateur de solvant de nettoyage à sec et comme formulant dans les décapants, comme nettoyant de tête de bande magnétique et comme lubrifiant polyvalent.

5.1.2 Production

Le nitrométhane peut être synthétisé par réaction du chloroacétate de sodium avec le nitrite de sodium en solution aqueuse :



Il est extrait du mélange réactionnel par distillation.

À l'échelle industrielle, il est produit par nitration du méthane en faisant réagir en phase vapeur le méthane et l'acide nitrique.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

La production de nitrométhane implique la nitration du propane en phase vapeur à haute température (Bollmeier 1996).

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'espace économique européen à raison de 100 à 1000 tonnes par an.

Cinq sociétés européennes (dont une en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de nitrométhane auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
ANGUS CHEMIE GMBH Zeppelinstr. 30 Postfach 4003 D-49479 Ibbenbueren-Uffeln Germany	2013	2016; 2017; 2018
Klaus F. Meyer GmbH Leiblstraße 3 67136 Fussgoenheim Germany	2018	2020
LABORATOIRES LABEMA Rue Denis Papin 42420 LORETTE France	2020	
Merck Schuchardt OHG Eduard-Buchner-Str. 85662 Hohenbrunn Germany	2017	
REACH24H CONSULTING GROUP Suite 1E, Paramount Court, Corrig Road, Sandyford Dublin 18 Dublin Ireland	2018	

Tableau 20 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de nitrométhane (Source : EACH)

Source : OECD, 2010

Les volumes de production aux États-Unis en 2005 étaient supérieurs à 2 200 tonnes.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Le nitrométhane n'a pas été fabriqué en quantité supérieure au seuil de déclaration de 100 kg en 2006. Les activités d'importation (seul, en mélange, dans un produit ou dans des articles manufacturés) ont été signalées comme étant de l'ordre de 100 à 1000 kg en 2006.

5.1.3 Réglementation

La liste OSPAR³⁴ des substances potentiellement préoccupantes est divisée en 4 sections³⁵. Le nitrométhane fait partie de la section C. Cette liste contient des substances qui ne sont pas produites et/ou utilisées dans le bassin versant OSPAR ou qui sont utilisées dans des systèmes suffisamment confinés rendant peu probable une menace pour le milieu marin.

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 21).

³⁴ OSPAR est le mécanisme par lequel 15 gouvernements et l'Union Européenne coopèrent pour protéger l'environnement marin de l'Atlantique du Nord-Est. Les 15 gouvernements sont les suivants : Allemagne, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Irlande, Islande, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

³⁵ <https://www.ospar.org/work-areas/hasec/chemicals/possible-concern/list>

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	0,64	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients =0,1 et 1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	5,4	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0,1 et 1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	24	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0,1 et 1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	1,4E-04	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=0,1 et 1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	0,32	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0,1 et 1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	1,4	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0,1 et 1	

Tableau 21 : Critères de qualité recensés pour le nitrométhane

5.2 PROPRIÉTÉS

5.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : OECD, 2010

Le nitrométhane fait partie de la famille des nitroparaffines à chaîne courte qui comprend également le nitroéthane et le 1-nitropropane.

Source : INRS, 2014

Le nitrométhane se présente sous la forme d'un liquide incolore huileux d'odeur caractéristique (limite de détection olfactive : 3,5 ppm). Il est modérément soluble dans l'eau (95 g/L à 20 °C) et forme un azéotrope qui bout à 84 °C et contient 22,9 % d'eau et est miscible à la plupart des solvants organiques.

La décomposition thermique du nitrométhane conduit à la formation de gaz toxiques, notamment des oxydes d'azote et de l'oxyde de carbone. Le nitrométhane peut exploser sous l'action de la chaleur ou en cas de choc violent. Il peut réagir violemment avec les oxydants puissants. Avec les amines, les acides forts, les bases et certains oxydes métalliques, se forment des composés susceptibles d'exploser rapidement. Certaines matières plastiques peuvent être attaquées par le nitrométhane.

Le Tableau 22 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du nitrométhane.

Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité (mg/l)	Pression de vapeur (kPa)	Point d'ébullition (°C)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Densité par rapport à l'air	Densité par rapport à l'eau	log Kow	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
61	11 100	4,77	101,2	2,6	2,11	1,13	-0,35	10,32	0,614
							-0,35	10	
								1,91	

Mohr, 2010

PubChem

INERIS - Portail substances chimiques

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 22 : Propriétés physiques et chimiques du nitrométhane

5.2.2 Dégradation

5.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Le Tableau 23 présente les informations sur la photodégradation du nitrométhane, exprimée sous forme de demi-vie dans l'air estimée à partir d'une constante empirique du taux de dégradation (Atkinson 1989). La demi-vie dans l'air résultant de la photolyse indirecte avec les radicaux hydroxyles est assez longue (82 jours). Cependant, le nitrométhane absorbe les rayons ultraviolets > 290 nm et subit une photodissociation avec une demi-vie mesurée de 4,3 h (Ryon 1984). Il est donc peu probable que le nitrométhane persiste dans ce milieu environnemental.

Le nitrométhane ne contient pas de groupes fonctionnels susceptibles de subir une hydrolyse.

Milieu	Processus	Valeur relative à la dégradation	Caractéristique mesurée (unités)	Référence
Air	Photodégradation (indirecte)	82	Demi-vie (jours)	Atkinson 1989
Air	Photolyse	4,3	Demi-vie (heures)	Ryon 1984

Tableau 23 : Données empiriques sur la dégradation abiotique du nitrométhane

5.2.2.2 Dégradation biotique

Le Tableau 24 présente des données empiriques sur la biodégradation du nitrométhane.

Milieu	Processus	Valeur relative à la dégradation	Caractéristique mesurée (unités)	Référence
Eau	Biodégradation (aérobie)	10	% DBO à 28 jours	Freitag et al. 1988
Eau	Biodégradation (aérobie)	36,2	% DBO à 5 jours	Freitag et al. 1988
Sol	Biodégradation (aérobie)	5,1	% DBO à 35 jours	Freitag et al. 1988
Sol	Biodégradation (anaérobie)	2,2	% DBO à 35 jours	Freitag et al. 1988

DBO : demande biochimique en oxygène

Tableau 24 : Données empiriques sur la dégradation biotique du nitrométhane

Une étude (Freitag et al. 1988) montre une DBO de 10% sur 28 jours dans un essai de biodégradation facile du nitrométhane en utilisant la ligne directrice 301 de l'OCDE. Cependant, une autre étude (également Freitag et al. 1988) montre un taux de dégradation beaucoup plus rapide : 36,2 % de DBO sur 5 jours. Des demi-vies, dans l'eau, allant de 7,7 à 184 jours peuvent être calculées avec l'équation de taux cinétique du premier ordre en utilisant les taux de biodégradation expérimentaux de 36,2 % en 5 jours et de 10 % en 28 jours. Des résumés d'études solides ont montré que les deux études précédentes étaient acceptables, mais la volatilisation dans l'essai qui indiquait une faible biodégradation était préoccupante.

Le Tableau 24 présente également des données empiriques sur la dégradation dans le sol qui semblent indiquer que le nitrométhane est persistant dans ce milieu, bien qu'il y ait quelques preuves que le nitrométhane soit un inhibiteur bactérien (Okamura et al. 1974). Il est à noter qu'une quantité importante de nitrométhane s'est volatilisée au cours des essais (22 et 32 %, respectivement).

Étant donné que peu de données expérimentales sur la dégradation du nitrométhane sont disponibles, une approche fondée sur le QSAR (Environnement Canada 2007) a également été appliquée en utilisant les modèles de dégradation présentés dans le Tableau 25

Processus	Modèle	Résultat	Demi-vie calculée (jours)
Eau			
Biodégradation (aérobie)	BIOWIN 2000 Sous-modèle 3 : « Expert Survey (ultimate biodegradation) »	3,06 ¹ "se biodégrade rapidement" (semaines)	< 182
Biodégradation (aérobie)	BIOWIN 2000 Sous-modèle 4 : « Expert Survey (primary biodegradation) »	3,76 ¹ "se biodégrade rapidement" (jours)	< 182
Biodégradation (aérobie)	BIOWIN 2000 Sous-modèle 5 : « MITI linear probability »	0,53 ² "se biodégrade rapidement"	< 182
Biodégradation (aérobie)	BIOWIN 2000 Sous-modèle 6 : « MITI linear probability »	0,69 ² "se biodégrade rapidement"	< 182
Biodégradation (aérobie)	TOPKAT 2004 Probability	1 ² "se biodégrade rapidement"	< 182
Biodégradation (aérobie)	CPOPs 2008 % BOD	% BOD = 0 "se biodégrade lentement"	> 182

DBO : demande biochimique en oxygène

¹ Le résultat du modèle est un score entre 0 et 5.

² Le résultat du modèle est un score de probabilité.

Tableau 25 : Données modélisées pour la dégradation du nitrométhane

Quatre des cinq modèles de biodégradation, dont TOPKAT (2004), indiquent que la biodégradation est probablement rapide et que la demi-vie dans l'eau serait inférieure à 182 jours.

Le nitrométhane ne répond pas au critère de persistance dans l'air (demi-vie ≥ 2 jours) tel que défini dans le règlement sur la persistance et la bioaccumulation (Canada 2000). Bien que les données expérimentales concernant la persistance dans l'eau et le sol ne soient pas tout à fait concordantes, le poids de la preuve permet de conclure que le nitrométhane ne répond pas aux critères de persistance dans l'eau et le sol (demi-vie dans le sol et l'eau ≥ 182 jours) et dans les sédiments (demi-vie dans les sédiments ≥ 365 jours) tels que définis dans le règlement sur la persistance et la bioaccumulation (Canada 2000).

Source : OECD, 2010

Le nitrométhane n'est pas considéré comme facilement biodégradable.

5.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Sur la base de ses propriétés physiques et chimiques, des calculs de répartition indiquent que le nitrométhane devrait résider principalement dans l'air, l'eau ou le sol, selon le compartiment de rejet (Tableau 26). Compte tenu de la volatilité du nitrométhane, la plupart des rejets se feraient probablement dans l'air, bien que cela ne soit pas certain.

Substance rejetée dans	Pourcentage de répartition de la substance dans chaque compartiment			
	Air	Eau	Sol	Sédiment
Air (%)	68,60	25,9	5,48	0,05
Eau (%)	0,12	99,70	0,01	0,20
Sol (%)	0,24	36,90	62,7	0,07

Tableau 26 : Résultats de calculs de répartition du nitrométhane dans les différents compartiments environnementaux

La constante de dissociation acide (pKa) relativement élevée de 10,2 pour le groupe fonctionnel acide indique que la moitié de la substance chimique sera partiellement dissociée à un pH de 10,2. Dans les masses d'eau dont le pH est pertinent pour l'environnement (6-9), 100 % ne seront pas dissociés, ce qui indique que l'exposition biotique se fera à la forme neutre du nitrométhane.

5.2.4 Toxicité

5.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : INRS, 2014

Toxicocinétique – Métabolisme

Le nitrométhane est principalement absorbé par voie orale et par inhalation ; l'absorption percutanée est négligeable. Il est ensuite métabolisé en formaldéhyde et nitrate, avant d'être éliminé dans l'air exhalé, de faibles quantités étant excrétées via les urines et les fèces. À la suite d'une exposition par inhalation, il est retrouvé dans le foie.

Toxicité sur l'homme

Les données sur la toxicité du nitrométhane sont très limitées. Les vapeurs sont irritantes pour les muqueuses respiratoires et oculaires et entraînent une dépression du système nerveux central en cas de forte exposition. Les contacts prolongé et/ou répété avec la peau entraînent des dermites d'irritation. De rares cas de sensibilisation cutanée ont été rapportés.

Aucune donnée n'est disponible chez l'homme concernant les effets cancérogènes, génétoxiques ou sur la reproduction.

Source : OECD, 2010

Les produits utilisant le nitrométhane ne sont pas largement disponibles pour les consommateurs. Cependant, les consommateurs pourraient être exposés au nitrométhane par inhalation lors de l'utilisation de carburants pour les loisirs ou les courses. L'exposition cutanée peut se produire à de faibles niveaux pour les consommateurs dans ces mêmes applications finales.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

L'exposition de la population au nitrométhane dans l'environnement devrait être faible, selon les données relevées et les rejets négligeables de nitrométhane dans l'environnement au Canada au cours de l'année civile 2006.

L'inhalation constitue la principale voie d'exposition environnementale. Bien qu'il n'existe que très peu de produits de consommation contenant du nitrométhane, on s'attend à ce que des sous-populations soient exposées par les dégagements gazeux de certains produits (par exemple, le décapant adhésif instantané, le décapant pour faux ongles et le décapant pour colle à cils). L'exposition potentielle a été estimée pour le dissolvant pour faux ongles à l'aide des données disponibles et représente une limite supérieure du potentiel d'exposition provenant des produits de consommation.

5.2.4.2 Bioaccumulation

Source : OECD, 2010

Le nitrométhane n'est pas considéré comme facilement bioaccumulable.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Le log Kow expérimental du nitrométhane indique que cette substance chimique a un faible potentiel de bioaccumulation dans le biote.

5.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le nitrométhane sont présentés dans le tableau ci-après.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
Nitromethane	NMT ; nitrocarbol ; nitromethan ; nitrofuel ; nitroparaffin.	75-52-5	 CH₃NO₂	-	2B (L'agent est peut-être cancérogène pour l'Homme)	-	-	-	-	0,005 mg/m3	US-EPA 2013 (PPRTV Provisional Peer Reviewed Toxicity Values - current)	Dégénérescence hyaline de l'épithélium respiratoire	-	-	-	0,0088 (mg/m3)-1	US-EPA 2013 (PPRTV Provisional Peer Reviewed Toxicity Values - current)	Fibroadénome, adénome et carcinome des glandes mammaires combinés

Tableau 27 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le nitrométhane (revue effectuée début mai 2019)

5.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Le nitrométhane est un produit de combustion des carburants et des cigarettes (Seizinger et Dimitriades 1972 ; Smith et al. 2003) et un produit de dégradation de gaz du sol dérivés du nitrométhane, tels que le trichloronitrométhane également appelé chloropicrine (Dungan et Yates 2003).

Le nitrométhane est une substance dont la présence dans la nature n'a pas été identifiée, sauf peut-être comme un métabolite d'un champignon qui se développe sur des panneaux de particules et comme un produit de synthèse d'une réaction photolytique du dioxyde d'azote et de l'éthylène (NTP 1997 ; IARC 2000 ; Claeson et al. 2002).

Source : OECD, 2010

L'exposition de l'environnement est possible grâce à des pertes de faible importance dans les eaux usées qui sont rejetées dans un système de traitement des eaux usées. Il existe un potentiel limité de rejet de matières dans les stations d'épuration publiques après traitement biologique primaire sur place.

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Bien qu'aucune étude de surveillance n'ait été identifiée concernant les niveaux de nitrométhane dans le sol ou les sédiments, les niveaux dans le sol et les sédiments par rapport à ceux dans l'air et l'eau devraient avoir un impact minimal sur l'estimation de l'exposition en raison du log Koc négligeable et des rejets dans l'environnement étant principalement dans l'air et l'eau sur la base des modèles d'utilisation prévus. Cependant, comme la chloropicrine peut se dégrader en nitrométhane, on peut s'attendre à ce que certaines concentrations de nitrométhane dans le sol soient présentes dans les régions agricoles (Dungan et Yates 2003).

5.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

5.3.1 Milieu Eau

En ce qui concerne l'eau potable, une étude de l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) de 1975 a détecté du nitrométhane dans l'eau potable de 4 villes américaines sur 10, bien que les concentrations n'aient pas été précisées (US EPA 1975). Le nitrométhane a également été détecté de manière qualitative dans les eaux de surface (NTP 2005).

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Comme le nitrométhane est utilisé industriellement et pourrait être rejeté dans l'eau, un scénario de rejet industriel dans le pire des cas a été utilisé pour estimer la concentration aquatique de la substance à l'aide de l'outil d'exposition générique industriel - aquatique (IGETA) d'Environnement Canada (2008). Le scénario est rendu sécuritaire en supposant que la quantité totale de la substance utilisée par l'industrie canadienne est utilisée par une seule installation industrielle sur un petit site hypothétique et que la perte dans les égouts est élevée, à 5 % de la quantité totale, résultant du nettoyage des conteneurs de produits chimiques et des équipements de traitement. Le scénario suppose également que le rejet se produit 250 jours par an, ce qui est typique des petites et moyennes installations, et qu'il est envoyé à une station d'épuration locale.

Le taux d'élimination de la STEP a été estimé à l'aide du programme de modélisation de la STEP (STEP 2001). Au Canada, les eaux réceptrices d'un site aussi petit ont normalement une capacité de dilution dix fois supérieure à celle de l'effluent de la STEP, qui a été supposée être de 3 456 m³/jour. Sur la base des hypothèses ci-dessus, l'utilisation industrielle de la substance à une quantité totale comprise entre 100 et 1000 kg/an donne une concentration aquatique de 0,0026 mg/L (Environnement Canada 2009b).

5.3.2 Sols et sédiments

Aucun élément sur la présence du nitrométhane dans les sols ou sédiments n'a été identifié dans les documents consultés.

5.3.3 Autres milieux

5.3.3.1 Air

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Le nitrométhane est un polluant en phase gazeuse provenant notamment des gaz d'échappement des véhicules qui a été détecté dans au moins 1 (24 juillet 1996) des 44 échantillons d'air ambiant prélevés dans le centre-ville de Porto Alegre, au Brésil, entre le 20 mars 1996 et le 16 avril 1997, à un niveau de 10,0 µg/m³ (Grosjean et al. 1998). Une autre étude (Seizinger et Dimitriades 1972) a trouvé du nitrométhane dans l'air ambiant provenant des gaz d'échappement des automobiles à des niveaux de <2-12,5 mg/m³ (<0,8-5 ppm) ; cependant, l'installation d'essai des émissions de River Road à Ottawa a suggéré que 2,5-5 µg/m³ (1-2 ppb) pourrait être plus probable, parce qu'elle tient compte des réglementations plus récentes sur les émissions. La concentration dans l'air ambiant à Porto Alegre, au Brésil, est considérée comme représentative de l'exposition au nitrométhane résultant des gaz d'échappement des véhicules au point d'exposition (récepteur humain).

Aux États-Unis et au Canada, les gaz d'échappement des véhicules pourraient représenter une source croissante d'émissions de nitrométhane dans l'air ambiant à l'avenir, car les gros moteurs diesel fabriqués à partir du 1er janvier 2010 doivent être équipés d'un procédé de réduction catalytique sélective (RCS) pour satisfaire aux nouvelles normes fédérales d'émission des moteurs diesel visant à réduire les concentrations d'oxyde d'azote (Financial 2009 ; Miller 2009). L'Europe a également introduit progressivement cette technologie RCS depuis 2006, et l'on s'attend à ce que 3,7 millions de poids lourds et 5 millions de véhicules de distribution en soient équipés d'ici 2012 (Peckham 2003). Cette technologie RCS utilise un additif liquide contenant de l'azote organique, et le nitrométhane a été identifié comme un sous-produit du processus (Miller 2009).

Le nitrométhane a été mesuré dans l'air à une concentration de 0,21-2 µg/m³ sur trois sites le long de la limite d'une usine de munitions au Tennessee en 1984.

Le nitrométhane est présent dans la fumée de cigarette, générée à des niveaux compris entre 0,3 et 0,6 µg par cigarette non filtrée (Rodgman 2003). Par conséquent, la fumée de cigarette est une source potentielle d'exposition au nitrométhane, en particulier dans l'air intérieur.

5.3.3.2 Aliments

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Un article décrivant une méthode de quantification du nitrométhane dans le sang a signalé la détection de nitrométhane dans un nombre limité de boissons, à des concentrations allant de 0,13 à 1,4 µg/L dans neuf échantillons de jus de fruits, de lait de vache à 1 % et de lait de soja (Alwis et al. 2008). En raison des détails limités de l'étude, on ne sait pas si d'autres

aliments ont été testés, ni la concentration moyenne ou la distribution des concentrations parmi les denrées alimentaires. De plus, cette étude ne serait pas considérée comme exhaustive pour déterminer les concentrations de nitrométhane dans un panier de marché typique d'aliments et de boissons représentatif de la consommation canadienne. Bien qu'Alwis et al. (2008) n'aient pas spécifiquement identifié la source du nitrométhane, ils ont supposé, sur la base des informations présentées dans une étude précédente (Castro et al. 1983), que le nitrométhane pourrait être présent dans les légumes et les produits alimentaires en raison de la déshalogénéation bactérienne du trichloronitrométhane par *Pseudomonas* sp. Le trichloronitrométhane, également connu sous le nom de chloropicrine, est un produit de formulation d'un stérilisant du sol et d'un fumigant post-récolte pour céréales et grains homologué au Canada, qui est largement utilisé avec le bromure de méthyle dans les applications de pesticides (Alwis et al. 2008 ; courriel 2009 de l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, Santé Canada, au Bureau de la gestion des risques, Santé Canada ; sans référence).

Comme aucune autre donnée quantitative sur les aliments n'a été identifiée pour le nitrométhane, la concentration maximale de 1,4 µg/L déterminée dans neuf échantillons de jus de fruits, de lait de vache à 1 % et de lait de soja a été supposée être la concentration de nitrométhane pour 3 des 12 catégories d'aliments : produits laitiers, fruits et produits à base de fruits, et légumes y compris les légumineuses. Comme ces catégories d'aliments englobent de nombreux produits non mesurés dans l'étude d'Alwis et al. (2008), on considère que l'utilisation des données d'Alwis et al. (2008) permet d'obtenir une estimation prudente de l'exposition. La nature prudente de l'estimation de l'exposition est également renforcée par l'utilisation d'une concentration maximale, le manque de détail des distributions de concentration parmi les boissons et l'absence de représentation d'un panier de marché typique de produits alimentaires que les Canadiens consomment.

Dans deux études menées aux États-Unis, il a été constaté que 1 des 12 échantillons de lait maternel contenait du nitrométhane, bien que la limite de détection n'ait pas été précisée (Erickson et al. 1980 ; Pellizzari et al. 1982). En outre, une étude sur les biomarqueurs a quantifié la concentration de nitrométhane dans le sang comme allant de 0,28 à 3,79 µg/L (médiane 0,66 µg/L) chez 632 personnes n'ayant pas été exposées au nitrométhane ou aux halonitrométhanes. L'étude a également utilisé des méthodes *in vitro* pour démontrer la possibilité que la déshalogénéation des halonitrométhanes et les réactions médiées par le peroxy-nitrite avec d'autres molécules dans le sang pourraient être des sources endogènes de nitrométhane dans le corps humain (Alwis et al. 2008). Ainsi, le nitrométhane sanguin chez ces personnes peut provenir d'une exposition directe au nitrométhane, mais il peut être en partie ou entièrement dû à une exposition aux halonitrométhanes ou résulter de réactions biochimiques endogènes impliquant le peroxy-nitrite.

5.3.3.3 Produits de consommation

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Selon les utilisations signalées au Canada en 2006, le nitrométhane est actuellement présent comme ingrédient intentionnel dans les applications de carburant (moteurs de course de dragster et de modèles réduits), dans certains produits de soins personnels utilisés dans un cadre professionnel (un type de décollant pour cils en gel et un type de décollant pour faux ongles), dans un solvant de nettoyage à sec et dans des solvants pour enlever les adhésifs

5.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

5.4.1.1 *Diagnostics : Echantillonnage et Analyses*

5.4.1.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur l'échantillonnage du nitrométhane n'a été identifié dans les documents consultés.

5.4.1.1.2 Analyse

Source : INRS, 2014

Une méthode spécifique au nitrométhane a été publiée avec un prélèvement au travers d'un tube rempli de Chromosorb® 106. La désorption est réalisée à l'aide d'acétate d'éthyle et le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse avec détection NPD (azote-phosphore) (NIOSH, 1994). La norme NF X 43-267, révisée en 2014, est également applicable à la substance (AFNOR, 2014).

5.4.1.1.2.1 Capacité analytique, France

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10-500	interne (HS- GC/MS)	285
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1-1	interne (HS- GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS- GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 28 : Analyses des additifs du 1,3-dioxolane par 4 laboratoires commerciaux français
Composés analysés et LQ

Un seul laboratoire propose l'analyse du nitrométhane.

Méthodes utilisées

La méthode utilisée consiste à utiliser la HS-GC/MS³⁶ pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Le prix est identique pour les 3 matrices.

5.4.1.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Source : OECD, 2010

Il existe un potentiel limité de rejet de matières dans les stations d'épuration publiques après traitement biologique primaire sur place.

Aucun autre élément sur le traitement du nitrométhane n'a été identifié dans les documents consultés.

³⁶ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

5.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : Environment Canada Health Canada, 2010

Il est conclu que le nitrométhane ne pénètre pas dans l'environnement en une quantité, une concentration ou dans des conditions de nature à constituer ni un danger au Canada pour la vie ou la santé humaine, ni un effet nocif sur l'environnement ou sur la diversité biologique, ou à mettre en danger l'environnement essentiel pour la vie.

5.6 BIBLIOGRAPHIE

AFNOR. 2014. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X43-267. La Plaine Saint Denis.

Environment Canada Health Canada. 2010. Screening Assessment for the Challenge Methane, nitro- (Nitromethane) Chemical Abstracts Service Registry Number 75-52-5.

INRS. 2014. Fiche toxicologique n°210. Nitrométhane - Edition : 2014. Base de données INRS. www.inrs.fr/fichetox

NIOSH. 1994. Manual of Analytical Methods (NMAM). Nitromethane. Method 2527. 4th edition. NIOSH (www.cdc.gov/niosh/nmam).

OECD. 2010. SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE. Short Chain Nitroparaffins. N° CAS.75-52-5, 79-24-3 and 108-03-2.

Annexe 6

Données détaillées sur le nitroéthane

6 Nitroéthane

6.1 GÉNÉRALITÉS

6.1.1 Utilisation

Source : REACH

Cette substance est utilisée dans les produits suivants : colles et mastics, produits antigel, produits de revêtement, mastics, plâtres, pâte à modeler, lubrifiants et graisses et produits de polissage et de cire.

Source : OECD, 2010

Le nitroéthane est utilisé comme solvant pour la nitrocellulose, les esters de cellulose (acétate de cellulose, acétopropionate de cellulose et acétobutyrate de cellulose), le vinyle, les résines alkydes et autres résines et cires, comme solvant de synthèse organique, comme propulseur à usage militaire, comme intermédiaire chimique pour la fabrication de nitroalcools et comme additif pour carburant (HSDB, 2005 ; ACGIH, 1986 ; Budavari, 1996 ; Lewis, 1993). Aujourd'hui, le nitroéthane est principalement utilisé dans les peintures et les revêtements, comme solvant industriel, comme additif de carburant et comme intermédiaire chimique.

6.1.2 Production

Source : OECD, 2010

Les volumes de production aux États-Unis en 2005 étaient de 2 200 tonnes.

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 100 à 1000 tonnes par an.

Une société allemande a déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de nitroéthane auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
ANGUS CHEMIE GMBH Zeppelinstr. 30 Postfach 4003 D-49479 Ibbenbueren-Uffeln Germany	2013	2017

Tableau 29 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de nitroéthane (Source : ECHA)

6.1.3 Réglementation

Aucune donnée réglementaire visant la protection des milieux récepteurs n'a été identifiée dans les documents consultés.

6.2 PROPRIÉTÉS

6.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : OECD, 2010

Le nitroéthane fait partie de la famille des nitroparaffines à chaîne courte qui comprend également le nitrométhane et le 1-nitropropane. Il s'agit d'un liquide à température ambiante.

Le Tableau 30 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du nitroéthane.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
75,08	45 000	2,77	114	4,9	2,58	1,04	0,18	30,20	0,661
								20	

Mohr, 2010

PubChem

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 30 : Propriétés physiques et chimiques du nitroéthane

6.2.2 Dégradation

6.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : OECD, 2010

Des données de photolyse expérimentale sont disponibles en utilisant du matériel d'essai radiomarké irradié par une lampe à vapeur de mercure. Les résultats après 17 heures indiquent une dégradation de 23,9% du nitroéthane.

Les nitroparaffines n'ont pas de groupes fonctionnels qui sont sujets à l'hydrolyse ou à la dégradation dans l'eau à température ambiante avec des pH neutres. Le groupe organo-nitro est stable dans l'eau dans ces conditions. L'hydrolyse abiotique est peu probable.

Source : REACH

En ce qui concerne la photodégradation, environ 76 % du matériau d'essai a été photodégradé dans les 24 heures après exposition à une lumière fluorescente (lambda 300 et 360 nm) lors du test de Fujiki.

Source : Pubchem

Le nitroéthane en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction avec des radicaux hydroxyles produits par voie photochimique ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 110 jours.

La photolyse directe devrait se produire sur les surfaces du sol exposées à la lumière du soleil.

6.2.2.2 Dégradation biotique

Source : OECD, 2010

Le nitroéthane n'est pas considéré comme facilement biodégradable.

Source : REACH

Le nitroéthane n'était pas facilement biodégradable dans le test OCDE301D mais a montré des signes de biodégradation dans une méthode développée par l'Institut de chimie écologique du GSF.

Source : Pubchem

Des données limitées sur la biodégradation suggèrent que le nitroéthane peut se biodégrader dans des conditions aérobies mais pas dans des conditions anaérobies. La minéralisation du nitroéthane a atteint 23,9% en cinq jours en utilisant un inoculum de boue activée, mais moins de 1% du nitroéthane initial a été biodégradé en 28 jours en utilisant le test de la bouteille fermée. Dans un sol anaérobie, le nitroéthane n'a pas été biodégradé sur une période de 35 jours.

6.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : OECD, 2010

Une modélisation de la distribution du nitroéthane indique que si cette substance est rejetée dans l'air (scénario d'émission le plus probable en fonction du schéma d'utilisation et des propriétés physiques/chimiques), celle-ci se répartit principalement dans l'air (91,2 %).

Source : REACH

Le nitroéthane a une grande solubilité dans l'eau, une pression de vapeur modérée et un faible log Kow. La substance a donc un faible potentiel d'adsorption sur le sol ou les sédiments, et un potentiel modéré de volatilisation de l'eau ou du sol vers l'atmosphère. S'il est rejeté dans l'air (la voie d'émission la plus probable), le nitroéthane restera principalement dans le compartiment atmosphérique, avec quelques dépôts dans les eaux de surface et le sol. Le nitroéthane réagit lentement dans l'atmosphère, et l'advection devrait donc être le processus dominant affectant le devenir atmosphérique. S'il est rejeté directement dans l'eau, la substance restera dissoute dans l'eau et devrait être biodégradée à terme. S'il est rejeté dans le sol, le nitroéthane sera principalement dissous dans l'eau interstitielle du sol (eaux souterraines), et devrait être biodégradé à terme.

6.2.4 Toxicité

6.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : IPCS INCHEM, 2013

La substance peut être absorbée dans l'organisme par inhalation de ses vapeurs, par ingestion et par la peau.

Effets d'une exposition de courte durée : La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le sang. Cela peut entraîner la formation de méthémoglobine. Une exposition à des niveaux élevés pourrait entraîner une baisse de conscience.

Une contamination nocive de l'air sera rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C.

Effets d'une exposition prolongée ou répétée : La substance peut avoir des effets sur les voies respiratoires supérieures, le sang, le foie et les reins.

Source : OECD, 2010

Le nitroéthane est légèrement irritant pour la peau et les yeux.

Les produits utilisant le nitrométhane ne sont pas largement disponibles pour les consommateurs. Cependant, les consommateurs pourraient être exposés à des quantités limitées de nitroéthane par inhalation lors de l'utilisation dans certaines peintures ou certains revêtements. L'exposition cutanée peut se produire à de faibles niveaux pour les consommateurs dans ces mêmes applications finales.

Source : REACH

Les tests in vivo et in vitro à court terme n'indiquent pas que le nitroéthane ait le potentiel d'être génotoxique.

Il n'existe pas d'études sur la reproduction/le développement.

Sur la base des données disponibles, le nitroéthane n'est classé ni comme cancérigène, ni comme mutagène, ni toxique pour la reproduction.

6.2.4.2 Bioaccumulation

Source : OECD, 2010

Le nitroéthane n'est pas considéré comme facilement bioaccumulable.

Source : REACH

La substance a un faible potentiel de bioaccumulation en raison de sa faible valeur log Pow (0,16 à 22°C).

6.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le nitroéthane ne dispose d'aucune VTR et n'a fait l'objet d'aucune classification de la cancérogénicité.

6.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : OECD, 2010

L'utilisation du nitroéthane comme solvant ou intermédiaire industriel peut entraîner un rejet dans l'environnement par le biais de divers flux de déchets.

L'exposition de l'environnement est possible grâce à des pertes de faible importance dans les eaux usées qui sont rejetées dans un système de traitement des eaux usées. Il existe un potentiel limité de rejet de matières dans les stations d'épuration publiques après traitement biologique primaire sur place.

6.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Source : OECD, 2010

La présence de nitroéthane a été signalée dans le produit d'étanchéité utilisé pour l'entretien de la maison à une concentration de 2,4 % (NIH, 2005). Le nitroéthane aurait également été utilisé dans les dissolvants pour ongles artificiels (Osterhoudt et al., 1995).

6.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

6.4.1.1 *Diagnostics : Echantillonnage et Analyses*

6.4.1.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur la prise en compte du nitroéthane lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés.

6.4.1.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10-500	interne (HS-GC/MS)	285
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 31 : Analyses des additifs du nitroéthane par 4 laboratoires commerciaux français
Composés analysés et LQ

Un seul laboratoire propose l'analyse du nitroéthane.

Méthodes utilisées

La méthode utilisée consiste à utiliser la HS-GC/MS³⁷ pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Le prix est identique pour les 3 matrices.

6.4.1.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Source : OECD, 2010

Il existe un potentiel limité de rejet de matières dans les stations d'épuration publiques après traitement biologique primaire sur place.

Aucun autre élément sur le traitement du nitroéthane n'a été identifié dans les documents consultés.

6.5 BIBLIOGRAPHIE

IPCS INCHEM. 2013. NITROETHANE CAS #: 79-24-3.
<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0817.htm>

OECD. 2010. SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE. Short Chain Nitroparaffins. N° CAS.75-52-5, 79-24-3 and 108-03-2.

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

³⁷ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

Annexe 7

Données détaillées sur l'acétonitrile

7 Acétonitrile

7.1 GÉNÉRALITÉS

7.1.1 Utilisation

L'acétonitrile est largement utilisé comme solvant dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie, par exemple pour extraire différentes parties du pétrole dans l'industrie pétrochimique.

Source : REACH

Cette substance est utilisée dans les produits suivants : produits chimiques de laboratoire, agents d'extraction et produits photochimiques, régulateurs de pH, produits de traitement de l'eau et produits de lavage et de nettoyage. Cette substance a une utilisation industrielle qui entraîne la fabrication d'une autre substance (utilisation d'intermédiaires).

Source : UE, 2002

L'acétonitrile est utilisé comme matière première pour la synthèse de nombreux produits chimiques, composés pharmaceutiques et pesticides et dans la fabrication de films photographiques. Il est également utilisé comme solvant dans divers procédés d'extraction tels que l'extraction du butadiène, la dissolution des colorants textiles cationiques, la recristallisation des stéroïdes, l'extraction des acides gras des huiles animales et végétales et l'élimination des goudrons, des phénols et des colorants des hydrocarbures pétroliers. L'acétonitrile est largement utilisé dans les laboratoires de recherche et d'analyse. Il est utilisé comme solvant pour la recherche en génie génétique et pour la détermination analytique d'un grand nombre de produits chimiques par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). En outre, il est utilisé comme milieu inerte dans les études physico-chimiques et comme solvant dans les titrages non aqueux.

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile est utilisé dans l'industrie pétrochimique pour la distillation extractive en raison de sa miscibilité sélective avec les composés organiques. Il peut ainsi être utilisé pour éliminer les goudrons, les phénols et les colorants des matières provenant d'hydrocarbures de pétrole qui ne sont pas solubles dans l'acétonitrile. Il est également utilisé comme solvant pour le filage des fibres synthétiques et pour le moulage des matières plastiques. En laboratoire, il est largement utilisé dans l'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et comme solvant pour la synthèse de l'ADN et le séquençage des peptides.

L'acétonitrile est également utilisé comme matière première pour la synthèse de nombreux produits chimiques tels que l'acétophénone, l'alpha-naphtyle l'acide acétique, la thiamine et l'acétomidine (Hawley, 1971).

Les modes d'utilisation de l'acétonitrile sont résumés dans le tableau suivant.

Extraction d'acides gras et d'huiles animales et végétales
Extraction d'hydrocarbures pétroliers insaturés
Solvant pour le filage et le moulage de polymères
Moulage des plastiques
Élimination des goudrons, des phénols et des colorants du pétrole hydrocarbures
Purification de la résine de laine
Recristallisation des stéroïdes
Matériel de départ pour la synthèse de produits chimiques
Solvant dans la synthèse de l'ADN et le séquençage des peptides
Support pour favoriser les réactions
Solvant dans les titrages non aqueux
Solvant non aqueux pour les sels inorganiques
Analyse par chromatographie liquide à haute pression
Catalyseur et composant des catalyseurs des complexes de métaux de transition
Extraction et raffinage du cuivre
Stabilisateur pour solvants chlorés
Fabrication de parfums
Solvants pharmaceutiques

Sources : Veatch et al. (1964) ; NIOSH (1978) ; Toxic Substances Control Act (1979) ; Smiley (1983) ; Borman (1990) cités dans ICPS, 1993

Tableau 32 : Principaux modes d'utilisation de l'acétonitrile

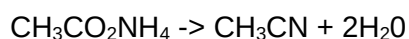
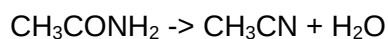
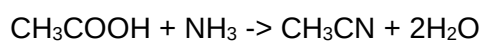
7.1.2 Production

Source : UE, 2002

L'acétonitrile est principalement obtenu comme sous-produit de la synthèse de l'acrylonitrile, par une méthode connue sous le nom de procédé SOHIO (Standard Oil Company of Ohio), qui implique une réaction catalytique à haute température entre le propylène et l'ammoniac et produit de l'acrylonitrile brut contenant de l'acétonitrile, du cyanure d'hydrogène et des oxydes de carbone comme principales impuretés. L'acétonitrile est obtenu à partir du produit de la réaction, après refroidissement, par distillation fractionnée.

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile peut être synthétisé par plusieurs autres voies. De bons rendements sont obtenus par déshydratation d'un mélange d'acide acétique et d'ammoniac, d'acétamide ou d'acétate d'ammonium.



Un rendement de 90 % d'acétonitrile est obtenu par la réaction de l'éthanol et l'ammoniac en présence de catalyseurs tels que l'Ag, le Cu, MoO₃, et ZnS à des températures modérées.

L'acétonitrile est également produit par la réaction du chlorure de cyanogène avec le méthane, les cétones, l'éthanol, les époxydes d'alkylène et les paraffines ou oléfines.

La principale impureté organique de l'acétonitrile commercial est propionitrile, ainsi qu'une petite quantité d'alcool allylique (US EPA, 1992).

La production d'acétonitrile signalée aux États-Unis au cours de la période 1980-83 (US EPA, 1985) a été :

Année	Production (millions de kg)
1980	10,1
1981	9,5
1982	9,4
1983	11,4

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile peut également être formé par la combustion du bois et de la végétation.

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 10 000 à 100 000 tonnes par an.

59 sociétés européennes (dont 5 en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an d'acétonitrile auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA).

Déclarant / Fournisseur en activité
DSM Nutritional Products France SAS, 1 boulevard d'Alsace F-68128 Village-Neuf France
Merck Performance Materials SAS, BP 15 60350 Trosly Breuil France
OQEMA SAS, 80 Rue Condorcet Bâtiment Corvette F-38090 Vaulx-Milieu France
Sanofi chimie, 82 avenue Raspail 94250 Gentilly France
SIGMA-ALDRICH CHIMIE SARL, 80 Rue de Luzais BP 701 38297 Saint Quentin Fallavier France

Tableau 33 : Sociétés implantées en France ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an d'acétonitrile (Source : ECHA)

7.1.3 Réglementation

7.1.3.1 Cadre réglementaire de production et d'utilisation

Source : SEPA

L'acétonitrile est réglementé par la directive européenne qui limite l'utilisation des COV (1999/13/CE) et constitue une substance prioritaire pour l'action (1179/94/CE).

7.1.3.2 Cadre visant la protection des milieux récepteurs

Source : SEPA

Les rejets d'acétonitrile sont contrôlés par la réglementation britannique sur la pollution, la prévention et le contrôle (PPC). En tant que COV, les niveaux dans l'air sont réglementés par la stratégie nationale de qualité de l'air du Royaume-Uni.

Au niveau international, l'acétonitrile est réglementé par la Convention de la CEE-ONU sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et la Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières et de l'élimination des déchets dangereux.

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 34).

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Australie	Freshwater (unknown reliability) toxicant	160 µg/L	Default guideline values DGVs - non réglementaire	ANZG 2018. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Governments and Australian state and territory governments, Canberra ACT, Australia.
Australie	Marine water (unknown reliability) toxicant	160 µg/L		
Canada (Colombie Britannique)	Sol	420 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Agricultural	http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Canada/BC/Sch10.htm http://www.bclaws.ca/civix/document/id/crbc/crbc/375_96_multi
Canada (Colombie Britannique)	Sol	420 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Urban Park/Residential	
Canada (Colombie Britannique)	Sol	1800 µg/g	BC Schedule 10 Soil - Commercial/Industrial	
Canada (Colombie Britannique)	Eau	620 µg/L	BC Schedule 10 Water - Drinking Water (DW)	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Agricultural, Urban Park, Residential Use Standard	60 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Commercial Use Standard	200 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Industrial Use Standard	550 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air / Parkade Use Standard	500 µg/m3	GENERIC NUMERICAL VAPOUR STANDARDS	
Canada (Colombie Britannique)	Air /Agricultural, Urban Park, Residential Use Standard	600 µg/m3	Human Health Vapour Exposure Upper Cap Concentrations	https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/site-remediation/docs/protocols/protocol_11.pdf
Canada (Colombie Britannique)	Air / Commercial Use Standard	2000 µg/m3		
Canada (Colombie Britannique)	Air / Industrial Use Standard	35 000 µg/m3		
Canada (Colombie Britannique)	Air / Parkade Use Standard	5000 µg/m3		
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	13	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients = 0.1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	81	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	340	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	2,6E-03	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=0.1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	6,3	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	26	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	130	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients =1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	810	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	3400	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	2,6E-02	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	63	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	260	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	
Etats-Unis	Air	-	Listed as hazardous air pollutant	https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications

Tableau 34 : Critères de qualité recensés pour acétonitrile

7.2 PROPRIÉTÉS

7.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile est un solvant volatil et très polaire. Il s'agit d'un liquide incolore ayant une odeur d'éther.

Source : SEPA

L'acétonitrile est un liquide incolore à l'odeur douce et agréable. Il s'évapore facilement et est très inflammable. Lorsqu'elles sont mélangées à l'air, les vapeurs de l'acétonitrile peuvent être explosives. Il réagit avec l'eau, la vapeur et les acides pour donner des fumées toxiques et inflammables et des oxydes d'azote. Lorsqu'il est chauffé, il se décompose en composés cyanurés toxiques. L'acétonitrile fait partie d'un groupe de produits chimiques connus sous le nom de composés organiques volatils (COV).

Source : INRS, 2017

Le produit commercial a une pureté égale ou supérieure à 99,5 % ; l'impureté organique principale est le propionitrile.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions et à de nombreux solvants organiques (éthanol, méthanol, acétone, trichlorométhane, chloroéthylène, éther éthylique, acétate d'éthyle, hydrocarbures insaturés...). Il est insoluble dans les hydrocarbures saturés. L'acétonitrile est un très bon solvant de composés minéraux et organiques, y compris les polymères.

L'acétonitrile est un composé relativement stable à température ambiante : c'est un des nitriles les plus stables. Il se décompose à chaud avec émission de produits toxiques : cyanure d'hydrogène, oxydes d'azote...

Il réagit vivement avec les oxydants puissants avec risque d'incendie et d'explosion. Les réactions avec les acides peuvent être violentes ; les mélanges acide nitrique fumant et acétonitrile sont explosifs, des réactions exothermiques incontrôlables peuvent se produire en mélangeant acétonitrile et acide sulfurique.

Il ne corrode pas les métaux usuels mais attaque certaines matières plastiques, caoutchoucs, revêtements synthétiques.

Le Tableau 35 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques de l'acétonitrile.

Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité (mg/l)	Pression de vapeur (kPa)	Point d'ébullition (°C)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Densité par rapport à l'air	Densité par rapport à l'eau	log Kow	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
41,05	139 000	9,86	81,6	2,9	1,42	0,79	-0,34	7	0,35
	Miscible	11,84		3,6			-0,34	15,85	
								2,2	

Mohr, 2010

PubChem

INERIS - Portail substances chimiques

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 35 : Propriétés physiques et chimiques de l'acétonitrile

7.2.2 Dégradation

7.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Pubchem

L'acétonitrile en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction avec les radicaux hydroxyles produits par voie photochimique ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 610 jours. L'acétonitrile en phase vapeur sera également dégradé dans l'atmosphère par réaction avec l'ozone ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 76 jours ou plus. L'acétonitrile n'absorbe pas à des longueurs d'onde >290 nm et la photolyse directe par la lumière du soleil ne devrait pas être un processus de devenir important.

L'hydrolyse ne devrait pas être un processus important du devenir dans l'environnement car ce composé est dépourvu de groupes fonctionnels qui s'hydrolysent dans les conditions environnementales.

7.2.2.2 Dégradation biotique

En utilisant le test japonais MITI, 65% de la DBO théorique a été atteinte en 4 semaines, ce qui indique que la biodégradation pourrait être un processus environnemental important dans le sol et l'eau. Les études de screening disponibles suggèrent que l'acétonitrile est facilement biodégradable par les populations microbiennes adaptées, mais que la biodégradation est généralement plus lente avec les microbes non adaptés.

Source : REACH

Dans son examen (évaluation des risques de l'UE, 2000), l'autorité compétente de l'UE a conclu que l'acétonitrile devrait être considéré comme facilement biodégradable si une station d'épuration est disponible.

De nouvelles informations (Brixham, 2010 ; CITI du Japon, 1998) confirment que l'acétonitrile est facilement biodégradable par les organismes non adaptés. Dans les deux cas, les niveaux de réussite ont été atteints avec succès au cours de la période de test et de la fenêtre temporelle concernée, confirmant la nature facilement biodégradable de l'acétonitrile.

Avec une telle classification, l'acétonitrile devrait être rapidement dégradé dans l'environnement et son élimination dans le sol devrait être efficace et rapide. On s'attend

également à ce que l'élimination par les boues d'épuration soit importante en cas d'émissions dans la station d'épuration.

La biodégradation aérobie devrait être le principal processus de perte dans le sol et l'eau ; la volatilisation pourrait devenir effective dans les eaux peu profondes.

Source : IPCS INCHEM, 1993

Eau et boues d'épuration :

Ludzack et al. (1958, 1959) ont mesuré la biodégradation de l'acétonitrile dans l'eau de la rivière Ohio et dans les eaux usées vieillissantes en mesurant la production de CO₂. La dégradation dans l'eau de la rivière s'est produite à un rythme plus rapide que dans les eaux usées ; la demande biologique en oxygène (DBO) sur 12 jours était de 40% dans l'eau de la rivière mais seulement de 20% dans les eaux usées.

L'acclimatation des microorganismes a été examinée par reculturation, et la dégradation s'est avérée 5 fois plus rapide en utilisant des microorganismes acclimatés. L'effet de la température sur la biodégradation a également été étudié ; la dégradation à 5 °C a pris 2,5 à 5 fois plus de temps qu'à 20 °C. Ludzack et ses collaborateurs (1961) ont examiné la dégradation de l'acétonitrile par des boues activées dans un essai d'alimentation continue à 22-25 °C ; 82-94% de la DBO a été éliminée pendant 4 semaines d'essai. La digestion anaérobie ne semble pas être un moyen efficace d'éliminer le composé des eaux usées (Ludzack et al., 1961).

En utilisant le test japonais MITI (Ministère du commerce international et de l'industrie), Sasaki (1978) a rapporté que l'acétonitrile est "facilement biodégradable", ce qui signifie que la consommation d'oxygène est > 30% en 2 semaines. Thom & Agg (1975) ont indiqué que l'acétonitrile devrait être dégradé par un traitement biologique des eaux usées avec une acclimatation appropriée. Mimura et al. (1969) ont isolé la bactérie *Corynebacterium nitrilophilus* à partir de boues activées et ont constaté que ce micro-organisme était capable d'assimiler l'acétonitrile. Kelly et ses collaborateurs (1967) n'ont constaté pratiquement aucune dégradation de l'acétonitrile à l'aide d'une azotase provenant d'*Azotobacter chroococcum*.

Goud et al. (1985) ont isolé des bactéries de plusieurs genres en divers points d'une station de traitement des effluents d'une installation pétrochimique. *Azobacter* spp et, plus particulièrement, *Pseudomonas* spp ont été capables de dégrader l'acétonitrile, ajouté au milieu de culture à 1% comme unique source de carbone. *Aeromonas* spp et *Bacillus* spp, en revanche, n'ont pas été capables de dégrader l'acétonitrile. Les auteurs ont souligné que de nombreuses espèces bactériennes testées sont communes dans l'environnement, et que l'exposition régulière aux produits pétrochimiques permet de sélectionner des souches capables de dégrader ces composés.

Chapatwala et al. (1992) ont étudié des cultures mixtes de bactéries isolées dans une zone contaminée par du cyanure organique et des biphényles polychlorés et ont constaté qu'ils utilisaient facilement l'acétonitrile comme seule source de carbone et d'azote. Près de 70% de l'acétonitrile marqué au ¹⁴C a été récupéré sous forme de CO₂, le reste étant incorporé dans la croissance bactérienne. La culture mixte a perdu sa capacité à dégrader le biphényle lorsqu'elle a été recultivée à plusieurs reprises avec de l'acétonitrile, ce qui indique une dégradation plus facile du nitrile.

Ludzack et al. (1961) ont observé des niveaux élevés de nitrates dans les effluents provenant de boues activées dégradant l'acétonitrile. Firmin & Gray (1976) ont utilisé une espèce de *Pseudomonas* capable d'utiliser l'acétonitrile comme seule source de carbone pour montrer que l'acétonitrile subit une hydrolyse enzymatique directe. Ces auteurs ont postulé la voie métabolique suivante sur la base de leurs résultats avec l'acétonitrile [²⁻¹⁴C] : acétonitrile -> acétamide -> acétate -> intermédiaires du cycle de l'acide tricarboxylique (citrate, succinate, fumarate, malate, glutamate, etc.).

Sol :

DiGeronimo & Antoine (1976) ont isolé *Nocardia rhodochrus* LI100-21 dans le sol d'une basse-cour et ont démontré que le micro-organisme était capable d'utiliser l'acétonitrile comme source de carbone et d'azote. Une diminution de la teneur en acétonitrile dans le milieu de culture a été corrélée avec une augmentation des niveaux d'acétamide et d'acide acétique ; de l'ammoniac a également été détecté. Dans les conditions de l'essai, la concentration initiale d'acétonitrile a été réduite de 14 % en 3 h et de 52 % en 8 h. On a également constaté que des extraits bruts sans cellules dégradaient l'acétonitrile par un mécanisme d'hydrolyse enzymatique qui serait inductible. Kuwahara et al. (1980) ont découvert que l'espèce *Aeromonas* BN 7013 pouvait être cultivée en utilisant l'acétonitrile comme source d'azote ; le micro-organisme a été isolé du sol. Harper (1977) a isolé une souche du champignon *Fusarium solani* dans le sol et a découvert que des extraits acellulaires, contenant l'enzyme nitrilase, étaient capables d'hydrolyser l'acétonitrile de manière enzymatique.

7.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : SEPA

Les rejets dans le sol sont susceptibles de s'évaporer rapidement, sauf s'il s'agit de très grandes quantités (en cas de déversement par exemple) et il peut y avoir des infiltrations dans les eaux souterraines. On considère qu'il est peu probable que la pollution par l'acétonitrile ait des effets sur l'environnement mondial.

À des niveaux normalement présents dans l'environnement, l'acétonitrile est peu susceptible de causer des dommages aux plantes ou à la faune.

Source : REACH

S'il est rejeté dans l'air, l'acétonitrile devrait exister uniquement sous forme de vapeur dans l'atmosphère ambiante sur la base d'une pression de vapeur modérément élevée. L'acétonitrile en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction avec les radicaux hydroxyles produits par voie photochimique. On estime que la demi-vie de cette réaction est de l'ordre de quelques semaines à quelques mois. Le dépôt humide peut réduire l'acétonitrile atmosphérique.

L'acétonitrile devrait persister pendant des mois dans la troposphère. L'acétonitrile ne devrait pas être sensible à la photolyse directe.

S'il est rejeté dans le sol, l'acétonitrile devrait avoir une grande mobilité. Une volatilisation à partir des surfaces de sol humides et sèches est prévue.

La biodégradation aérobie devrait être le principal processus de perte dans le sol et l'eau. Dans l'évaluation des risques de l'acétonitrile réalisée par l'UE en 2000, l'autorité compétente a conclu que l'acétonitrile devait être considéré comme facilement biodégradable pour les scénarios locaux si une station d'épuration est disponible.

S'il est rejeté dans l'eau, l'acétonitrile ne devrait pas s'adsorber sur les solides en suspension et les sédiments. La volatilisation à partir des surfaces de l'eau devrait être un processus de devenir important. L'hydrolyse ne devrait pas être un processus de devenir important.

La modélisation de la fugacité de niveau III de la distribution de l'acétonitrile, à l'aide du logiciel EPIWIN de l'EPA des États-Unis, a permis de prévoir les pourcentages de distribution (et les demi-vies) suivants pour l'acétonitrile dans les milieux environnementaux :

- Air : 13 % (1 544 heures) ;
- Eau : 44,1 % (360 heures) ;
- Sol : 42,8 % (720 heures) ;
- Sédiments : 0,0811 % (3 240 heures).

L'acétonitrile est un liquide volatil dont la pression de vapeur est de 9 864 Pa à 25 °C. On s'attend à une volatilisation rapide dans l'atmosphère lorsque l'acétonitrile est rejeté dans l'environnement.

Des constantes de la loi de Henry ont été rapportées pour l'acétonitrile allant de 2,07 à 3,5 Pa·m³/mole (Snider et Dawson, 1985 ; Hine et Mookerjee, 1975 ; Gaffney, 1987 tel que cité dans HSDB, 2009). Ces valeurs indiquent que la volatilisation de l'acétonitrile à partir des eaux de surface et des sols humides est susceptible d'être importante (Howard, 1993).

Le logiciel US EPA HENRYWIN (v3.10) a calculé une constante de la loi de Henry de $7,9 \cdot 10^{-5}$ atm·m³/mole (8,0 Pa·m³/mole) pour l'acétonitrile sur la base d'une pression de vapeur de 200 mmHg et d'une solubilité dans l'eau de $1,37 \cdot 10^5$ mg/L. Sur la base de cette valeur, les demi-vies de volatilisation pour une rivière et un lac modèles ont été estimées à 18 heures et 7 jours, respectivement.

L'élimination de l'acétonitrile de l'atmosphère par les précipitations a été citée dans plusieurs rapports comme l'un des principaux processus de devenir de ce composé, aussi important que la réaction de photo-oxydation avec les radicaux hydroxyle (Hamm et al., 1989 ; Hamm et Warneck, 1990). Un temps de séjour d'environ 3 ans a été estimé pour l'acétonitrile dans la troposphère en raison du dépôt humide (Hamm et al., 1984 ; Arijs et Brasseur, 1986).

Un temps de séjour global de l'acétonitrile proche de 1,5 an a été calculé en tenant compte des deux principaux processus d'élimination, la précipitation et la réaction avec les radicaux hydroxyles (Hamm et Warneck, 1990 ; Arijs et Brasseur, 1986). Toutefois, un temps de séjour plus court a été calculé sur la base du bilan de masse troposphérique de ce composé (Hamm et Warneck, 1990). Ils ont estimé une teneur en masse (G) dans la troposphère de $370\text{--}570 \cdot 10^3$ tonnes d'acétonitrile et un pouvoir calorifique supérieur (Q) de $600\text{--}1\,100 \cdot 10^3$ tonnes d'acétonitrile/an, ce qui donnerait un temps de séjour global, calculé comme G/Q, de 0,23-0,95 ans. La dissolution dans l'océan a été proposée comme un processus efficace pour l'élimination de l'acétonitrile, qui absorberait 65 % de l'émission totale d'acétonitrile, et le temps de séjour combiné pour le processus (précipitation, réaction du radical hydroxyle et dissolution de l'océan) a été estimé à 0,45 an, ce qui est en accord avec l'estimation du bilan massique.

Le coefficient d'adsorption, Koc, peut être estimé pour l'acétonitrile en utilisant le coefficient de partage octanol-eau, log Pow = -0,34 (Leo et al., 1971), et des valeurs de Koc de 0,3-16 L/kg ont été obtenues en utilisant les équations de régression rapportées dans Lyman et al (1982). Le logiciel PCKOC de l'EPA (v1.66) a généré un Koc estimé de 4,5 pour l'acétonitrile. Ces valeurs de Koc indiquent un faible potentiel d'adsorption sur les sols ; étant donné la forte solubilité dans l'eau de l'acétonitrile, le lessivage vers les eaux souterraines peut être important en cas de déversement sur le sol (Howard, 1993).

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile se volatilise à partir de l'eau et se volatiliserait également à partir de la surface des sols. Il est facilement biodégradé par plusieurs souches de bactéries communes dans les boues d'épuration, les eaux naturelles et le sol. L'acclimatation des bactéries à l'acétonitrile ou aux déchets pétroliers augmente le taux de dégradation. La dégradation anaérobie semble être limitée ou absente.

La concentration d'acétonitrile dans l'eau des rivières a diminué à 5% du niveau initial après 72 h dans une étude réalisée dans des conditions stables (Chen et al., 1981).

7.2.4 Toxicité

7.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : INRS, 2017

L'acétonitrile n'est pas ou peu toxique par lui-même ; sa toxicité est liée à la production de cyanure d'hydrogène, ce qui explique le délai d'apparition des signes cliniques. Le cyanure d'hydrogène est un poison de la respiration cellulaire provoquant des convulsions et l'arrêt respiratoire.

Des atteintes du système respiratoire (détresse respiratoire, séquelles de type pneumonie), des convulsions, une cyanose, un coma parfois mortel, surviennent dans les cas d'intoxication aiguë. Des irritations cutanées et des atteintes du système nerveux central, caractéristiques des solvants organiques, sont observées avec l'acétonitrile lors d'expositions répétées.

L'acétonitrile est responsable, comme la plupart des solvants organiques, d'atteintes cutanées à type de dermoépidermite irritative récidivante, avec dessiccation de la peau, et d'atteintes neurologiques se manifestant par une ébriété, des sensations de vertiges voire des signes de syndrome narcotique. Par contre, il n'existe pas d'étude publiée en ce qui concerne d'autres atteintes éventuelles chez l'homme en cas d'exposition à long terme.

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile est facilement absorbé par le tractus gastro-intestinal, par la peau et les poumons. Il a été rapporté que ces trois voies d'exposition entraînent des effets systémiques.

Les effets systémiques de l'acétonitrile seraient attribuables à la conversion de l'acétonitrile en cyanure dans l'organisme (Toxnet). Effets foetotoxiques chez l'animal (Toxnet).

L'US-EPA indique qu'aucune étude orale ne met en évidence des effets critiques pertinents ou significatifs (ex : diminution des globules rouges, lésions hépatiques). En revanche, par inhalation, des effets significatifs liés à la concentration inhalée (modification du poids du foie, lésions du préestomac) sont observés chez la souris (NTP, 1996 ; US-EPA, 1999).

Pas d'étude épidémiologique sur l'incidence de cancers liés à une exposition à l'acétonitrile identifiée (Toxnet).

Chez l'animal : tumeurs hépatocellulaires constatées, mais doutes sur la relation de causalité avec l'exposition à l'acétonitrile (US-EPA, 1999).

Essais de mutagénicité négatifs (US-EPA, 1999).

7.2.4.2 Bioaccumulation

Source : SEPA

Il a une faible toxicité et ne s'accumule pas dans l'environnement.

Source : REACH

Aucune donnée expérimentale sur la bioaccumulation n'est disponible pour l'acétonitrile. Compte tenu des faibles valeurs de Kow et de la forte solubilité dans l'eau, le potentiel de bioaccumulation devrait être très faible.

.

Un facteur de bioconcentration pour les poissons de 0,3 a été calculé par Howard, 1993 en utilisant la valeur $\log Pow = -0,34$ de Leo, 1971 et les équations de régression définies dans Lyman et al (1982). Ce facteur de bioconcentration est en accord avec d'autres valeurs calculées qui se situent dans la fourchette de 0,3-0,4 (EPA ; 1991). Un facteur de bioconcentration estimé à 3 a été calculé pour l'acétonitrile par HSDB, 2009 en utilisant un $\log Kow$ de -0,34 (Hansch, 1995) et une équation de régression (Meylan, 1999). Le logiciel BCFWIN de l'EPA (v2.17) a généré un BCF estimé à 3,162 pour l'acétonitrile sur la base du $\log Kow$ expérimental de -0,34.

Indépendamment de l'équation RQSA spécifique appliquée pour ces calculs, les informations indiquent systématiquement un manque de potentiel de bioaccumulation de l'acétonitrile dans l'environnement.

Source : IPCS INCHEM, 1993

Il n'y a aucune indication d'accumulation dans les tissus animaux suite à des administrations répétées d'acétonitrile.

7.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour l'acétonitrile sont présentés dans le tableau ci-après.

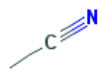
Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
Acetonitrile	Ethananitrile ; Methyl cyanide ; Cyanomethane.	75-05-8	 C₂H₃N [CH₃CN]	Carcinogenic potential cannot be determined (D : Not classifiable as to human carcinogenicity)	-	-	L'US-EPA a retiré la RfD, préalablement élaborée, car les effets critiques qui étaient retenus ont été jugés non néfastes et aucune autre étude orale étudiant des effets critiques pertinents et significatifs n'a été identifiée.			0,06 mg/m3	US-EPA 1999	Mortalité	-	-	-	-	-	-

Tableau 36 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour l'acétonitrile (revue effectuée début mai 2019)

7.2.4.3.1 Sources de pollution potentielle

Source : SEPA

L'acétonitrile peut être libéré lors de sa production, de son utilisation, de son transport et de son stockage par l'industrie. De grandes quantités sont également libérées dans les gaz d'échappement des véhicules et lors de la combustion de matières végétales. De très petites quantités sont libérées naturellement lors des incendies de forêt.

Source : REACH

Le rejet de cette substance dans l'environnement peut provenir de l'utilisation industrielle : de substances en systèmes fermés avec un rejet minimal. D'autres rejets de cette substance dans l'environnement sont susceptibles de se produire lors de : l'utilisation en extérieur dans des matériaux à longue durée de vie et à faible taux de rejet (par exemple, le métal, le bois et le plastique dans la construction et les matériaux de construction).

Cette substance peut être trouvée dans des articles complexes, sans rejet prévu : les véhicules.

Le rejet de cette substance dans l'environnement peut provenir d'une utilisation industrielle : comme étape intermédiaire dans la fabrication ultérieure d'une autre substance (utilisation d'intermédiaires), dans des auxiliaires technologiques sur des sites industriels, de substances dans des systèmes fermés avec un rejet minimal, comme auxiliaire technologique et fabrication de la substance.

Source : UE, 2002

Les sources de rejet d'acétonitrile dans l'environnement peuvent être anthropiques ou naturelles. L'acétonitrile est présent dans le goudron de houille en petites quantités, il a été détecté dans les gaz volcaniques et quantifié dans les émissions provenant de la combustion du bois et d'autres biomasses. L'acétonitrile est également libéré lors de sa fabrication et de son utilisation, par certaines opérations industrielles comme la récupération de l'huile de schiste et la gazéification du charbon, ainsi que par les processus de combustion dans les turbines à gaz, les moteurs d'allumage et les gaz d'échappement des automobiles.

Source : IPCS INCHEM, 1993

Bien que la production d'acrylonitrile offre le plus grand potentiel d'exposition, elle s'effectue dans un système fermé. Les utilisations pratiques de l'acétonitrile entraînent une exposition plus importante.

7.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES) sont les suivants :

- 394 analyses sur 123 stations, entre 1996 et 2011 ;
- Quantification pour 1% des analyses ;
- Concentration maximale : 1 800 µg/L et concentration moyenne : 803 µg/L.

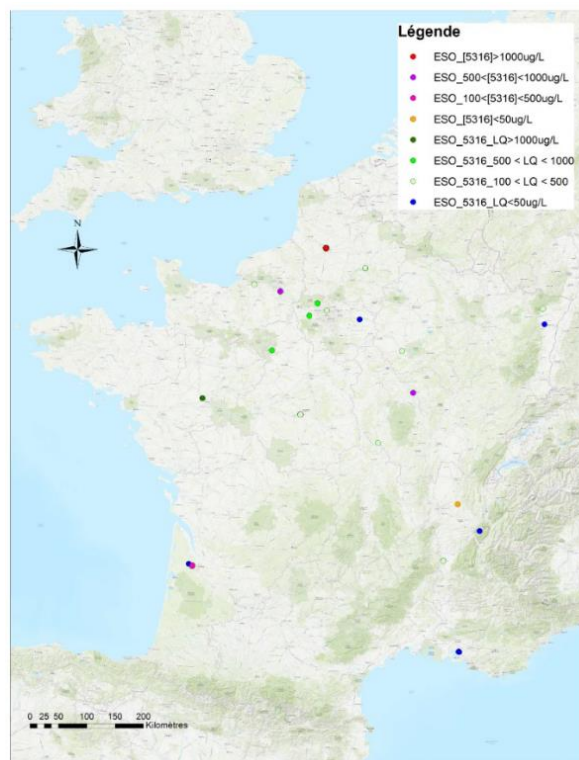


Figure 20 : Localisation des points de suivi de l'acétonitrile dans les eaux souterraines, en France métropolitaine (Source : ADES)

Source : IPCS INCHEM, 1993

Très peu de données sur les niveaux d'acétonitrile dans l'environnement sont disponibles. Au niveau mondial, des concentrations d'acétonitrile dans l'air de 200 à 42 000 ng/m³ ont été signalées. Des valeurs légèrement plus élevées ont été obtenues pour l'air urbain que pour l'air rural dans une étude. Des mesures uniques avant et après la combustion de buissons et de paille ont montré que la concentration d'acétonitrile dans l'air était 10 fois plus élevée.

L'acétonitrile n'a pas été détecté dans 72 échantillons d'eau provenant du Japon, mais a été trouvé dans 11 des 60 échantillons de sédiments aquatiques à des concentrations comprises entre 0,02 et 0,54 mg/kg. L'acétonitrile n'a pas été détecté dans les aliments.

La fumée de tabac contient de l'acétonitrile et la combustion de la mousse de polyuréthane libère de l'acétonitrile et du cyanure d'hydrogène.

7.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

7.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

7.4.1.1 Echantillonnage

Aucune donnée spécifique à l'échantillonnage de l'acétonitrile n'a été trouvée dans les documents identifiés mais étant donné ses propriétés physico-chimiques, les méthodes d'échantillonnage recommandées pour les composés volatils sont à privilégier.

7.4.1.2 Analyse

Source : INRS, 2017

Prélèvement au travers d'un tube rempli de charbon actif. Désorption par du dichlorométhane en mélange avec du sulfure de carbone ou du méthanol. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC-FID).

7.4.1.2.1 Capacité analytique, France

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau 37) :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro
200	interne	NC	-	-	-	5 000	interne (GC/FID)	60	10-500	interne (HS-GC/MS)	285
Sols /Sédiments											
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
0,2	interne	NC	-	-	-	10	interne (GC/FID)	60	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
5	Interne (HS-GC/MS)	NC	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 37 : Analyses des additifs de l'acétonitrile par 4 laboratoires commerciaux français
Composés analysés et LQ

Les capacités des laboratoires consultés sont très variables selon les laboratoires consultés :

- Pour le milieu eau, les trois laboratoires sont en mesure d'analyser l'acétonitrile. Les LQ sont cependant très variables selon les laboratoires : de 10 à 5 000 µg/L.
- Pour le milieu sol/sédiment, les LQ sont très variables entre les trois laboratoires : de 0,1 à 10 mg/kg.
- Pour l'air, seuls deux laboratoires proposent une analyse de l'acétonitrile. Les LQ sont identiques : 5 µg/tube.

Méthodes utilisées

Les trois laboratoires utilisent des méthodes internes. Ces méthodes consistent à utiliser la HS-GC/MS³⁸ (pour deux laboratoires) et la GC-FID³⁹ (pour un laboratoire).

Prix des analyses

Trois laboratoires ont répondu sur la question des coûts des analyses. Ces prix sont très variables selon les laboratoires : de 60 à 285 euros pour les eaux, de 60 à 285 euros pour les sols/sédiments et de 285 euros pour l'air.

7.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Source : REACH

L'acétonitrile devrait être considéré comme facilement biodégradable si une station d'épuration est disponible. Avec une telle classification, l'acétonitrile devrait être rapidement dégradé dans l'environnement et son élimination dans le sol devrait être efficace et rapide. On s'attend également à ce que l'élimination par les boues d'épuration soit importante en cas d'émissions dans la station d'épuration.

La biodégradation aérobie devrait être le principal processus de perte dans le sol et l'eau ; la volatilisation pourrait devenir effective dans les eaux peu profondes.

7.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : IPCS INCHEM, 1993

L'acétonitrile est rarement présent dans l'environnement à des niveaux mesurables et n'a pas été détecté dans l'eau. Le niveau mesuré le plus élevé dans les sédiments était de 0,54 mg/kg. Il est donc très peu probable que l'acétonitrile présente une quelconque menace pour les organismes présents dans l'environnement, sauf localement, après des déversements.

Cette substance a fait l'objet d'une évaluation des risques par la Commission européenne. Les conclusions de cette évaluation des risques sont les suivantes :

- Concernant les risques environnementaux et les risques sanitaires vis-à-vis des consommateurs et des populations exposées aux différents compartiments de l'environnement, il n'est pas nécessaire à l'heure actuelle de disposer d'informations et/ou d'essais supplémentaires ni de prendre des mesures de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées.
- Concernant les risques sanitaires vis-à-vis des travailleurs, il est nécessaire de limiter les risques ; les mesures de réduction des risques déjà appliquées doivent être prises en compte.
- Environnement :
 - Concernant l'atmosphère : Il n'est pas nécessaire à l'heure actuelle d'obtenir des informations et/ou de procéder à des essais supplémentaires, ni de prendre des mesures de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées.

³⁸ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

³⁹ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

- Concernant les écosystèmes aquatiques et terrestres et aux micro-organismes présents dans les stations d'épuration des eaux usées à la suite d'une exposition résultant de l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique : Il est nécessaire de limiter les risques ; les mesures de réduction des risques déjà appliquées doivent être prises en compte.
- Santé humaine (toxicité) :
 - Travailleurs :

Concernant la toxicité aiguë, l'irritation/corrosivité, la sensibilisation, la mutagénicité, la cancérogénicité et la toxicité pour la reproduction pour tous les scénarios professionnels : Il n'est pas nécessaire à l'heure actuelle de disposer d'informations et/ou d'essais supplémentaires ni de prendre des mesures de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées.

Concernant la toxicité systémique générale résultant de l'exposition cutanée lors de l'utilisation comme solvant et comme intermédiaire : Il est nécessaire de limiter les risques ; les mesures de réduction des risques déjà appliquées doivent être prises en compte.
 - Consommateurs :

Il n'est pas nécessaire à ce stade d'obtenir des informations complémentaires et/ou de procéder à d'autres essais, ni de prendre des mesures de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées.
 - Population exposée à l'environnement :

Il n'est pas nécessaire à ce stade d'obtenir des informations complémentaires et/ou de procéder à d'autres essais, ni de prendre des mesures supplémentaires de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées. VII
- Santé humaine (risques liés aux propriétés physico-chimiques) :

Il n'est pas nécessaire à l'heure actuelle de disposer d'informations et/ou d'essais supplémentaires ni de prendre des mesures de réduction des risques autres que celles qui sont déjà appliquées

7.6 BIBLIOGRAPHIE

INRS. 2017. Institut national de recherche et de sécurité. Fiche toxicologique. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_104

IPCS INCHEM. 1993. Acetonitrile. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc154.htm>

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

SEPA. Scottish Environment Protection Agency. <https://www2.sepa.org.uk/SPRIPA/Pages/SubstanceSearch.aspx>

Union Européenne. 2002. ACETONITRILE CAS No: 75-05-8 EINECS No: 200-835-2. Summary Risk Assessment Report. Special Publication I.01.65.

Annexe 8

Données détaillées sur le tert-butyl alcool

8 TBA

8.1 GÉNÉRALITÉS

8.1.1 Utilisation

Source : IPCS (1987)

Le tert-butyl alcool est principalement utilisé pour son pouvoir solvant. Il est utilisé pour l'élimination de l'eau des substances, dans l'extraction des médicaments, dans la fabrication des parfums (notamment en tant que matière première importante pour la préparation de musc artificiel), dans la recrystallisation des produits chimiques, et comme intermédiaire chimique (par exemple dans la fabrication de chlorure de tert-butyle et de tert-butyle phénol). Il s'agit d'un dénaturant autorisé pour l'alcool éthylique et pour plusieurs alcools spécialement dénaturés.

La réhydratation catalytique du tert-butanol est effectuée pour obtenir l'isobutylène, et il a été breveté pour être utilisé comme antidétonant pour l'essence agent. En outre, il est utilisé dans la purification des polyoléfines, pour la séparation des solides des liquides du charbon, et comme agent gonflant pour la fabrication de mousses contenant des groupes imides à partir de copolymères de le méthacrylonitrile et l'acide méthacrylique.

Source : REACH

Cette substance est utilisée dans les produits suivants : produits de revêtement, produits de lavage et de nettoyage, colles et mastics, carburants, charges, mastics, plâtres, pâte à modeler, lubrifiants et graisses, produits chimiques de laboratoire et produits chimiques de traitement de l'eau.

Source : Coftier et al., 2013

En parallèle de l'élimination progressive, puis l'interdiction de l'utilisation du plomb (intervenue au plus tard au 1^{er} janvier 2000 dans l'union européenne), plusieurs additifs oxygénés ont été introduits dans les essences européennes en remplacement de ce produit. Les principaux additifs oxygénés sont listés dans le Tableau 38 (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 : Tert-butyl alcool	

Tableau 38 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe.

8.1.2 Production

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 1 000 000 - 10 000 000 de tonnes par an.

Sept sociétés européennes (dont une en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de TBA auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2013	
Evonik Operations GmbH Rellinghauser Straße 1 - 11 C-ES 45128 Essen Germany	2010	
Evonik Performance Materials GmbH Rellinghauser Strasse 1-11 45128 Essen Germany	2017	
Kuraray Europe GmbH Philipp-Reis-Str. 4 65795 Hattersheim Germany	2016	
Lyondell Chemie France S.A.S. Zone Industrielle Portuaire 13270 Fos sur Mer France	2010	2014
Lyondell Chemie Nederland B.V. Deltseplein 27E 3013 AA Rotterdam Netherlands	2010	2014; 2016; 2018
United Initiators GmbH Dr. Gustav-Adolph-Str. 3 D-82049 Pullach Bavaria Germany	2013	2014; 2018

Tableau 39 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de TBA (Source : ECHA)

8.1.3 Réglementation

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 40).

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis	Eau	CALIFORNIA 12 ug/l Connecticut 100 µg/l Michigan 3900 µg/l New York 50 µg/l	Primary Drinking Water Standard	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 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	Eau	entre 40 et 2200 µg/l (5 états)	Groundwater Cleanup Level	
Etats-Unis	Eau	entre 43 et 3900 µg/l (8 états)	Groundwater Action Level	
Etats-Unis	Sol	entre 0,005 et 78000 mg/kg (4 états)	Soil Action 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	Sol	entre 4,1 et 5,7 mk/kg (2 états)	Soil Cleanup Level	

Tableau 40 : Critères de qualité recensés pour le TBA

8.2 PROPRIÉTÉS

8.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : REACH

Cette substance est un liquide dont les vapeurs sont hautement inflammables.

Rapport BRGM additifs carburants

L'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) du TBA dans le sol est très faible au regard de sa faible valeur de Koc. Sa mobilité dans les eaux souterraines est donc considérée très grande.

Le TBA est très soluble dans l'eau et partiellement miscible.

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).

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.

Etant donné la pression de vapeur des alcools, ceux-ci tendent à passer sous forme gazeuse à pression ambiante.

Le Tableau 41 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du TBA.

Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité (mg/l)	Pression de vapeur (kPa)	Point d'ébullition (°C)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Densité par rapport à l'air	Densité par rapport à l'eau	log Kow	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
74,1	1 000 000	5,4-5,9	83	1,0-1,5	2,55	0,79	0,35-0,73	2,57	3,35
	Miscible	5,43			2,56		0,35	37,15 37	4,52

Mohr, 2010

PubChem

Rapport BRGM/RP-63966-FR, Décembre 2013

http://www.trimen.pl/witek/ciecze/old_liquids.html

Broadwater and Kay / The Journal of Physical Chemistry, Vol. 74, No. 21, 1970

Conversion de la viscosité :

<https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 41 : Propriétés physiques et chimiques du TBA

8.2.2 Dégradation

8.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Pubchem

L'hydrolyse ne devrait pas être un processus important du devenir dans l'environnement car ce composé est dépourvu de groupes fonctionnels qui s'hydrolysent dans les conditions environnementales.

Le TBA en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction avec les radicaux hydroxyle produits par voie photochimique ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 14 jours (Atkinson, 1990 cité dans Coftier et al, 2013). Le TBA ne contient pas de chromophores qui absorbent à des longueurs d'onde >290 nm et, par conséquent, ne devrait pas être susceptible d'être directement photolysé par la lumière du soleil.

8.2.2.2 Dégradation biotique

En conditions aérobies, il a été montré que les micro-organismes sont capables d'utiliser le TBA 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 42).

La biodégradation anaérobie du TBA en CO₂ 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 42 : 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).

8.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : REACH

Le TBA devrait se répartir principalement dans le milieu aquatique, avec une certaine volatilisation dans l'atmosphère. Le principal mécanisme d'élimination de l'environnement est la dégradation aérobie, la substance étant "intrinsèquement biodégradable ne répondant pas aux critères".

8.2.4 Toxicité

8.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : REACH

Il provoque une grave irritation des yeux, est nocif en cas d'inhalation et peut provoquer une irritation des voies respiratoires.

Source : IPCS, 1987

L'exposition humaine au tert-butanol est principalement professionnelle. L'exposition de la population générale peut résulter des émissions industrielles. Cependant, aucune donnée n'est disponible sur les niveaux d'exposition ci-dessus.

Chez l'homme, le tert-butanol est légèrement irritant pour la peau. Aucun autre effet chez l'homme n'a été signalé, et aucun cas d'empoisonnement n'a été signalé.

Source : Van Holderbeke, 2015

Sur la base des informations disponibles, on peut conclure que le TBA ne doit pas être considéré comme un cancérigène pour le moment (bien qu'aucune classification officielle ne soit disponible).

Effets rénaux, reprotoxiques (Anses, 2015) et sur la thyroïde (NSF International : http://www.techstreet.com/direct/nsf/t-Butanol_Exec_Summ_081204.pdf).

Non génotoxique (Anses 2015).

Il existe des preuves suggestives du potentiel carcinogène du TBA (induction des tumeurs du rein chez le rat male (mais pas la femelle) et des tumeurs de la thyroïde chez la souris (mâle et femelle) après administration chronique par l'eau de boisson (NTP, 1995). Ce potentiel cancérigène s'applique à toutes les voies d'exposition humaines (US-EPA, 2017).

8.2.4.2 Bioaccumulation

Source : IPCS, 1987

Le tert-butanol ne se bioaccumule pas.

8.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le TBA sont présentés dans le tableau ci-après.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
Tert-butyl alcohol	TBA ; Tert-Butanol ; 2-Methyl-2-propanol ; 2-Methylpropan-2-ol.	75-65-0	 <chem>C4H10O</chem> [(CH ₃) ₃ COH]	-	-	-	0,6 mg/kg/j	Anses 2015	Toxicité rénale chez le rat femelle	2,1 mg/m3	Anses 2015	Toxicité rénale chez le rat femelle	0,0005 (mg/kg/j)-1	US-EPA 2017 draft	Augmentation de l'incidence des adénomes et/ou carcinomes des cellules folliculaires de la thyroïde chez la souris	-	-	-
							1 mg/kg/j	NSF International 2002 (consulté sur ITER)	Augmentation du poids des reins	5 mg/m3	US-EPA 2017 draft	Effets hépatiques	-	-	-			

Tableau 43 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le TBA (revue effectuée début mai 2019)

8.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : Coftier et al., 2013

En tant qu'additif des carburants, 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...

Source : REACH

Le rejet de cette substance dans l'environnement peut provenir d'une utilisation industrielle : dans les auxiliaires technologiques sur les sites industriels, comme étape intermédiaire dans la fabrication ultérieure d'une autre substance (utilisation d'intermédiaires) et dans la fabrication de la substance.

8.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Source : Coftier et al., 2013

Les données quantitatives relatives aux niveaux dans l'environnement général ne sont pas disponibles, mais comme le tert-butanol est biodégradable, des concentrations substantielles ne sont susceptibles de se produire que localement en cas de déversements importants.

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. L'observation des résultats en TBA montre que 4 sites (soit environ 2 % des échantillons analysés) présentent des concentrations supérieures à 50 µg/L.

Les résultats disponibles sur le portail d'accès aux données sur les eaux souterraines (ADES) sont les suivants :

- 1 502 analyses sur 314 stations, entre 1998 et 2013 ;
- Quantification pour 17% des analyses ;
- Concentration maximale : 461 000 µg/L et concentration moyenne : 16 928 µg/L ;
- Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 12 µg/L : 250 (soit 16,6 % des analyses) ;
- Nombre d'analyses pour lesquelles la concentration est supérieure à 1 000 µg/L : 159 (soit 10,6 % des analyses).



Figure 21 : Localisation des points de suivi du TBA dans les eaux souterraines, en France métropolitaine (Source : ADES)

8.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

8.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

8.4.1.1 Echantillonnage

Source : Coftier et al., 2013

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.

8.4.1.2 Analyse

8.4.1.2.1 Généralités

Le TBA fait partie des substances pour lesquelles le Groupe de Travail des Laboratoires a étudié l'analyse en contexte sites et sols pollués (Amalric et al., 2018).

- Dans les eaux :

Le tableau suivant récapitule les limites de quantification à atteindre dans les eaux douces (souterraines, superficielles) et les eaux résiduaires dans le domaine des sites et sols pollués, en contexte sanitaire ou environnemental.

Substance	Code Sandre	Contexte environnemental Eaux résiduaires LQ	Contexte environnemental Eaux Douces LQ	Contexte sanitaire LQ	Unité
Terbutyl alcool (2-méthyl-2-propanol)	2583	1000	100	100	µg/l

Tableau 44 : Limites de quantification du TBA dans les eaux, issues du Groupe de Travail des Laboratoires (Amalric et al., 2018)

Pour le contexte sanitaire, en l'absence de valeurs dans les textes réglementaires du ministère de la santé, la limite de quantification a été établie à partir d'un calcul de risque sanitaire pour la voie d'exposition par ingestion d'eau. Pour le contexte environnemental, les valeurs des limites de quantification pour les eaux douces et les eaux résiduaires ont été établies en se basant sur les performances des laboratoires.

Ces recommandations ont vocation à servir de base aux exigences analytiques pour les laboratoires effectuant des prestations dans le domaine des sites et sols pollués.

- Dans les sols :

Le TBA ne dispose pas de méthode normalisée. Toutefois, une norme d'analyse pouvant être employée a été proposée dans le tableau suivant.

Substance	Famille chimique	Code Sandre	Normes pour le prétraitement de l'échantillon	Norme pour la mise en solution et/ou l'analyse	LQ	Unité	Commentaires
ter-Butyl alcool	Alcools et polyols	2583	NF EN 16179 §5.5	Méthode possible : HS-GCMS	10	mg/kg de MS	

Tableau 45 : Normes de référence pour l'analyse du TBA dans les sols, issues du Groupe de Travail des Laboratoires (Amalric, 2015)

- Dans les gaz du sol :

Les supports de prélèvement recommandés pour les gaz du sol et l'air intérieur / extérieur sont les suivants : Anasorb 747 Canister (1 à 6 l) Carbotrap 349 Charbon actif Supports à désorption thermique. Le gel de silice a été écarté pour les gaz du sol en raison de sa forte affinité avec l'humidité et de l'existence de supports et méthodes alternatifs.

8.4.1.2.2 Capacité analytique en France

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau 46).

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro
100	interne	NC	500	interne (HS-GC/MS)	40	500	interne (GC/FID)	60	10-500	interne (HS-GC/MS)	285
Sols /Sédiments											
LQ (mg/kg)	méthode	Prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
0,1	interne	NC	-	-	-	10	interne (GC/FID)	60	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	Prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
5	interne	NC	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 46 : Analyses des additifs du TBA par 4 laboratoires commerciaux français

Composés analysés et LQ

Les capacités des laboratoires consultés sont très variables selon les laboratoires consultés :

- Pour le milieu eau, les quatre laboratoires sont en mesure d'analyser le TBA. Les LQ sont cependant très variables selon les laboratoires : de 10 à 500 µg/L.
- Pour le milieu sol/sédiment, trois laboratoires proposent une analyse du TBA. Les LQ sont très variables entre les trois laboratoires : de 0,1 à 10 mg/kg.
- Pour l'air, seuls deux laboratoires proposent une analyse du TBA. Les LQ sont identiques : 5 µg/tube.

Méthodes utilisées

Les quatre laboratoires utilisent des méthodes internes. Ces méthodes consistent à utiliser la HS-GC/MS⁴⁰ (pour deux laboratoires) et la GC-FID⁴¹ (pour un laboratoire). La même méthode d'analyse est utilisée pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Trois laboratoires ont répondu sur la question des coûts des analyses. Ces prix sont très variables selon les laboratoires : de 40 à 285 euros pour les eaux, de 60 à 285 euros pour les sols/sédiments et de 285 euros pour l'air.

⁴⁰ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

⁴¹ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

8.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Aucune donnée spécifique au traitement du TBA n'a été trouvée dans les documents identifiés mais étant donné ses propriétés physico-chimiques, les méthodes conventionnelles recommandées pour les composés organiques volatils sont probablement applicables.

Source : Coftier et al., 2013

Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale si les techniques envisagées sont identiques aux techniques utilisées pour traiter les autres substances présentes dans le mélange de solvant.

Modalités de suivi :

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.

8.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : REACH

Des informations supplémentaires peuvent être nécessaires pour confirmer si les tumeurs thyroïdiennes sont ou non pertinentes pour l'homme.

Si les tumeurs observées dans les études de cancérogénicité sont considérées comme pertinentes pour l'homme, une proposition de classification comme cancérogène pourrait être faite.

Source : Coftier et al., 2013

Cette étude a permis d'évaluer, de manière qualitative, la nécessité de prendre en compte ou non le TBA dans le cadre d'une pollution par des carburants, 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. 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 tableau suivant.

Scénario 1 :		Scénario 2 :		Scénario 3 :	
Usage des eaux souterraines en aval		Présence d'un bâtiment au niveau de la source		Contact direct avec les sols au niveau de la source	
Commentaire	catégorie	Commentaire	catégorie	Commentaire	catégorie
Présence dans les carburants moyenne (fréquence et teneur moyennes) Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et dégradation moyenne 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) Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne Enjeux faibles (absence de VTR inhalation, absence de valeur guide sur l'air à l'étranger)	3 (développement des connaissances sur la toxicologie)	Présence dans les carburants moyenne (fréquence et teneur moyennes) Rétention dans les sols faible, dégradation moyenne 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)

Ainsi, sur la base d'une évaluation qualitative générique, l'étude avait permis de recommander de prendre en compte en priorité en cas de problématique de pollution par des carburants le TBA et cinq autres molécules d'intérêt (ETBE, MTBE, DIPE, méthanol et dibenzothiophène).

8.6 BIBLIOGRAPHIE

Amalric L., Favereaux S. (2018) –Analyse des eaux en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires. Rapport final BRGM/RP-68202-FR,64p.,1tabl.

Amalric L. avec la collaboration de Aubert N., Ghestem J.-P. et Leprond H. (2015) - Analyse des sols en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du groupe de travail Laboratoires. Rapport final BRGM/RP-64749-FR, 46 p., 1 tabl., 1 ann.

Aubert N. avec la collaboration de Amalric L. (2016) - Analyse des gaz du sol, de l'air intérieur et extérieur en contexte sites et sols pollués - Synthèse des réunions du Groupe de Travail des Laboratoires du rapport. Rapport final. BRGM/RP-65745-FR, 25p.,5tabl.

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.

IPCS (1987). INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Health and Safety Guide No. 7 tert-BUTANOL. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION. WORLD HEALTH ORGANIZATION, GENEVA. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg007.htm>

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

Van Holderbeke, M., Geerts, L., Cornelis, C. (2015) Herziening toxicologie: tert-butyl alcohol (TBA), Rapport 2015/MRG/R/003, VITO, Mol.

Annexe 9

Données détaillées sur le tert-amyl alcool

9 Tert-amyl-alcool

9.1 GÉNÉRALITÉS

9.1.1 Utilisation

Source : USEPA

De 1880 à 1950 environ, le tert-amyl alcool (appelé TAA dans la suite de cette annexe) était utilisé comme anesthésique sous le nom contemporain d'hydrate d'amylène, mais il était rarement utilisé uniquement en raison de l'existence de médicaments plus efficaces. Dans les années 1930, le TAA était principalement utilisé comme solvant du tribromoéthanol (TBE), un anesthésique primaire. Comme le chloroforme, le TBE est toxique pour le foie, aussi l'utilisation de telles solutions a-t-elle décliné dans les années 1940 chez l'homme. Les solutions de TBE-TAA sont restées utilisées comme anesthésiques à courte durée d'action pour les souris et les rats de laboratoire. Ces solutions sont parfois appelées Avertin, qui était une marque déposée pour la solution de TAA et de TBE, maintenant abandonnée, avec un rapport de volume de 0,5:1, fabriquée par les laboratoires Winthrop. De nos jours, le TAA est parfois consommé comme drogue.

Source : Coftier et al., 2013

En parallèle de l'élimination progressive, puis l'interdiction de l'utilisation du plomb (intervenue au plus tard au 1^{er} janvier 2000 dans l'union européenne), plusieurs additifs oxygénés ont été introduits dans les essences européennes en remplacement de ce produit. Les principaux additifs oxygénés sont listés dans le (Tableau 47) (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 : tert-butyl alcool	

Tableau 47 : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe.

9.1.2 Production

Source : USEPA

Le TAA est principalement obtenu par l'hydratation du 2-méthyl-2-butène en présence d'un catalyseur acide.

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 100 à 1 000 tonnes par an.

Quatre sociétés européennes (dont aucune en France) ont déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de TAA auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2013	2018
Gedeon Richter Plc. Gyomroi ut 19-21 1103 Budapest Hungary	2016	
IGM Resins Italia S.r.l Via Vincenzo Monti, 8 20123 Milano Italy	2018	
Synthesia, a.s. Semtín103 53002 Pardubice Czech Republic	2019	

Tableau 48 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 10 t/an de TAA (Source : ECHA)

9.1.3 Réglementation

Le tableau ci-après synthétise les différentes valeurs recensées dans les différents milieux (Tableau 49).

Pays	Milieu / usage	Valeur	Statut / périmètre	Source
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	0,63	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients = 0.1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	8,2	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	34	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	1,3E-04	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=0.1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	0,31	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=0.1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	1,3	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=0.1	
Etats-Unis	Eau du robinet (µg/L)	6,3	Regional Screening Levels - EPA Regions 3,6,9 RSL (Target Hazard Quotients =1)	USA Environmental Guidelines & Standards (nov 2018) http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/index.htm
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage résidentiel	82	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - usage industriel	340	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	
Etats-Unis	Sol (mg/kg) - protection des eaux souterraines	1,3E-03	Protection of Ground Water SSLs - Region 3,6,9 Risk-based SSL THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage résidentiel	3,1	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Residential THQ=1	
Etats-Unis	Air (µg/m3) - usage industriel	13	Regional Screening Levels - Region 3,6,9 Industrial THQ=1	

Tableau 49 : Critères de qualité recensés pour le TAA

9.2 PROPRIÉTÉS

9.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : USEPA

Le TAA (ou 2-méthylbutan-2-ol) est un pentanol ramifié.

Le TAA est un liquide incolore au goût brûlant et à l'odeur désagréable. Le TAA reste liquide à température ambiante, ce qui en fait un solvant alternatif utile au tert-butyl alcool (TBA).

Source : REACH

Cette substance est un liquide et une vapeur hautement inflammable.

Le Tableau 50 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du TAA.

Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité (mg/l)	Pression de vapeur (kPa)	Point d'ébullition (°C)	Constante de Henry (Pa.m3/mol)	Densité par rapport à l'air	Densité par rapport à l'eau	log Kow	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
88,15	99 100	1,215	102,4	1,4	3	0,81	0,89	79,4	3,07
	110 000	2,239					0,89	2,88	3,79
								73	

Mohr, 2010

PubChem

Rapport BRGM/RP-63966-FR, Décembre 2013

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 50 : Propriétés physiques et chimiques du TAA

9.2.2 Dégradation

9.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Pubchem

L'hydrolyse ne devrait pas être un processus important du devenir dans l'environnement car les alcools sont stables dans les conditions environnementales.

Le 2-méthyl-2-butanol en phase vapeur sera dégradé dans l'atmosphère par réaction avec des radicaux hydroxyles produits par voie photochimique ; la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 3,3 jours (Meylan et al., 1993 cité dans Coftier et al., 2013). Le 2-méthyl-2-butanol ne contient pas de chromophores qui absorbent à des longueurs d'onde >290 nm et ne devrait donc pas être sensible à la photolyse directe par la lumière du soleil.

9.2.2.2 Dégradation biotique

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).

9.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : Cofrier et al., 2013

L'adsorption sur la matrice solide (matrice solide des aquifères, particules solides en suspension et sédiments) du TAA dans le sol est très faible au regard de sa faible valeur de K_{oc}. Sa mobilité dans les eaux souterraines est donc considérée très grande.

Le TBA est très soluble dans l'eau et partiellement miscible.

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).

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.

Étant donné la pression de vapeur des alcools, ceux-ci tendent à passer sous forme gazeuse à pression ambiante.

9.2.4 Toxicité

9.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : REACH

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés approuvés par l'Union européenne, cette substance est nocive en cas d'inhalation, provoque une irritation de la peau et peut provoquer une irritation respiratoire.

En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH identifie que cette substance provoque de graves lésions oculaires et peut causer de la somnolence ou des vertiges.

Source : USEPA

L'ingestion ou l'inhalation de TAA provoque une euphorie, des effets sédatifs, hypnotiques et anticonvulsifs similaires à ceux de l'éthanol. 2 à 4 grammes de TAA provoquent une perte de conscience. Environ 100 g d'éthanol induisent un niveau similaire d'inconscience.

Une overdose produit des symptômes similaires à ceux d'une intoxication alcoolique et constitue une urgence médicale en raison des propriétés sédatives/dépressives qui se manifestent dans l'overdose par une dépression respiratoire potentiellement mortelle.

Effets hépatiques (PPRTV - US-EPA, 2013).

9.2.4.2 Bioaccumulation

Source : REACH

En raison de la faible valeur de logPow dans les organismes, il ne faut pas s'attendre à une bioaccumulation.

9.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le classement de cancérogénicité et les valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le TAA sont présentés dans le tableau ci-après.

Nom du composé	Synonymes	N° CAS	Formule	Classement de cancérogénicité			VTR chronique à seuil par voie orale			VTR chronique à seuil par voie inhalation			VTR chronique sans seuil par voie orale			VTR chronique sans seuil par voie inhalation		
				US-EPA	CIRC	UE (ECHA)	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique	Valeur	Source	Effet critique
Tert-amyl alcohol	TAA ; 2-methyl-2-butanol ; Amylene hydrate ; 2-Methylbutan-2-ol ; Tert-Pentyl alcohol.	75-85-4	 <chem>CC(C)(O)CC</chem> $C_5H_{12}O$	-	-	-	-	-	-	0,003 mg/m3	US-EPA 2013 (PPRTV Provisional Peer Reviewed Toxicity Values - current)	Augmentation du poids du foie	-	-	-	-	-	-

Tableau 51 : Classement de cancérogénicité et valeurs toxicologiques de références (VTR) disponibles pour le TAA (revue effectuée début mai 2019)

9.2.5 Sources de pollution potentielle

Source : Cofrier et al., 2013

En tant qu'additif des carburants, 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, ...

9.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Source : USEPA

Les alcools de fusel⁴² comme le TAA sont des sous-produits de la fermentation des céréales et, par conséquent, des traces de TAA sont présentes dans de nombreuses boissons alcoolisées.

Aucune autre donnée relative à la présence du TAA dans l'environnement n'a été trouvée dans les documents consultés.

9.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

9.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

9.4.1.1 Echantillonnage

Source : Cofrier et al., 2013

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.

9.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ;

⁴² Les alcools de fusel ou fuselol, aussi parfois appelés huiles de fusel en Europe, sont des mélanges de plusieurs alcools (principalement de l'alcool amylique) produits comme sous-produit de la fermentation alcoolique . [1]

les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau 52).

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro	LQ (µg/L)	méthode	prix euro
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10-500	interne (HS-GC/MS)	285
Sols /Sédiments											
LQ (mg/kg)	méthode	Prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	Prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 52 : Analyses des additifs du TAA par 4 laboratoires commerciaux français

Composés analysés et LQ

Un seul laboratoire propose l'analyse du TAA.

Méthodes utilisées

La méthode utilisée est la HS-GC/MS⁴³. La même méthode d'analyse est utilisée pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Le prix, identique pour les trois matrices (eaux, sols/sédiments et air) est de 285 euros.

9.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Aucune donnée spécifique au traitement du TAA n'a été trouvée dans les documents identifiés mais étant donné ses propriétés physico-chimiques, les méthodes conventionnelles recommandées pour les composés organiques volatils sont probablement applicables.

Source : Cof-tier et al., 2013

Traitement possible par des techniques conventionnelles avec un impact financier faible sur la dépollution totale si les techniques envisagées sont identiques aux techniques utilisées pour traiter les autres substances présentes dans le mélange de solvant.

⁴³ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

9.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : Cof-tier et al., 2013

Cette étude a permis d'évaluer, de manière qualitative, la nécessité de prendre en compte ou non le TBA dans le cadre d'une pollution par des carburants, 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. 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.

Scénario 1 :		Scénario 2 :		Scénario 3 :	
Usage des eaux souterraines en aval		Présence d'un bâtiment au niveau de la source		Contact direct avec les sols au niveau de la source	
Commentaire	catégorie	Commentaire	catégorie	Commentaire	catégorie
Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées) Probabilité de présence dans les eaux souterraines forte et dégradation faible Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur de gestion à l'étranger)	3 (développement des connaissances sur la composition des produits et sur la toxicologie)	Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées) Probabilité de présence dans les gaz du sol moyenne, dégradation faible Enjeux modérés (existence de VTR inhalation non validée, absence de valeur guide à l'étranger)	3 (développement des connaissances sur la composition des produits)	Présence dans les carburants indéterminée (fréquence et teneur indéterminées) Rétention dans les sols faible, dégradation faible Enjeux faibles (absence de VTR orale, absence de valeur guide ou de gestion à l'étranger)	4

Ainsi, le TAA ne fait pas partie des 6 substances d'intérêt (ETBE, MTBE, DIPE, TBA, méthanol et dibenzothiophène) pour lesquelles, sur la base d'une évaluation qualitative générique, la prise en compte en priorité en cas de problématique de pollution par des carburants a été recommandée.

9.6 BIBLIOGRAPHIE

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.

IPCS (1987). INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Health and Safety Guide No. 7 tert-BUTANOL. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION. WORLD HEALTH ORGANIZATION, GENEVA. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg007.htm>

Pubchem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

USEPA. <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID0041436>

Annexe 10

Données détaillées sur le 2-méthyl-3-butyn-2-ol

10 2-méthyl-3-butyn-2-ol

10.1 GÉNÉRALITÉS

10.1.1 Utilisation

Source : OECD, 1998

En Allemagne, 80 % (sur un maximum de 5 000 t/an) du 2-méthylbut-3-yn-2-ol est utilisé dans l'industrie chimique comme intermédiaire pour les produits pharmaceutiques, pour les arômes et les parfums, les cosmétiques, les vitamines et les agents phytosanitaires. Sa teneur dans les produits finis est inférieure à 0,1 %. Les 20 % restants ont été utilisés comme stabilisateur pour le 1,1,1-trichloroéthane dans une gamme de concentration de 3 à 7 % (v/v). Comme le 1,1,1-trichloroéthane n'est plus utilisé, l'utilisation correspondante du 2-méthylbut-3-yn-2-ol a également été arrêtée.

10.1.2 Production

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 100 à 1 000 tonnes par an.

Une société européenne a déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an de 2-méthyl-3-butyn-2-ol auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
BASF SE Carl-Bosch-Str. 38 67056 Ludwigshafen am Rhein Rheinland-Pfalz Germany	2010	2010; 2012; 2015; 2017; 2018; 2020

Tableau 53 : Sociétés européennes ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an de 2-méthyl-2-butynol (Source : ECHA)

Source : OECD, 1998

Le volume de production du 2-méthylbut-3-yn-2-ol en Allemagne était de 1 000 à 5 000 t/a en 1991. En Suisse, 5 000 à 10 000 tonnes ont été produites en 1991 par un seul fabricant en tant qu'intermédiaire seulement.

10.1.3 Réglementation

Aucune donnée réglementaire visant la protection des milieux récepteurs n'a été identifiée dans les documents consultés.

10.2 PROPRIÉTÉS

10.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : REACH

Cette substance est un liquide hautement inflammable.

Le Tableau 54 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du 2-méthyl-3-butyn-2-ol.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
84,12	Miscible	2,00	103,5	0,1	2,49	0,86	0,32	35,5	ND
		2,00			2,9	0,87	0,32		

Mohr, 2010

PubChem

INERIS - Portail substances chimiques

Conversion de la viscosité : <https://www.cactus2000.de/fr/unit/massvis.php>

Tableau 54 : Propriétés physiques et chimiques du 2-méthyl-3-butyn-2-ol

10.2.2 Dégradation

10.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : OECD, 1998

La demi-vie calculée due à la dégradation photochimique et oxydative dans l'atmosphère par les radicaux-OH, selon la méthode d'estimation d'Atkinson, est d'environ 2,2 jours.

10.2.2.2 Dégradation biotique

Source : REACH

En raison des résultats du test disponible, le 2-méthylbut-3-yn-2-ol est considéré comme faiblement biodégradable. Après une durée d'essai prolongée, seule une faible biodégradation a été observée. Il est donc conclu que la substance est persistante dans l'environnement aquatique, qui est le principal milieu de distribution dans l'environnement. Par conséquent, il n'est pas jugé nécessaire de procéder à des essais supplémentaires sur la substance car sa persistance est déjà prouvée.

10.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : OECD, 1998

Sur la base des propriétés physico-chimiques, l'hydrosphère est le compartiment prépondérant du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (Mackay I : 94,5%). La valeur de la constante de Henry indique que seule une lente volatilisation à partir de la solution aqueuse peut être attendue.

10.2.4 Toxicité

10.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : OECD, 1998

Une exposition respiratoire est possible en raison de la pression de vapeur de 20 hPa à 20 °C.

Le 2-méthylbut-2-butanol est nocif après une exposition orale aiguë et de faible toxicité après une exposition cutanée et par inhalation. Dans certains cas, des irritations de la peau et des yeux ont été signalées chez les travailleurs. Le produit chimique est un irritant léger après une exposition cutanée prolongée. Cependant, l'exposition des travailleurs, des consommateurs et des populations via l'environnement est faible en Allemagne. Par conséquent, il est actuellement considéré comme présentant un faible risque potentiel et comme peu prioritaire.

La substance présente une faible écotoxicité, les rapports PEC⁴⁴/PNEC⁴⁵ étant inférieurs à 1, ce qui signifie qu'il est actuellement considéré comme présentant un faible risque potentiel et qu'il n'est pas prioritaire.

10.2.4.2 Bioaccumulation

Le log Pow est de 0,318 (méthode de l'agitation du ballon). Cette valeur indique qu'il n'y a pas de potentiel significatif de bioaccumulation. Il n'existe pas de valeurs mesurées pour la bioaccumulation.

10.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le 2-méthyl-3-butyn-2-ol ne dispose d'aucune VTR et n'a fait l'objet d'aucune classification de la cancérogénicité.

10.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

10.3.1 Milieu Eau

10.3.1.1 Eaux de consommation

Source : OECD, 1998

La concentration dans l'eau potable a été calculée selon les documents d'orientation technique (TGD 1996). La valeur de 34 µg/l a été calculée pour les eaux de surface locales et est utilisée comme valeur pour l'eau potable dans le pire des cas.

⁴⁴ Predictive Environmental Concentration : Concentration environnementale prévisible

⁴⁵ Predicted No Effect Concentration : Concentration prévisible sans effet

10.3.1.2 Eaux de surface

Source : OECD, 1998

Selon le fabricant allemand, au cours de la production et du traitement moins de 3,2 tonnes par an sont émises dans les eaux réceptrices qui ont un faible débit (10 %-ile) de 734 m³/s. La concentration environnementale prévisible est de 0,14 µg/L.

Les émissions du producteur suisse ne peuvent être estimées qu'à l'aide de paramètres par défaut. Selon les documents d'orientation technique de l'UE, on suppose un taux d'émission pendant la production de 0,3 % du volume de production. Sur la base d'un volume de production maximum de 10 000 t/a, 30 t/a sont émises dans les eaux usées. En passant par une station d'épuration, 41 % sont éliminés, soit 17,7 t/a émises dans le Rhône. À son faible débit (20 m³/s en hiver), la concentration environnementale prévisible est de 34 µg/L.

Compte tenu du schéma d'utilisation général, on suppose que seule une petite partie des 4 000 t/an est traitée par les producteurs. Selon les documents d'orientation technique de l'UE, nous considérons le scénario le plus défavorable suivant 10 % des 4 000 t/an sont traitées par un seul fabricant. Avec un taux d'émission de 0,7 %, 2,8 t/an sont rejetées dans les eaux usées. En supposant un facteur d'élimination de 41%, un traitement pendant 300 j/an et un débit de rivière de 60 m³/s, la concentration environnementale prévisible est de 1 µg/L.

10.3.2 Autres milieux

10.3.2.1 Air

Source : OECD, 1998

Selon le fabricant allemand, 590 kg/a sont émis dans l'air pendant la production et le traitement. Selon le modèle décrit dans les documents d'orientation technique de l'UE, une concentration environnementale prévisible de 0,45 µg/m³ est calculée.

Pour le fabricant suisse, 120 kg/a sont émis dans l'air et < 10 kg/a dans l'eau lors du traitement (pas d'autres données disponibles).

Entre 1979 et 1997, 50 analyses au total ont été effectuées sur le lieu de travail. La concentration moyenne dans l'air était de 0,49 µg/m³, ce qui équivaut à 9,42 mg/m³ de 2-méthylbut-3-yn-2-ol.

10.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

10.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

10.4.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur la prise en compte du 2-méthyl-3-butyn-2-ol lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés.

10.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses.

Aucun laboratoire, parmi les 4 consultés, ne propose l'analyse du 2-méthyl-3-butyn-2-ol.

10.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

10.4.2.1 Traitement de l'eau

Source : OECD, 1998

Dans un test de Zahn-Wellens, le 2-méthylbut-3-yn-2-ol a été éliminé jusqu'à 96% en 11 jours. La substance peut donc être considérée comme intrinsèquement éliminable de l'eau. Selon le modèle SIMPLETREAT, le taux d'élimination dans les stations d'épuration des eaux usées est estimé à 41 %.

10.4.2.2 Traitement des sols

Aucun élément concernant le traitement du 2-méthyl-3-butyn-2-ol dans les sols n'a été identifié dans les documents consultés.

10.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : OECD, 1998

Compte tenu de la toxicité systémique du 2-méthylbut-3-yn-2-ol, il n'y a pas lieu de s'inquiéter ; la substance présente un faible risque potentiel et ne constitue pas une priorité pour la poursuite des travaux.

10.6 BIBLIOGRAPHIE

OECD. 1998. SIDS Initial Assessment Report for 8th SIAM (Paris, 28th – 30th October 1998)
Chemical Name: 2-Methylbut-3-yn-ol CAS No.: 115-19-5.

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

Annexe 11

Données détaillées sur le 3-methyl-1-butyn-1-ol

11 3-méthyl-1-butyn-1-ol

Le 3-méthyl-1-butyn-1-ol ne fait pas partie des substances référencées dans le protocole REACH. Il ne possède pas de fiche INERIS dans le portail sur les substances chimiques. Très peu de données ont donc été identifiées pour cette substance.

11.1 GÉNÉRALITÉS

11.1.1 Utilisation

Aucune donnée relative à l'utilisation du 3-méthyl-1-butyn-1-ol n'a été identifiée dans les documents consultés.

11.1.2 Production

Idem

11.1.3 Réglementation

Aucune donnée réglementaire visant la protection des milieux récepteurs n'a été identifiée dans les documents consultés.

11.2 PROPRIÉTÉS

11.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Le Tableau 55 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques du 3-méthyl-butyn-1-ol.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
84,12	142800 (valeur modélisée à partir du Kow)	0,13-0,47 (valeurs modélisées)	134,6±23 (valeurs modélisées)	1,08 (valeur modélisée)	ND	0,9	0,54 (valeur modélisée)	107,4 (valeur modélisée)	ND

ND : non déterminé

ChemSpider

PubChem

Tableau 55 : Propriétés physiques et chimiques du 3-méthyl-1-butyn-1-ol

11.2.2 Dégradation

11.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : Chempider

Hydrolyse catalysée par un acide : Les constantes de vitesse ne peuvent pas être estimées pour cette structure.

Oxydation atmosphérique :

- Réaction des radicaux hydroxyles :

Constante de vitesse globale de l'OH = $29,41 \cdot 10^{-12}$ cm³/molécule-sec

Demi-vie = 0,364 jours (journée de 12 heures ; $1,5E6$ OH/cm³)

Demi-vie = 4,364 heures

- Réaction à l'ozone :

Constante générale du taux d'ozone = $0,003 \cdot 10^{-17}$ cm³/molécule-sec

Demi-vie = 382.000 jours (à $7 \cdot 10^{11}$ mol/cm³)

11.2.2.2 Dégradation biotique

Source : Chempider

Probabilité de biodégradation : entre 0,57 et 0,95 (en fonction du modèle prédictif utilisé).

11.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : Chempider

D'après un modèle de répartition (Level III Fugacity Model), les compartiments prépondérants du 3-méthyl-1-butyn-1-ol sont l'eau et le sol :

	Quantité (%)	Temps de demi-vie (heures)
Air	1,35	8,72
Eau	46,8	360
Sol	51,7	720
Sédiment	0,0885	3 240

Tableau 56 : Répartition du 3-méthyl-1-butyn-1-ol dans les différents compartiments environnementaux

11.2.4 Toxicité

11.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Aucune donnée.

11.2.4.2 Bioaccumulation

Source : Chemspider

Estimations de la bioaccumulation à partir de Log Kow :BCF = 3,162.

D'après la classification canadienne des substances PBT (Persistantes, Bioaccumulables et Toxiques), le 3-méthyl-1-butyn-1-ol n'est pas considéré bioaccumulable (BCF < 5 000).

11.2.4.3 Données toxicologiques de référence

Le 3-méthyl-1-butyn-1-ol ne dispose d'aucune VTR et n'a fait l'objet d'aucune classification de la cancérogénicité.

11.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Aucune donnée concernant la présence du 3-méthyl-1-butyn-1-ol n'a été identifiée dans les documents consultés.

11.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

11.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

11.4.1.1 Echantillonnage

Aucune donnée relative à l'échantillonnage spécifique du 3-méthyl-1-butyn-1-ol n'a été identifiée dans les documents consultés.

11.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Eaux											
Labo 1			Labo 2			Labo 3			Labo 4		
LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix	LQ (µg/L)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	interne (HS-GC/MS)	285
LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix	LQ (mg/kg)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1-1	interne (HS-GC/MS)	285
Air											
LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix	LQ (µg/tube)	méthode	prix
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	interne (HS-GC/MS)	285

NC : non communiqué

- : analyse non réalisée par le laboratoire

Tableau 57 : Analyses des additifs du 3-méthyl-1-butyn-1-ol par 4 laboratoires commerciaux français

Composés analysés et LQ

Un seul laboratoire propose l'analyse du 3-méthyl-1-butyn-1-ol.

Méthodes utilisées

La méthode utilisée consiste à utiliser la HS-GC/MS⁴⁶ pour les 3 matrices (eau, sol et air).

Prix des analyses

Le prix est identique pour les 3 matrices.

11.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Aucune donnée relative au traitement du 3-méthyl-1-butyn-1-ol n'a été identifiée dans les documents consultés.

11.5 BIBLIOGRAPHIE

Chemspider. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.130512.html?rid=16c8ef7a-e0be-408d-9bb6-ed201773e0bd>

⁴⁶ Chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'espace de tête statique et spectrométrie de masse.

Annexe 12

Données détaillées sur l'isopropyl nitrate

12 Isopropyl nitrate

L'isopropyle nitrate ne dispose pas de fiche INERIS sur le portail des substances chimiques.

12.1 GÉNÉRALITÉS

12.1.1 Utilisation

Source : USEPA

L'isopropyl nitrate est un monopropulseur liquide incolore utilisé comme agent améliorant le cétane diesel. Il est extrêmement inflammable et brûle avec une flamme pratiquement invisible. Cela présente des risques uniques lors de sa manipulation. La flamme est nettement moins lumineuse que la flamme d'hydrogène ou de méthanol et n'est visible que grâce à l'air chaud turbulent qu'elle génère.

L'isopropyl nitrate était auparavant utilisé dans un système de démarrage rapide de moteurs à réaction pour les avions intercepteurs militaires (une exigence pour le brouillage rapide, car il permettait un démarrage simultané et quasi instantané des moteurs pour les bimoteurs) et était connu sous le nom d'AVPIN. Les gaz d'échappement d'un moteur monopropulseur AVPIN peuvent eux-mêmes être explosifs s'ils sont mélangés à de l'air supplémentaire.

Source : REACH

Cette substance est utilisée dans les domaines suivants : exploitation minière et travaux de construction, fabrication de produits chimiques, carburants.

12.1.2 Production

Source : REACH

Cette substance est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen à raison de 10 à 100 tonnes par an.

Une société européenne a déclaré la production ou l'importation de plus de 1 tonne par an d'isopropyle nitrate auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) :

Déclarant / Fournisseur en activité	Date d'enregistrement	Date de mise à jour
VIA 2000 LTD Vrania 68 1309 Sofia Bulgaria	2018	2018

Tableau 58 : Société européenne ayant déclaré la production ou l'importation de plus de 1 t/an d'isopropyl nitrate (Source : ECHA)

12.1.3 Réglementation

Aucune donnée réglementaire visant la protection des milieux récepteurs n'a été identifiée dans les documents consultés.

12.2 PROPRIÉTÉS

12.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Source : REACH

Cette substance est un liquide et une vapeur hautement inflammable.

Le Tableau 59 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques de l'isopropyl nitrate.

Poids moléculaire (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	Koc (L/kg)	Viscosité (cP)
105,09	non soluble dans l'eau	4,53	100,00	163,13	>1	>1	1,66 (modélisé)	35,04 (modélisé)	ND
	3 650								

PubChem

Chemspider

Tableau 59 : Propriétés physiques et chimiques de l'isopropyl nitrate

12.2.2 Dégradation

12.2.2.1 Dégradation abiotique

Source : REACH

La durée de vie moyenne de l'hydrolyse de l'isopropyl nitrate varie entre environ 1 jour à faible pH et plus de 8 mois dans des conditions neutres.

Source : Chemspider

Oxydation atmosphérique :

- Réaction des radicaux hydroxyles :

Constante de vitesse globale de l'OH = $0,49 \cdot 10^{-12}$ cm³/molécule-sec

Demi-vie = 21,7 jours (journée de 12 heures ; $1,5E6$ OH/cm³)

12.2.2.2 Dégradation biotique

Source : REACH

Pas facilement biodégradable, sur la base d'une modélisation.

Source : Chemspider

Probabilité de biodégradation : entre 0,35 et 0,82 (en fonction du modèle prédictif utilisé).

12.2.3 Répartition dans les différents compartiments environnementaux

Source : Chemspider

D'après un modèle de répartition (Level III Fugacity Model), les compartiments prépondérants de l'isopropyl nitrate sont l'eau et le sol :

	Quantité (%)	Temps de demi-vie (heures)
Air	39,9	524
Eau	40,3	360
Sol	19,8	720
Sédiment	0,105	3 240

Tableau 60 : Répartition du 3-méthyl-1-butyn-1-ol dans les différents compartiments environnementaux

12.2.4 Toxicité

12.2.4.1 Voies d'exposition et effets

Source : REACH

Les données disponibles sont insuffisantes (informations complémentaires nécessaires) concernant les risques, aigus et chroniques, par inhalation et par ingestion.

L'isopropyl nitrate provoque une grave irritation des yeux, de la peau et peut provoquer une irritation des voies respiratoires.

12.2.4.2 Bioaccumulation

Estimations de la bioaccumulation à partir de Log Kow : BCF = 3,82.

D'après la classification canadienne des substances PBT (Persistantes, Bioaccumulables et Toxiques), l'isopropyl nitrate n'est pas considéré bioaccumulable (BCF < 5 000).

12.2.4.3 Données toxicologiques de référence

L'isopropyle nitrate ne dispose d'aucune VTR et n'a fait l'objet d'aucune classification de la cancérogénicité.

Source : REACH

Les rejets de cette substance dans l'environnement sont susceptibles de provenir d'une utilisation dans des systèmes fermés avec un rejet minimal (par exemple, les liquides hydrauliques dans la suspension automobile, les lubrifiants dans l'huile moteur et les liquides de frein).

Source : U.S. Department of Transportation, 2016

Le ruissellement des eaux de lutte contre l'incendie ou de dilution peut causer une pollution.

12.3 OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Aucun élément relatif à la présence de l'isopropyle nitrate dans l'environnement n'a été identifié dans les documents consultés.

12.4 OUTILS TECHNIQUES POUR GÉRER LES ENJEUX LIÉS À CES SUBSTANCES

12.4.1 Diagnostics : Echantillonnage et Analyses

12.4.1.1 Echantillonnage

Aucun élément sur la prise en compte de l'isopropyle nitrate lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés.

12.4.1.2 Analyse

Une enquête a été menée auprès de quatre laboratoires commerciaux français afin d'apprécier les capacités de laboratoire d'analyses des additifs du TCA en France. Les éléments suivants ont été demandés aux laboratoires consultés : leur capacité d'analyser dans les sols, l'air et les eaux pour les 11 composés sélectionnés dans la présente étude ; les limites de quantification (LQ) atteintes, les méthodes employées et le coût des analyses.

Aucun des laboratoires consultés ne propose l'analyse de l'isopropyle nitrate.

12.4.2 Gestion : Remédiation et surveillance

Aucun élément sur le traitement de l'isopropyle nitrate lors de l'échantillonnage n'a été identifié dans les documents consultés.

12.5 AUTRES ÉLÉMENTS

Source : REACH

Les données disponibles sont insuffisantes (informations complémentaires nécessaires) concernant les risques, aigus et chroniques, par inhalation et par ingestion.

12.6 BIBLIOGRAPHIE

Chemspider. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14818.html?rid=afb1e658-3a47-49d7-8d8d-a02807cf310d>

REACH. <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>

U.S. Department of Transportation, Transport Canada, and Secretariat of Communications and Transport of Mexico, with collaboration from Argentina's Centro de Información Química para Emergencias. 2016. Emergency Response Guidebook.

USEPA. <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=1712-64-7>



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 - 45060 Orléans Cedex 2 - France - Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr