

## Note complémentaire à la mise en place de la circulaire du 5 janvier 2009 à l'attention des inspecteurs et des exploitants

### Composés du butylétain

Les composés du butylétain regroupent le tributylétain cation, le dibutylétain cation et le monobutylétain cation. La dangerosité de ces composés est différente selon leur degré de substitution.

- Le plus connu et le plus toxique pour le milieu aquatique est de loin le tributylétain cation (TBT). Il est classé **substance dangereuse prioritaire (DCE)**. Sa norme de qualité est de 0.0002 µg/L.
- Le dibutylétain cation, quant à lui est classé, comme **substance pertinente**. Il n'existe pas de NQ pour le dibutylétain cation. Elle a été définie uniquement pour 2 composés « oxyde de dibutylétain » et « dichlorure de dibutylétain ». Il n'est pas possible de doser ces différentes formes de dibutylétain car lors de la mise en solution aqueuse, ces formes se dissocient et on obtient la forme cationique. L'analyse du dibutyl étain ne renseigne que sur cette forme cationique. Dans ce cas, donc, nous proposons de retenir pour le dibutylétain cation la NQE la plus protectrice, soit la NQE du dichlorure de dibutylétain NQE = 0.17µg/L.
- Le monobutylétain cation, quant à lui ne fait pas partie de la DCE, ni de la directive de 76, ni des substances pertinentes à surveiller en France. Aucune NQ n'existe. Il est intégré dans la liste des substances à surveiller car le tributylétain cation est un composé qui se dégrade rapidement au cours du temps (selon les conditions de conservation entre le prélèvement et l'analyse) en dibutylétain cation et en monobutylétain cation. La recherche systématique du monobutylétain dans les rejets des secteurs concernés permet de tracer une éventuelle présence de tributylétain cation.

Le tributylétain cation, le dibutylétain cation et le monobutylétain cation seront à rechercher obligatoirement lors de la poursuite de la surveillance des substances dangereuses dans les installations classées.

*NB : Le coût analytique est identique pour un ou pour l'ensemble des composés du butylétain (méthode d'analyse permettant d'analyser en une seule analyse l'ensemble des composés du butylétain).*

### Endosulfan

**L'endosulfan est classé comme substance dangereuse prioritaire (DCE)**. C'est une substance active de produit phytosanitaire, qui présente un effet insecticide. Elle appartient à la famille chimique des organochlorés.

L'endosulfan est composé des stéréo-isomères alpha et bêta, dans les proportions a/b = 70/30. Il faut donc rechercher les isomères alpha endosulfan et bêta endosulfan dans les rejets et comparer la somme des concentrations des isomères (alpha et bêta) à la NQE : 0.005 µg/L.

## Chloroalcanes C10-C13

**Les chloroalcanes C10-C13 sont une substance dangereuse prioritaire selon la DCE.** Ils sont plus couramment appelés paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC). Ils peuvent être contenus dans de nombreux produits industriels différents. Il s'agit le plus souvent de mélanges de molécules de différentes longueurs de chaîne carbonée et de différents taux de chloration. Ils sont essentiellement utilisés comme additifs lors de l'usinage du métal, plastifiants et retardateurs de flamme dans des peintures et revêtements et retardateurs de flamme dans des caoutchoucs.

**En l'absence actuelle de méthode officielle sur les chloroalcanes,** dans le cadre de la circulaire « Poursuite de la surveillance des substances dangereuses dans les installations classées », les **résultats sur cette substance devront être considérés de façon qualitative (présence ou non) et non de façon quantitative.**

Il serait peut être plus judicieux de conserver ce paramètre sans le prendre en considération dans les analyses tant que les travaux du comité de normalisation CEN ne sont pas aboutis. En effet, le CEN vient d'être mandaté (Mandat M/424) pour développer une méthode pour les chloroalcanes.

## Diphényléthers polybromés (PBDE)

Les PBDE sont une catégorie de substances chimiques (qui comprend les congénères tétra-, le penta-, l'hexa-, l'hepta-, l'octa-, le nona- et le décaBDE). Ils sont utilisés comme retardateurs de flamme, et leur présence dans l'environnement est essentiellement d'origine anthropique. Ils sont généralement synthétisés sous la forme de mélanges. Trois PBDE sont commercialisés le plus fréquemment :

- le pentabromodiphényléther (constitué principalement de congénères à 5 atomes de brome et de congénères en moindre quantité à 4 et 6 atomes de brome),
- l'octabromodiphényléther (constitué de congénères à 7 et 8 atomes de brome)
- le décabromodiphényléther (constitué de congénères à 9 et 10 atomes de brome).

Ces composés sont utilisés comme produits ignifuges dans une grande variété de produits de consommation. Ils sont également tous lipophiles avec une faible solubilité dans l'eau et une forte adsorption sur les particules. De ce fait, les diphényléthers polybromés sont à rechercher obligatoirement sur les **matières solides**. Une méthode vient d'être développée par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) en 2006. Il s'agit de la norme ISO 22032 « *Dosage d'une sélection d'éthers diphényliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration – Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse* ». Elle permet de quantifier 7 congénères correspondants aux PBDE les plus fréquemment retrouvés dans l'environnement (liste ci-dessous).

Nom	Congénère	Abréviation
<b>TetraBDE</b> (4 atomes de brome)	2,2',4,4'-tétabromodiphényléther	BDE-47
<b>PentaBDE</b> (5 atomes de brome)	2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther	BDE-99
	2,2',4,4',6-pentabromodiphényléther	BDE-100
<b>HexaBDE</b> (6 atomes de brome)	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphényléther	BDE-154
	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphényléther	BDE-153
<b>HeptaBDE</b> (7 atomes de brome)	2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphényléther	BDE-183
<b>DécaBDE</b> (10 atomes de brome)	Décabromodiphényléther	BDE-209

Le pentabromodiphényléther est une **substance dangereuse prioritaire selon la DCE**.

Les octabromodiphényléthers et décabromodiphényléthers font partie de la famille des PBDE. Toutefois, aucune NQE n'est disponible pour ces deux familles. La NQE de la directive fille n'a été établie que pour les congénères suivants : BDE-28 (TriBDE), BDE-47, (TetraBDE), BDE-99 (PentaBDE), BDE-100 (PentaBDE), BDE-153 (HexaBDE) et BDE-154 (HexaBDE). Nous constatons que le BDE-28 (TriBDE) ne fait pas partie des congénères pouvant être analysés par l'ISO 22032.

Pour cette raison, nous préconisons de surveiller l'ensemble des diphényléthers polybromés analysables par ISO 22032 et uniquement sur la **matrice particulière** à partir d'une teneur en **MES  $\geq 50$  mg/l**.

*NB : Le coût analytique est identique pour un ou pour l'ensemble des PBDE (méthode d'analyse permettant d'analyser en une seule analyse l'ensemble des congénères ci-dessus).*

*Nota : Il y a incohérence sur le texte de la directive fille sur les PBDE. A vérifier auprès des instances européennes.*

### **Alkylphénols**

Les alkylphénols, sont fabriqués en grandes quantités, et servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc....Il s'agit d'un mélange où le groupement « alkyl », ramifié ou non, peut se situer en position 2, 3 ou 4 sur le noyau (figure 1).

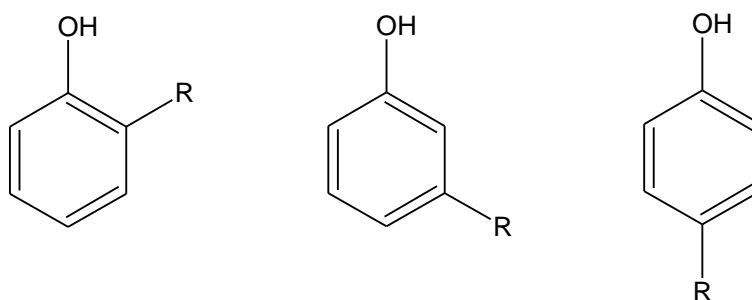


Figure 1 : Formule générale des Nonylphénols

Une méthode d'analyse NF EN ISO 18857-1 « *Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés Partie 1 : Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse* » est parue en 2006.

Bien que les alkylphénols soient seuls visés par la directive 2000/60/CE, nous souhaitons apporter les commentaires suivants :

1. Les alkylphénols en eux-mêmes ne sont pas des tensio-actifs. Ils n'ont que peu d'applications directes majeures en formulation industrielle ou détergente. En revanche, la plus grande partie des alkylphénols est utilisée pour produire des éthoxylates, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Sous le terme générique d'éthoxylate, on range une famille de substances de formule générale  $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$  ou  $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$ .
2. Les éthoxylates d'alkylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en alkylphénols. Pour cette raison, le bureau européen des substances chimiques a évalué conjointement les risques pour les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols<sup>1</sup>. Les éthoxylates d'alkylphénols, bien que n'étant pas visés par la Directive 2000/60/CE, constituent à terme une source indirecte d'alkylphénols dans l'environnement. D'une façon générale, il y a peu de données disponibles sur l'efficacité des techniques de traitement d'effluents domestiques et industriels sur les alkylphénols. Une synthèse bibliographique

<sup>1</sup> JRC. 2002. European Union Risk Assessment Report, 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol

réalisée par l'agence danoise de l'environnement en 2002 (Danish EPA, 2002<sup>2</sup>) fournit néanmoins les éléments suivants pour le traitement des eaux usées domestiques :

- Le rendement d'élimination des composés des nonylphénols sur des stations d'épuration, pour des valeurs en entrée de l'ordre du mg/l, se situe entre 20 et 80 %, en fonction du type de traitement. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les filières les plus complètes et semblent dépendre également, mais dans une moindre mesure, de la température.
- Des rendements supérieurs à 90 % peuvent être obtenus mais ils rendent nécessaire le recours à des techniques extrêmement coûteuses, comme la filtration sur charbons actifs en poudre, les membranes, etc. Ils ne paraissent pouvoir se justifier éventuellement que dans des cas de réutilisation d'eaux usées, dans lesquels l'objectif est moins de réduire les rejets dans le milieu naturel que de préserver la contamination de la chaîne alimentaire, ou encore pour préserver des milieux aquatiques très vulnérables (lacs par exemple).
- L'élimination des nonylphénols des eaux usées se traduit vraisemblablement par son transfert dans les boues (étayé par les travaux d'Environnement Canada, 2001<sup>3</sup>), pour lesquelles on dispose de peu d'informations .

Il nous semble donc judicieux de procéder à la recherche dans les rejets aqueux des installations classées à la fois des alkylphénols et de l'indication de la présence des éthoxylates. Celle-ci peut être mise en évidence de manière indicative par la recherche des deux premiers homologues d'éthoxylates respectivement :

- $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)OH$ , noté NP1OE;
- $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_2OH$ , noté NP2OE;
- $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)OH$ , noté OP1OE;
- $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_2OH$ , noté OP2OE.

Cette recherche peut être effectuée sans surcoût conjointement à celle du nonylphénol par l'utilisation de la norme ISO 18857-2<sup>4</sup>.

3. La norme ISO 18857-2 venant d'être publiée, il est probable qu'il n'y ait aucun laboratoire accrédité pour la détermination des éthoxylates de d'alkylphénols dans les eaux de rejets. C'est pourquoi, plutôt que de sursoir à la recherche des sources indirectes d'alkylphénols dans l'environnement, il pourrait être acceptable d'en confier la réalisation, à titre transitoire, à des laboratoires accrédités sur le seul paramètre « nonylphénols » ou encore « alkylphénols ».

---

<sup>2</sup> Synthèse bibliographique (Danish EPA, 2002)

<sup>3</sup> Environnement Canada et Santé Canada. 2001. Rapport d'évaluation des nonylphénols et de leurs éthoxylates.

<sup>4</sup> ISO 18857-2 : Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés --Partie 2: Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et de bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation.