



**HAL**  
open science

**“ Potentiel d’émission d’alkylphénols et de bisphénolA  
par lessivage des matériaux de construction et  
consommables automobiles ”, ANR INOGEV :  
Innovations pour une Gestion durable de l’Eau en Ville,  
Tâche 3, Rapport final de sous-tâche**

Katerine Lamprea-Bretaudeau, Marie-Christine Gromaire

► **To cite this version:**

Katerine Lamprea-Bretaudeau, Marie-Christine Gromaire. “ Potentiel d’émission d’alkylphénols et de bisphénolA par lessivage des matériaux de construction et consommables automobiles ”, ANR INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l’Eau en Ville, Tâche 3, Rapport final de sous-tâche. [Rapport de recherche] Ecole des Ponts ParisTech. 2014. hal-01712939

**HAL Id: hal-01712939**

**<https://enpc.hal.science/hal-01712939>**

Submitted on 19 Feb 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Projet ANR-09-VILL-0001-01

# **INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville**

Programme Villes Durables 2009

## **Tâche 3**

### **Rapport final de sous-tâche :**

**« Potentiel d'émission d'alkylphénols et de bisphénoIA par lessivage des matériaux de construction et consommables automobiles »**

Rédacteurs de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Mme. Katerine Lamprea-Bretaudeau Mme Marie-Christine Gromaire
Téléphone	01 64 15 37 60
Adresse électronique	<a href="mailto:gromaire@leesu.enpc.fr">gromaire@leesu.enpc.fr</a>
Date de rédaction	Janvier 2014

# SOMMAIRE

<b>A</b>	<b>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>3</b>
A.1	MICROPOLLUANTS ETUDIES	3
A.1.1	Alkylphénols et alkylphénols éthoxyles	3
A.1.2	polybromodiphényléthers	13
A.1.3	Bisphénol-A	28
A.2	OCCURRENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT	40
A.2.1	Etudes conduites dans les eaux pluviales et eaux de ruissellement	40
A.2.2	Conclusion	44
<b>B</b>	<b>ETUDE EXPERIMENTALE – POTENTIEL D’EMISSION DES ALKYLPHENOLS ET DU BISPHENOL-A PAR LES MATERIAUX ET PRODUITS ISSUS DE LA CONSTRUCTION ET DU SECTEUR AUTOMOBILE</b>	<b>45</b>
B.1	SELECTION ET DESCRIPTION DES PRODUITS	45
B.1.1	Matériaux de couverture et d’évacuation des eaux pluviales	47
B.1.2	Matériaux pour végétalisation de toiture	47
B.1.3	Matériaux de construction	48
B.1.4	Matériaux et consommables automobiles	49
B.2	METHODES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	50
B.2.1	Précautions de manipulation et solvants	50
B.2.2	Préconditionnement des échantillons	50
B.2.3	Essais de lixiviation dans du méthanol en conditions statiques	51
B.2.4	Essais de lixiviation dans l’eau en conditions statiques	52
B.2.5	Essais de simulation de pluie	55
B.2.6	Essais complémentaires	58
B.2.7	Analyse des échantillons par LC/MS/MS	59
B.3	RESULTATS ET INTERPRETATION	61
B.3.1	Résultats de Lixiviation au méthanol en conditions statiques	61
B.3.2	Resultats de Lixiviation a l’eau en conditions statiques	70
B.3.3	Simulation de pluie	80
B.3.4	Evaluation des teneurs en AP et BPA dans les fluides d’automobile et les substrats des toitures végétalisées.	85
<b>C</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>	<b>88</b>
<b>D</b>	<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>90</b>
<b>E</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>97</b>

## A SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### A.1 MICROPOLLUANTS ETUDIÉS

#### A.1.1 ALKYLPHÉNOLS ET ALKYLPHÉNOLS ÉTHOXYLES

##### A.1.1.1 Généralités

Les alkylphénols (AP) sont des composés organiques de synthèses obtenus par l'alkylation de phénols. Les principaux AP produits ou retrouvés dans l'environnement sont les nonyl-phénols. L'octyl-phénol et le dodécylphénol le sont à un degré moindre (INERIS 2005a).

Le terme nonylphénol (NP) recouvre un grand nombre d'isomères de formule  $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$  ramifiés ou non, et substitués en différentes positions. Une grande partie des NP est utilisée pour la fabrication des nonylphénols éthoxylés (NPEO). Le 4-nonylphénol représente (mélange de NP para-substitués sur le phénol, désigné par 4-NP) 80 % de nonylphénols (NP) dans les mélanges techniques commerciaux. D'autres isomères tels que le 2-nonylphénol et le 2-4,dinonylphénol sont présents à l'état d'impureté. Le 4-tert-octylphénol est le seul octylphénol (OP) intervenant dans l'usage industriel (INERIS 2005a).

Les NPEO appartiennent à la famille des alkylphénols éthoxylés (APEO). Les APEO sont des tensioactifs non ioniques aux nombreuses applications industrielles. Ce sont des molécules amphiphiles, avec une tête polaire hydrophile non chargée de type éther de polyglycol  $(CH_2-CH_2-O)_n$  et une queue carbonée hydrophobe (le groupe benzénique et la chaîne alkyle). La plus part des APEO sont des NPEO et, dans une moindre mesure des octylphénols polyéthoxylés (OPEO). La Figure 1 présente les formules topologiques des alkylphénols éthoxylés (APEO), alkylphénols (AP), 4-nonylphénol (4-NP) et 4-tert-octylphénol (OP).

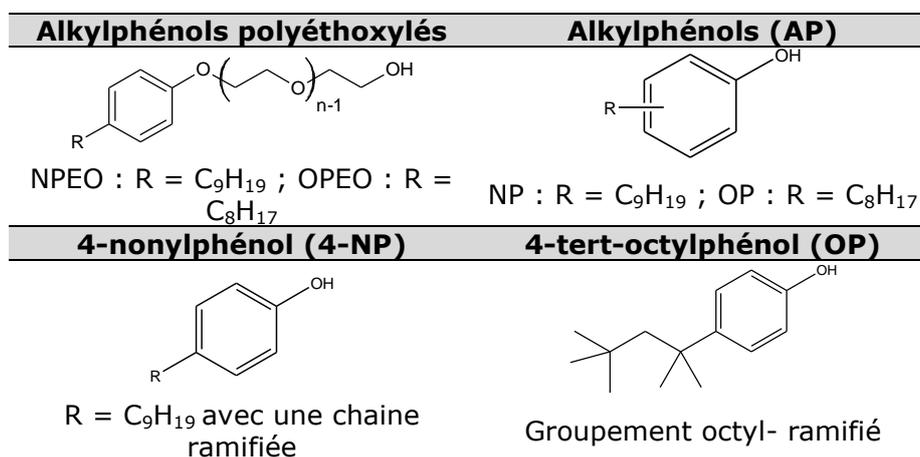


Figure 1. Formule topologique des alkylphénols éthoxylés (APEO), Alkylphénols (AP), 4-nonylphénol (4-NP) et 4-tert-octylphénol (OP)

##### A.1.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les AP et APEO sont des molécules qui présentent à la fois un caractère hydrophile du fait de la présence de la fonction alcool et un caractère hydrophobe avec des Log Kow et Log Koc compris entre 3,90 - 4,48 et 4,65 - 5,46 respectivement (Tableau 1) (Ferguson *et al.* 2001, Ying *et al.* 2002). Ces caractéristiques favorisent l'accumulation des AP et APEO dans les boues et sédiments.

La solubilité dans l'eau des AP et APEO diminue selon la longueur de la chaîne alkyle et augmente en fonction du nombre des groupes polaires ou unités éthoxylées. Ainsi, les OPEO sont plus solubles que les NPEO et les APEO à longue chaîne éthoxyles sont plus solubles que ceux à courte chaîne éthoxyles. Le NP et l'OP font l'exception puisqu'ils présentent une solubilité bien plus forte que celle des alkylphénols monoéthoxyles correspondants. Ce phénomène est expliqué par le caractère faiblement acide du groupe phénol des AP comparé à la fonction alcool des APEO (Ahel et al., 1993 cité (Gilbert-Pawlik 2011)).

En ce qui concerne la volatilisation, les données de pression de vapeur sont très rares pour les AP et APEO. Dans le cas de NP, la constante de Henry a été estimée à 11,02 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> ce qui indique une volatilisation modérée (ECB 2002b). L'OP est très peu volatile, sa constante de Henry mesurée à 25°C est de 0,52 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (EA 2005).

**Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de certaines AP et APEO.**

Composé	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans		Log Kow <sup>(a)</sup>	Log Koc <sup>(b)</sup>	Hc (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
			l'eau (mg.L <sup>-1</sup> à 20°C) <sup>(a)</sup>				
NP	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	5,43		4,48	5,39	11,02 <sup>(c)</sup>
NP1EO	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	264	3,02		4,17	5,46	
NP2EO	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	308	3,38		4,21	5,18	
NP3EO	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	352	5,88		4,20	4,87	
NP4EO	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	396	7,65		4,30		
OP	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206	12,6		4,12	5,18	0,52 (25°C) <sup>(d)</sup>
OP1EO	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	250	8,0		4,10		
OP2EO	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	294	13,2		4,00		
OP3EO	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	338	18,4		3,90		
OP4EO	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	384	24,5		3,90		

<sup>(a)</sup> Ying et al. 2002<sup>(b)</sup> Ferguson et al., 2001. <sup>(c)</sup> ECB 2002b. <sup>(d)</sup> EA 2005.

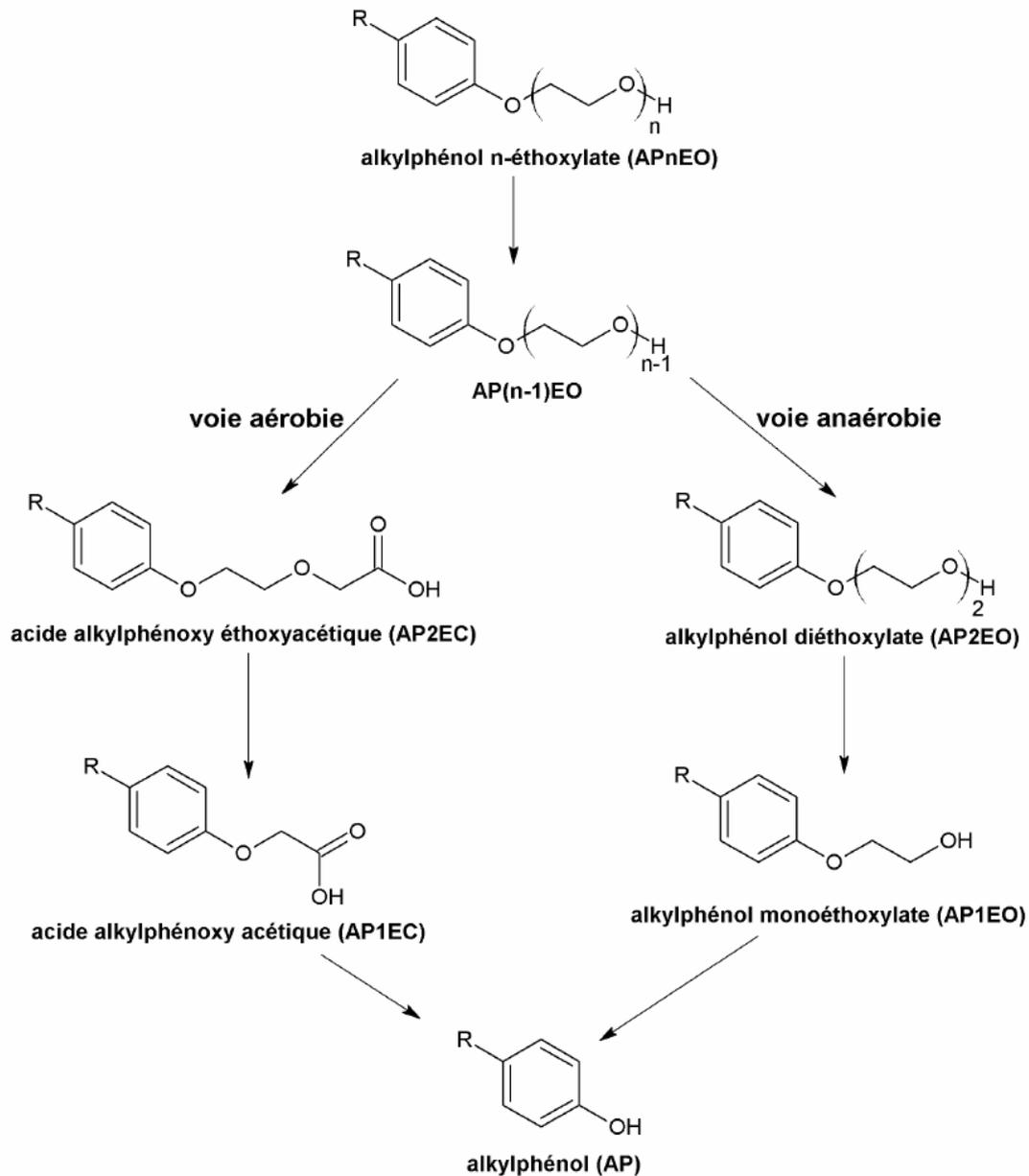
### A.1.1.3 Dégradation

Les APEO subissent un processus de biodégradation complexe dont le mécanisme de dégradation n'est pas totalement élucidé. En conditions aérobies, il semblera que la dégradation s'effectue par le raccourcissement des chaînes éthoxyles (jusqu'à 1 ou 2 chaînes) lesquelles sont rapidement oxydées conduisant à la formation d'acide alkylphénoxy éthoxyacétique et d'acide alkylphénoxy acétique (Ying et al. 2002). En conditions d'anaérobie une dé-éthoxylation complète peut avoir lieu conduisant à la formation des AP (Figure 2).

Dans le cas du NPEO, la biodegradation anaérobie forme des NP et des éthoxylates de degré inférieur (monoéthoxylat NP1EO et diéthoxylat NP2EO). En condition aérobie, les NPEO sont biotransformés en acide nonylphénoxy acétique (NP1EC) ou acide nonylphénoxy-éthoxyacétique (NP2EC) et en nonylphénol (NP). La biodégradation des octylphénols éthoxylés (OPEO) semble présenter un comportement similaire à celle des NPEO (Koh et al., 2008; Loyo-Rosales et al., 2007 cité (Gilbert-Pawlik 2011)).

La dégradation de NP et d'OP dans l'atmosphère s'effectue par réaction avec les radicaux hydroxyles. Le temps de demi-vie de photo-oxydation est estimé à 0,3 jours pour le NP et 0,25 jours pour l'OP. Dans l'eau, la dégradation abiotique (hydrolyse et photolyse) du NP et OP est négligeable (ECB 2002b, EA 2005). La période de demie vie de biodégradation du NP jusqu'à minéralisation complète (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) est estimée à 150 jours dans l'eau de surface et à 300 jours dans le sol. Pour l'OP, le temps de demi-vie de

biodégradation varie entre 7 et 50 jours (transformation en produits de dégradation intermédiaires) (Lachambre & Fisson 2007). Aucune donnée n'a été reportée sur la biodégradation dans le sol.



**Figure 2. Voies de dégradation biologique des alkylphénols polyéthoxylés. R : alkyl. (Maguire 1999)**

#### A.1.1.4 Toxicologie

Le potentiel toxicologique des AP en tant que perturbateurs endocriniens (PE) chez l'animal et chez l'Homme a été démontré par plusieurs études (Jobling et al. 1996; Harreus et al., 2002; Park and Choi (2007); Soares et al. (2008)). Les perturbateurs endocriniens sont des substances exogènes altérant le système endocrinien et induisant des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou populations. Également, ils peuvent présenter des propriétés antiandrogènes, c'est-à-dire qu'ils agissent sur les fonctions des androgènes (hormones indispensables pour le développement des mâles et de leur système de reproduction) (Synthèse bibliographique Gilbert- Pawlik, 2011).

Les PE interfèrent avec le système endocrinien par effet mimétique, de blocage et d'interférence. L'effet mimétique comme son nom l'indique est une imitation de l'action des hormones endogènes, telles que l'œstrogène ou la testostérone. L'effet de blocage génère un blocage des récepteurs hormonaux, empêchant l'action des hormones endogènes. Enfin, l'effet d'interférence modifie la synthèse, du transport, du métabolisme et de l'excrétion des hormones, altérant en conséquence la concentration des hormones naturelles (Sonnenschein et al., 1998 cité Gilbert- Pawlik, 2011).

La toxicité des AP et APEO varie selon la structure des composés. Ainsi, tous les isomères du NP ne sont pas œstrogènes. Le pouvoir œstrogène des AP est actif si la molécule présente une chaîne alkyle de plus de 3 carbones en position para (Soares et al., 2008; Sonnenschein et al., 1998). De plus, les APEO sont beaucoup moins toxiques que leurs métabolites (NP et OP) dans les organismes aquatiques (la toxicité diminue avec le nombre d'unités éthoxylées) (Ying, 2006). Peu d'informations sont disponibles sur la toxicité des OP et dérivés, cependant, il a été démontré une toxicité sur l'activité œstrogénique quarante fois plus importante pour les OP par rapport aux NP et aux NP1EO (Servos, 1999) (Synthèse bibliographique Gilbert- Pawlik, 2011).

Bien que le pouvoir œstrogène des AP et APEO sont environ 10<sup>4</sup> à 10<sup>6</sup> fois moins important que celui de la 17 β-oestradiol (White et al., 1994), les effets nocifs provoqués à faibles concentrations sont importants. Atienzar et al., (2002) décrit les effets directs du NP sur la structure et les fonctions de l'ADN dans la larve de bernacle. La féminisation de certaines populations de poissons a été largement observée. Jobling et al. (1996) montrent ce phénomène pour les truites arc-en-ciel. Suter (2002) l'a observé pour des populations aquatiques sauvages de diverses eaux douces contaminées et situées à proximité des installations de traitement des eaux usées. D'autres travaux ont soulevé des préoccupations pour la santé humaine. Par exemple, Park and Choi (2007) montrent une détérioration de l'expression génique de cellules humaines, Soares et al. (2008) rapportent des modifications dans le développement et le fonctionnement des cellules. Harreus et al., (2002) citent une détérioration de l'ADN dans les lymphocytes humains (Synthèse bibliographique Gilbert- Pawlik, 2011).

Le Tableau 2 et Tableau 3 présentent quelques valeurs d'écotoxicité du NP et OP en eau douce et en eau marine pour les micro-algues, poissons et invertébrés. Les valeurs de CL50 correspondent à la concentration d'une substance dans l'air ou dans l'eau qui provoque la mort de 50% des organismes expérimentaux. Les valeurs d'EC50 font référence à la concentration effective d'une substance dans l'air ou dans l'eau qui produit des effets toxiques sur 50 % des organismes expérimentaux. La NOEC est la concentration la plus élevée sans effet décelable.

**Tableau 2.** Valeurs de toxicité aiguë et chronique du NP pour les micro-algues, poissons et invertébrés. (ECB 2002b)

		Spece	Toxicité aiguë	Toxicité chronique
<b>Eau douce</b>	Microalgues	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE <sub>50</sub> (96h) = 410 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
	Invertébrés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE <sub>50</sub> (96h) = 69 µg.L <sup>-1</sup>	NOEC (7j)= 88,7 µg.L <sup>-1</sup>
	Poissons	<i>Fathead minnow</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 128 µg.l <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
		<i>Pimephales promelas</i>	Aucune donnée validée	NOEC (33j)= 7,4 µg.L <sup>-1</sup>
<b>Eau marine</b>	Microalgues	<i>Skeletonema costatum</i>	CE <sub>50</sub> (96h) = 27 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
	Invertébrés	<i>Mysidopsis bahia</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 43 µg.L <sup>-1</sup>	NOEC (28j)=3,9 µg.L <sup>-1</sup>
	Poissons	<i>Cyprinodon variegatus</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 310 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée

**Tableau 3.** Valeurs de toxicité aiguë et chronique du OP pour les micro-algues, poissons et invertébrés. (Tissier *et al.* 2005).

		Spece	Toxicité aiguë	Toxicité chronique
<b>Eau douce</b>	Microalgues	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	CE <sub>50</sub> (72h)=1100 µg.L <sup>-1</sup>	CE <sub>10</sub> (72h)= 300 µg.L
		<i>Gammarus pulex</i>	CE <sub>50</sub> (96h) = 13 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
	Invertébrés	<i>Daphnia magna</i>	Aucune donnée validée	NOEC (21j)= 62 µg.L <sup>-1</sup>
	Poissons	<i>Pimphales promelas</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 250 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
<i>Salmo gairdneri</i>		Aucune donnée validée	NOEC (60j)= 6,1 µg.L <sup>-1</sup>	
<b>Eau marine</b>	Microalgues	<i>Bellerochea polymorpha</i>	CE <sub>50</sub> (48h)=90 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
	Invertébrés	<i>Americamysis bahia</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 47,9-113,1 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée
	Poissons	<i>Fundulus heteroclitus</i>	CL <sub>50</sub> (96h) = 280-380 µg.L <sup>-1</sup>	Aucune donnée validée

### A.1.1.5 Production et utilisation

#### **Production**

Les processus de production de NP et OP sont analogues. Dans le cas du NP la production est effectuée à partir de la réaction entre le phénol et un mélange d'isomères du nonène, en présence d'un acide catalytique (ECB 2002b). L'OP est issu de l'alkylation d'un phénol et du diisobutylène suivi d'une distillation sous vide (EA 2005). Dans le monde, approximativement 500,000 tonnes de NPEO sont produites par an, dont 60% finissent dans les milieux aquatiques (Renner, 1997 cité Ying et al. 2002). En 1997, 73 500 tonnes de NP ont été produites dans l'Union Européen. En ce qui concerne les OP et les OPEO, la production en Europe a été estimées à 23 000 tonnes en 2001 (INERIS 2006).

#### **Utilisation et consommation**

Le NP est principalement utilisé pour la production des NPEO et dans l'industrie des plastiques en tant que monomère dans la fabrication de résines formophénoliques, catalyseur dans le durcissement des résines époxy et comme intermédiaire dans la production du trinonylphénol phosphite (TNPP) lequel est employé comme :

- antioxydant secondaire dans les formulations de polymères,
- additif des plastiques utilisés pour l'emballage alimentaire (Exe. films en PVC et polyéthylène),
- stabilisateur pour caoutchoucs naturels et synthétiques (SBR, EPDM) (Thale *et al.* 2004)), polymères vinyliques, polyolefins, polystyrene, polycarbonate, ABS.

En outre, le nonylphenol est employé pour la fabrication des oximes phénoliques (réactif pour la purification du minerai de cuivre) et comme stabilisant pour certaines matières plastiques (ECB 2002b).

Dans l'Union Européen, 78 500 tonnes de NP ont été utilisées en 1997 (avec 3 500 tonnes exportées et 8 500 importées) dont 60 % employés pour la production de NPEO, 37 % utilisées par l'industrie des plastiques et 3% destinés pour la production de oximes phénoliques. Le montant total de nonylphénol utilisé dans l'industrie des polymères (29 000 tonnes) est repartis entre les différentes applications comme suit : 22 500 tonnes pour la fabrication des résines phénoliques, 4000 tonnes employées pour la production de TNPP , 1 500 tonnes utilisées dans la production de résine époxy et 1 000 tonnes employées comme stabilisateurs d'autres types des matières plastiques (ECB 2002b).

L'utilisation des NPEO est très large du fait de ces propriétés dispersantes, émulsifiantes et mouillantes. Ces substances sont généralement utilisées en combinaison avec d'autres produits au sein de formulations commerciales. Ils sont présents dans des produits détergents, dispersants, désinfectants, floculants pour le traitement des eaux usées, entre autres. Les différents secteurs industriels dont ces produits ont des applications sont cités ci-dessous (Hellgren et al. 1999, ECB 2002b, Ramachandran 1995, INERIS 2005a, Togero 2006, Mansson et al. 2008):

- Fabrication de matières plastiques en particulier pour celles polymérisés en émulsion (ABS, SBR, PVC, PTFE, PVA, PMMA<sup>1</sup>, polyacrylates pour peintures) : les NPEO sont employés comme additifs dispersants. Certains de ces polymères sont incorporés dans les peintures et ciments modifiés (Exe : SBR et PVA) (Ramachandran 1995, ECB 2002b) . Lors de la fabrication de pneumatiques, 80% du caoutchouc de synthèse utilisé est du caoutchouc styrène-butadiène (SBR) (Edeskar 2006).
- Synthèse de phosphates d'éther de nonylphénol et sulfates d'éther de nonylphénol. Ces derniers sont employés comme émulsifiants lors de la fabrication de styrène, de butadiène styrène, des esters de vinyle d'éthylène, de chlorure de vinyle. Également,

---

<sup>1</sup>ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène ; SBR : caoutchouc styrène-butadiène ; PVC : chlorure de polyvinyle ; PTFE : polytétrafluoroéthylène ; PVA : polyvinyle acétate ; PMMA : polyméthacrylate de méthyle

ils sont utilisés comme émulsifiant dans les produits agrochimiques, et comme additifs de certains types de béton. Les phosphates d'éther de nonylphénol sont normalement utilisés comme émulsifiants des produits agrochimiques, dans les processus de polymérisation et dans les produits de nettoyage.

- Production de produits phytosanitaires utilisés en tant qu'agents mouillants, dispersants, et comme émulsifiants.
- Production d'engrais : antimottants, anticollants. Utilisés pour la préparation de l'acide phosphorique.
- Production des produits antirouille et dégivrants aéronautiques
- Nettoyage industriel et de composants électroniques.
- Tanneries : additifs dans les produits utilisés lors du dégraissage et la teinture.
- Production de papier et de pâte à papier : pour le désencrage des papiers à recycler, des produits anti-mousse et des dispersants.
- Industrie textile : utilisés aux différents stades de l'élaboration d'un textile : décapage, teinture, finition
- Fabrication des additifs pour des fluides lubrifiants et pour des carburants.
- Dans le secteur du génie civil :
  - Adjuvant employé comme entraîneur d'air du béton. Les entraîneurs d'air sont principalement employés dans la fabrication du béton prêt à l'emploi, du béton devant résister aux cycles de gel et de dégel, des bétons extrudés, des bétons routiers, des bétons d'ouvrages d'art exposés aux cycles gel/dégel. L'utilisation de NPEO est supposée moindre par rapport aux principaux adjuvants utilisés comme entraîneurs d'air du béton.
  - Dans des émulsions de bitume, lesquelles interviennent surtout dans les applications de revêtements routiers tels que les enduits superficiels, les enrobés à froid et les coulis bitumineux (eurobitume). Les émulsifiants non-ioniques tels que le NPEO sont peu utilisés vis-à-vis les émulsions cationiques qui représentent 98% des tonnages annuels consommés (Witier *et al.* 1999).
  - Production des peintures, laques et vernis : les NPEO sont utilisés dans la préparation de résines ou liants des peintures et comme agents mouillants, émulsifiants et dispersants (notamment dans les peintures à l'eau).
  - Fabrication d'adhésifs, colles et revêtements spéciaux : les NPEO sont ajoutées aux esters acryliques utilisés lors de la fabrication de revêtements, les adhésifs et collage des fibres.

A titre indicatif, 4000 tonnes de NPEO ont été utilisées en 1997 dans l'Union Européenne pour la production de peintures, de laques et de vernis. De ce montant, 20% a été utilisé dans la production des peintures industrielles et 80% dans fabrication des émulsions pour décoration et d'autres applications (ECB 2002b).

En ce qui concerne les OP et les OPEO, l'utilisation en Europe est principalement comme intermédiaires lors de la fabrication des résines phéno-formaldéhyde (Bakelite). Cette application englobe 98% de la consommation de OP. Également, ils interviennent dans la fabrication de résines éthoxylates et des OPEO (2 % de la consommation) (OSPAR. 2003).

La plupart d'OP employé pour la production des résines phénoliques se trouve liée chimiquement à la matrice. Cependant, une faible proportion d'OP (3-4%) n'ayant pas réagi peut se retrouver dans les résines.

Les résines phénoliques sont utilisées principalement comme agents d'adhérence dans le caoutchouc des pneumatiques (SBR, EPDM, BR<sup>2</sup>). Elles sont ajoutées au caoutchouc en quantités allant jusqu'à 1,5% de la formulation, ce qui correspond à une concentration maximale d'OP dans les pneus de 0,3%. En 2001, le volume total d'OP utilisé dans cette

---

<sup>2</sup> SBR : caoutchouc styrène-butadiène, EPDM : Ethylène propylène diène monomère, BR : caoutchouc polybutadiène

application a été estimée à 18,5 mille tonnes, soit 78% de la consommation d'OP (EA, 2005). En 2005, selon le rapport DEFRA (2006) la consommation d'OP dans la formulation des pneumatiques a été de 24 mille tonnes (DEFRA 2006).

Les résines phénoliques sont également utilisées comme composants dans les vernis pour l'isolation électrique (dans des moteurs ou transformateurs), composants dans les encres d'impression permettant de remplacer les solvants aromatiques par des solvants aliphatiques et comme émulsifiant sur les plates-formes offshore. En moindre quantité, elles trouvent des applications dans l'industrie de la fonderie, dans les peintures pour l'industrie nautique et comme enduit pour papier.

Concernant les OPEO, les applications sont les suivants (OSPAR. 2003) :

- agents émulsifiant pour la synthèse de polymères (styrène-butadiène, acrylics, vinyl acrylics, polyvinyl acetate, ethylene vinyl acetates),
- émulsifiants pour la fabrication de textile, de cuir et de peintures à l'eau,
- agents dans la formulation de pesticides,
- fabrication des sulfates d'éther qui est à la fois utilisés dans la fabrication de peintures à l'eau et comme agents émulsifiants pour la formulation de pesticides.

La production non volontaire d'OP s'effectue lors de la synthèse de NP commercial. En effet, lors de la fabrication du nonylphénol des proportions de l'ordre du 3 à 5% d'octène sont présents (OSPAR. 2003). Ainsi, un pourcentage équivalent d'OP est formé en même temps que le NP. La quantité d'OP produit accidentellement reste moindre vis-à-vis de quantités fabriquées pour les utilisations intentionnelles (INERIS 2006).

#### *A.1.1.6 Règlements*

L'octylphénol et nonylphénol sont inscrites sur la liste des 33 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE de l'Union Européenne (CE 2000). Actuellement, le NP est classé comme substance dangereuse prioritaire et l'OP doit faire l'objet d'une révision afin de déterminer son inscription sur cette liste (Decision N° 2455/2001/EC (CE 2001)). Dans ce cadre, les rejets, émissions et pertes de ces substances doivent être progressivement supprimés d'ici 2015.

Le NPEO et le NP entrent dans le champ d'application du règlement sur l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH) (CE 2006) par transposition de la Directive européenne 2003/53/CE concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment). Cette directive interdit l'emploi et la mise sur le marché des NP et NPEO à une concentration supérieure à 0,1% pour les usages suivants: produits de nettoyage, traitement des textiles, produits de traitement des trayons (vétérinaire), usinage des métaux (sauf si incinération des liquides), fabrication du papier, produits cosmétiques ou d'hygiène et dans la formulation de pesticides et biocides. Dans le cas des pesticides, l'interdiction rentre en vigueur à l'expiration des autorisations (10 ans au plus tard) (CE 2003c) .

Bien que les OP et OPEO ne soient pas concernées par cette directive, les réglementations applicables aux NP et NPEO ont une incidence directe sur les émissions d'octylphénol du fait de sa présence en tant qu'impureté dans le NP commercial.

En outre, la Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (Convention OSPAR) préconise une diminution progressive des concentrations d'octylphénol dans les milieux marins. Ainsi, les rejets ou pertes d'octylphénol doivent cesser d'ici l'année 2020 (OSPAR. 2003). La Convention OSPAR par la recommandation PARCOM 92/8 sur les NPEO préconise de prendre des précautions afin de faire en sorte que les OPEO ne soient pas de produits de substitution des NPEO et que aucun composé d'OP se retrouvant comme impureté ne puisse atteindre le milieu marin (OSPAR. 2003).

L'utilisation des APEO est également restreinte dans le cadre du règlement Européen 648/2004 relatif aux détergents (CE 2004). Cette réglementation précise et renforce les tests de biodégradation et l'étiquetage des produits composants.

En fin, les NP et les NPEO ont été identifiés par la convention pour la protection du milieu marin dans la zone de la Mer Baltique (HELCOM) parmi les groupes de substances susceptibles de présenter un intérêt particulier pour la mer Baltique (HELCOM) .

#### A.1.1.7 *Évolution des usages*

Suite à l'apparition des différentes réglementations dans l'Union Européen et aux accords volontaires entre les États membres et l'industrie, les AP et APEO sont de moins en moins utilisés. À titre d'exemple, en Suède entre 1990 et 1999 l'usage global des NPEO a été diminué d'environ 90 % (Tableau 4). En Allemagne, l'utilisation des alkylphénols éthoxylés dans les détergents et les agents de nettoyage a été réduite d'environ 85% de 1986 à 1997.

**Tableau 4. Quantité de nonylphénols éthoxylés employé en Suède entre 1990 et 1999 (tons/année) (Mansson et al. 2008)**

<b>Application</b>	<b>1990</b>	<b>1995</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>
Industrie chimique, polymérisation (Inclus fabrication de peinture)	500	450	140	119	130
Peintures et laques	N.D <sup>a</sup>	200	119	21	42
Industrie de métaux (transformation)	N.D <sup>a</sup>	20	15	10	10
Nettoyage industriel	2 400	25	5	2	2
Industrie du papier	N.D <sup>a</sup>	50	26	39	16
Produits agricoles (biocides)	N.D <sup>a</sup>	4	N.D <sup>a</sup>	N.D <sup>a</sup>	2
Autres		100	24	25	30
<b>Total</b>	<b>3 000-3500</b>	<b>850</b>	<b>337</b>	<b>277</b>	

N.D<sup>a</sup> : Aucune donnée disponible

Actuellement, plusieurs produits peuvent servir pour la substitution des NPEO et OPEO dans les activités industrielles. C'est le cas des alcools gras éthoxylés, alcools éthoxylés, polyéthoxylates aliphatiques et alkyl polyglycosides (INERIS 2005a, INERIS 2006).

#### A.1.1.8 *Conclusions*

Le potentiel toxicologique des APEO et AP en tant que perturbateurs endocriniens chez l'homme et chez l'animal est sans conteste aujourd'hui démontré. Depuis une dizaine d'années dans l'Union Européen la réduction d'exposition de l'homme aux APEO et AP est devenue un sujet prioritaire. Grâce à la mise en place de nouvelles réglementations et à la réalisation d'accords volontaires avec les industriels, on observe actuellement la diminution progressive voire la restriction d'utilisation de certaines de ces substances. C'est le cas du NP et du NPEO dont l'utilisation a été interdite par la Directive européenne 2003/53/CE à une concentration supérieure à 0,1% pour les usages tels que produits de nettoyage, traitement des textiles, produits de traitement des trayons (vétérinaire), usinage des métaux (sauf si incinération des liquides), fabrication du papier, produits cosmétiques ou d'hygiène et dans la formulation de pesticides et biocides.

Les secteurs d'application des AP et APEO restent encore assez nombreux, et leurs émissions dans l'environnement sont loin d'être supprimées. Le Tableau 5 récapitule les différents secteurs d'applications des APEO et des AP dont les substances et produits fabriqués sont susceptibles d'être en contact direct avec de l'eau pluie.

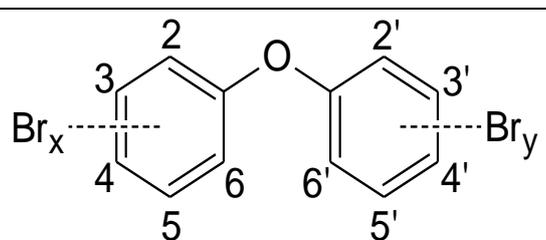
**Tableau 5. Applications des AP susceptibles de rentrer en contact avec de l'eau de pluie**

<b>Application du NP</b>	<b>Application / Substance / Produit .</b>
Fabrication de NPEO	- Fabrication de plastiques par émulsion (SBR, PVC, Polyvinyle acétate) utilisées comme résines en peintures, ciments modifiées et pour la fabrication de pneumatiques (SBR).
	- Fabrication de sulfates d'éther de nonylphénol employés comme additifs de certains types de béton.
	- Fabrication d'additifs pour fluides lubrifiants et pour carburants.
	- Entraîneur d'air employé dans la fabrication du béton.
	- Employé dans les émulsions de bitume.
Production de résines phénoliques	- Agents mouillants, émulsifiants et dispersants dans les laques, les vernis et les peintures (notamment dans l'eau).
	- Agent d'adhérence dans le caoutchouc des pneus
Production de résines époxydes (Catalyseur dans le durcissement)	- Employés comme revêtement de sols, sols composites, armatures en acier des bâtiments (exe : panneau sandwich) et de surfaces métalliques en contact avec l'eau.
	- Stabilisant de peintures à base de résines vinyliques utilisés pour le façades, toitures et comme peintures anti-corrosion.
Production de TNPP	- Stabilisateur pour caoutchoucs naturels et synthétiques (SBR, EPDM), polymères vinyliques, polystyrène, polycarbonate.
<b>Application du OP</b>	<b>Substance / produit .</b>
Fabrication des OPEO	- Agents émulsifiant pour la synthèse polymères comme les acrylics et le vinyl acrylics employés comme résines pour peintures de façades, toitures, anti-corrosion.
Production de résines formophénoliques	- Agent d'adhérence dans le caoutchouc des pneus

## A.1.2 POLYBROMODIPHENYLEETHERS

### A.1.2.1 Généralités

Les polybromodiphényléthers souvent désignés par l'abréviation PBDE, sont une catégorie de substances possédant une structure de base identique (Figure 3), mais dont le nombre d'atomes de brome substitués est différent. Le degré de bromation peut varier selon le congénère entre 1 et 10. Les PBDE constituent une famille de 209 composés chimiques (Rahman *et al.* 2001).



**Figure 3. Formule générale des PBDE.**

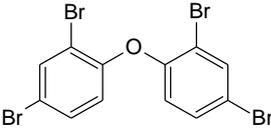
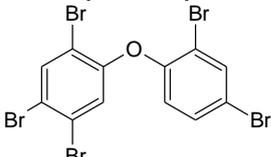
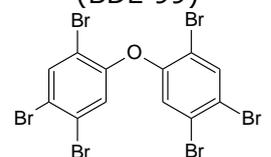
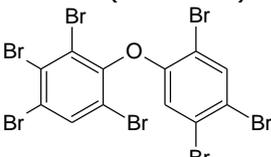
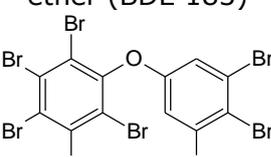
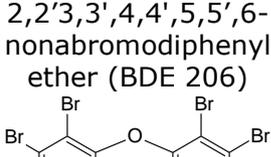
Les PBDE sont des produits de synthèse constitués par deux cycles benzéniques pontés par une fonction éther. Chaque cycle benzénique peut comporter jusqu'à cinq atomes de brome (Br). Afin de simplifier la nomenclature classique (système IUPAC), une autre nomenclature est généralement adoptée; elle désigne chaque congénère par un numéro, à l'image de la classification usuelle des PCB (Polychlorobiphényles) (Ballschmiter *et al.* 1992).

Les PBDE sont utilisées comme ignifuges, retardateurs de flamme. Sous la forme commerciale ils se retrouvent comme un mélange de différents isomères de pentabromodiphényléthers (penta-BDE) et d'autres polybromodiphényléthers dont les octa- et décabromodiphényléthers (octa-BDE et déca-BDE). Le penta-, octa- et déca-BDE sont les seuls isomères produits, cependant le degré de pureté est très faible, raison pour la quel dans l'environnement se retrouvent le tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-BDE (INERIS 2004). Le Tableau 6 présente les principales classes de PBDE.

### A.1.2.2 Propriétés Physico-chimiques

Les PBDE ont une faible solubilité (valeurs ne dépassent pas le 0,4 mg/L) et une faible pression de vapeur (Tableau 6). Cependant, on remarque que les PBDE moins bromés sont légèrement plus solubles dans l'eau et sont d'avantage sujets à la volatilisation et au transport atmosphérique que les PBDE fortement bromés. Les valeurs du coefficient de partage de partage eau / octanol sont relativement élevés (Log Kow entre 5 et 12), ce qui leur confère un très fort potentiel d'adsorption dans les sédiments, les sols et les particules. Ainsi, dans l'atmosphère le transport de PBDE s'effectue principalement sous forme particulaire. Le potentiel de transport atmosphérique a été estimé entre 1110 et 2580 km pour les tétra-BDE, entre 608 et 1349 km pour les penta-BDE et entre 480 et 735 km pour les déca-BDE (Site Environnement Canada). Le Tableau 7 récapitule les propriétés physico-chimiques des PBDE.

**Tableau 6. Principales classes de PBDE**

Substance	Isomères	Formule	Structure (exemple)
Tetrabromodiphényléther	42	$C_{12}H_6Br_4O$	 <p>2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether (BDE47)</p>
Pentabromodiphényléther	46	$C_{12}H_5Br_5O$	 <p>2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE 99)</p>
Hexabromodiphényléther	42	$C_{12}H_4Br_6O$	 <p>2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE 153)</p>
Heptabromodiphényléther	24	$C_{12}H_3Br_7O$	 <p>2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether (BDE 183)</p>
Octabromodiphényléther	12	$C_{12}H_2Br_8O$	 <p>2,3,3',4,4',5,5',6-octabromodiphenyl ether (BDE 205)</p>
Nonabromodiphényléther	3	$C_{12}H_1Br_9O$	 <p>2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromodiphenyl ether (BDE 206)</p>
Décabromodiphényléther	1	$C_{12}Br_{10}O$	 <p>Decabromodiphenyl ether (BDE 209)</p>

**Tableau 7. Propriétés physico-chimiques des PBDE (Gilbert-Pawlik 2011).**

Famille	Formule	M (g/mol)	Composé	LogKow	Solubilité dans l'eau ( $\mu\text{g/L}$ , à 25°C)	$P_L$ vap sat. (Pa, à 25 °C)	Constante de Henry ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ , à 25°C)
DiBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$	328		5,03 (j)		0,013 - 0,019 (j)	
TriBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}$	407		5,47 - 5,58 (j)		$1,6\cdot 10^{-3}$ - $2,7\cdot 10^{-3}$ (j)	
			BDE-28	$5,94 \pm 0,22$ (a)	71,5 (i)	$1,7\cdot 10^{-4}$ (g)	0,96 (i)
				5,98 (h)	$70 \pm 1$ (h)	$2,19\cdot 10^{-3}$ (h)	4,83 (b) 5,10 (h)
TétraBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	486		5,87 - 6,16 (j)		$2,5\cdot 10^{-4}$ - $3,3\cdot 10^{-4}$ (j)	
			BDE-47	5,9 - 6,2 (g)			
				6,19 (i)	15,3 (i)	$2,1\cdot 10^{-5}$ (g)	0,67 (i)
				6,55 (h)	$15 \pm 2$ (h)	$1,86\cdot 10^{-4}$ (h)	0,85 (b)
		$6,81 \pm 0,08$ (a)				1,50 (h)	
			BDE-77	6,96 (h)	$6 \pm 0,1$ (h)	$8,0\cdot 10^{-5}$ (i)	1,2 (h)
						$6,79\cdot 10^{-5}$ (h)	
PentaBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	565		6,46 - 6,97 (j)		$2,9\cdot 10^{-5}$ - $7,3\cdot 10^{-5}$ (j)	
				5,6 - 7,0 (g)			
			BDE-99	6,53 (i)	$9,4 \pm 0,8$ (h)	$1,2\cdot 10^{-5}$ (g)	0,60 (b)
				7,13 (h)		$1,76\cdot 10^{-5}$ (h)	0,23 (h)
	$7,32 \pm 0,14$ (a)						
			BDE-100	6,30 (i)	$400 \pm 100$ (h)	$3,6\cdot 10^{-5}$ (i)	0,24 (b)
				6,86 (h)		$2,86\cdot 10^{-5}$ (h)	0,067 (h)
				$7,24 \pm 0,16$ (a)			
PentaMix		564,7		6,57 (c)	13,3 (c)	$4,69\cdot 10^{-5}$ à 21°C (c)	
N° CAS : 32534-81-9							
HexaBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	644		6,86 - 7,92 (j)		$4,3\cdot 10^{-6}$ - $9,5\cdot 10^{-6}$ (j)	
			BDE-153	6,87 (i)	$0,87 \pm 0,06$ (h)	$5,5\cdot 10^{-6}$ (i)	0,26 (b)
				7,62 (h)		$2,09\cdot 10^{-6}$ (h)	0,067 (h)
				$7,90 \pm 0,14$ (a)			
			BDE-154	6,97 (i)	$8,71\cdot 10^{-1}$ (i)	$2,9\cdot 10^{-6}$ (i)	2,14 (i)
				7,39 (h)	$0,87 \pm 0,09$ (h)	$3,80\cdot 10^{-6}$ (h)	0,08 (b)
				$7,82 \pm 0,26$ (a)			0,24 (h)
HeptaBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_7\text{O}$	723	BDE-181				
			BDE-183	7,14 (i)	1,98 (i)	$6,2\cdot 10^{-7}$ (i)	0,23 (i)
				$8,27 \pm 0,26$ (a)	$1,5 \pm 0,3$ (h)	$4,68\cdot 10^{-7}$ (h)	0,0074 (h)
OctaBDE	$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_8\text{O}$	802		8,35 - 8,9 (j)		$1,2\cdot 10^{-7}$ - $2,3\cdot 10^{-7}$ (j)	
				10,3 (f)	20-300 (f)		
			BDE-205				
OctaMix		801,38		6,29 (e)	0,5 (e)	$6,59\cdot 10^{-6}$ à 21°C (e)	
N° CAS : 32536-52-0							
NonaBDE	$\text{C}_{12}\text{HBr}_9\text{O}$	881					
DécaBDE	$\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$	960		9,97 (j)	$< 10,6$ (f)		
				12,8 (f)			
			BDE-209				0,04 (b)
DécaMix		959,2		8,63 (j)	$< 0,1$ (d)	$4,63\cdot 10^{-6}$ à 21°C (d)	
N° CAS : 1163-19-5							
				6,27 (d)			

<sup>(a)</sup>(Braekevelt *et al.*, 2003) ; <sup>(b)</sup>(Cetin *et al.*, 2005) ; <sup>(c)</sup>(ECB 2000) ; <sup>(d)</sup>(ECB 2002a) ; <sup>(e)</sup>(ECB 2003b) ; <sup>(f)</sup>(Langford *et al.*, 2005) ; <sup>(g)</sup>(Tittlemier *et al.*, 2001) ; <sup>(h)</sup>(Tittlemier *et al.*, 2002) ; <sup>(i)</sup>(Tomy *et al.*, 2001) ; <sup>(j)</sup>(Watanabe *et al.*, 1989)

### A.1.2.3 Dégradation

Les PBDE sont bioaccumulables et bioamplifiables. Ce sont des composés persistants et largement répandus dans l'environnement (SC 2006). Cependant, certaines études montrent la transformation biotique de PBDE fortement bromés (hepta à déca-BDE) en des congénères moins bromés (tétra à hexaBDE) (Deng *et al.* 2011, Stapleton *et al.* 2006, Stapleton *et al.* 2004). Ces transformations sont associées généralement à des niveaux plus élevés de bioaccumulation.

Une étude récemment conduite par Deng *et al.*, 2011 a montré la dégradation en conditions aérobiques du déca-BDE par des bactéries (*Lysinibacillus fusiformis strain*) isolées des sédiments de la Rivier Lianjiang en Chine. D'autres études sur l'exposition des PBDE par voie alimentaire ont montré leur transformation biologique. Stapleton *et al.* 2004 ont observé que les congénères de l'hepta-BDE et du penta-BDE subissaient une transformation biologique rapide dans l'intestin de la carpe (*Cyprinus carpio*) et que de 10 à 12 % au moins de ces composés subissaient une débromation en des congénères de l'hexa-BDE et du tétra-BDE, respectivement. Ces produits de transformation s'accumulent ensuite dans les tissus de la carpe. Stapleton *et al.*, 2006 ont observé que les carpes pouvaient de façon limitée, transformer le déca-BDE lorsqu'elles y étaient exposées par leur nourriture, et produire divers congénères de penta à octa-BDE. En outre, les auteurs montrent une dégradation du déca-BDE par la truite arc-en-ciel. Les produits de dégradation identifiés ont été l'hepta-BDE, l'octa-BDE et le nona-BDE. Environ 22 % de la masse administrée en déca-BDE a été transformé principalement en octa-BDE et nona-BDE.

En ce qui concerne la photodégradation, elle a été observée à l'échelle des expérimentations réalisées au laboratoire pour les nona- et déca-BDE dans des mélanges de solvants organiques et en l'absence de particules (surfaces adsorbantes) (Davis & Stapleton 2009, Söderström *et al.* 2004, Bendig & Vetter 2010). Ainsi, le déca-BDE présent dans du toluène exposé à une lumière solaire artificielle présentait une demi-vie inférieure à 15 minutes. Par contre, dans le cas où le déca-BDE est dispersé dans un solvant et appliqué tout de suite après sur un substrat tel que les sédiments le temps de demi-vie augmente considérablement (200 heures environ) (Söderström *et al.*, 2004). Pour les trois congénères nona-BDE (206, 207 et 208) la période de demi-vie a été estimée entre 4,25 et 12,78 min (essais effectués avec trois solvants : toluène, méthanol et tetrahydrofurane) avec la formation d'octa-BDE et hépta-BDE (Davis et Stapleton, 2009).

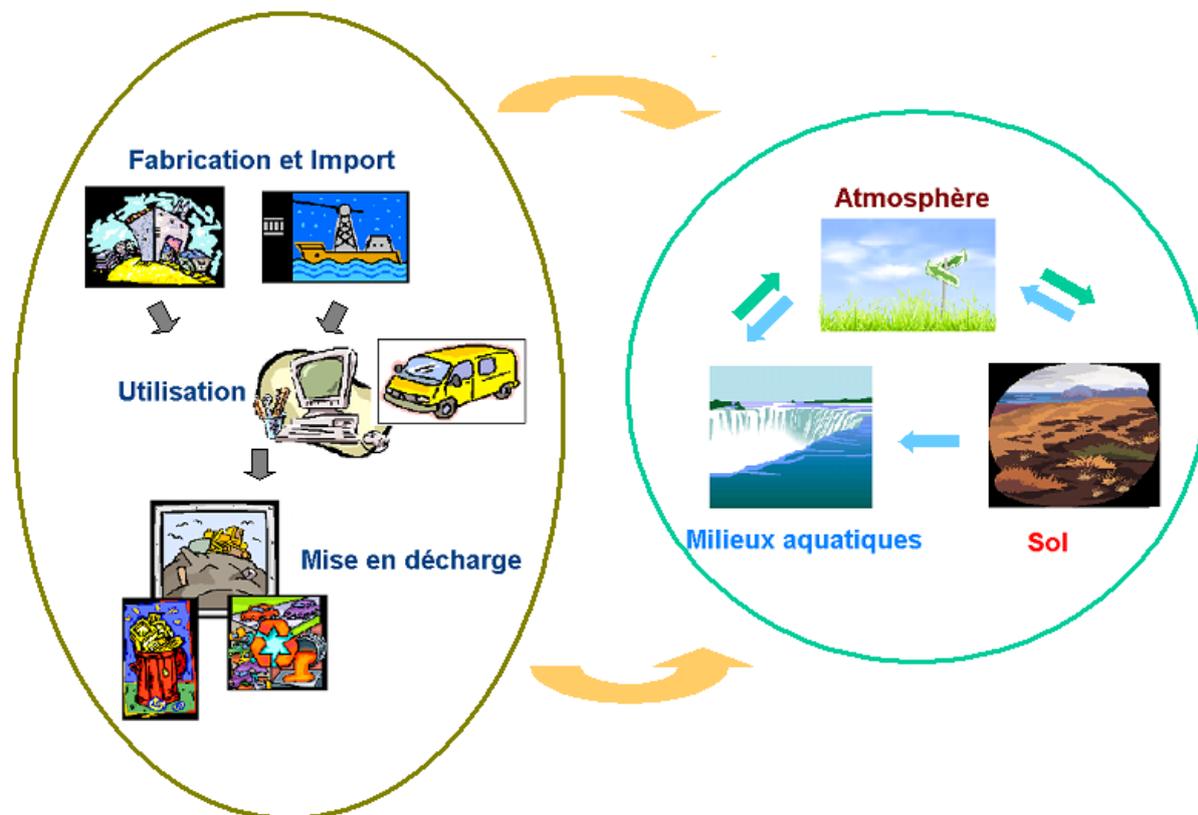
En fin, Stapleton & Dodder 2008 ont conduit une étude de photodégradation du déca-BDE (BDE 209) dans les poussières de maisons exposées à la lumière naturelle du soleil. Les auteurs ont mis en évidence qu'environ 25 à 38 % du déca-BDE présent dans la matrice a été dégradé. Les principaux produits détectés sont les trois nona-BDE (BDE 206, BDE 207 et BDE 208) et plusieurs octa-BDE (BDE 196, BDE 197, BDE 201, BDE 202, and BDE 203) (Stapleton & Dodder 2008).

A notre connaissance aucune étude n'a été reportée dans la littérature sur la photodégradation des octa- et penta-BDE.

### A.1.2.4 Sources d'exposition et toxicologie

Les PBDE sont facilement relargués dans l'environnement tout au long de leur cycle de vie (fabrication, utilisation, et élimination), notamment à partir des produits de consommation qui en contiennent du fait qu'il ne sont pas chimiquement liés aux matériaux mais additionnés à ceux-ci (SOCOPSE 2009). Les PBDE sont supposées entrer dans l'environnement par volatilisation ou par abrasion des produits ignifuges, par les sites d'enfouissement de déchets et par les rejets d'eaux usées municipales ou

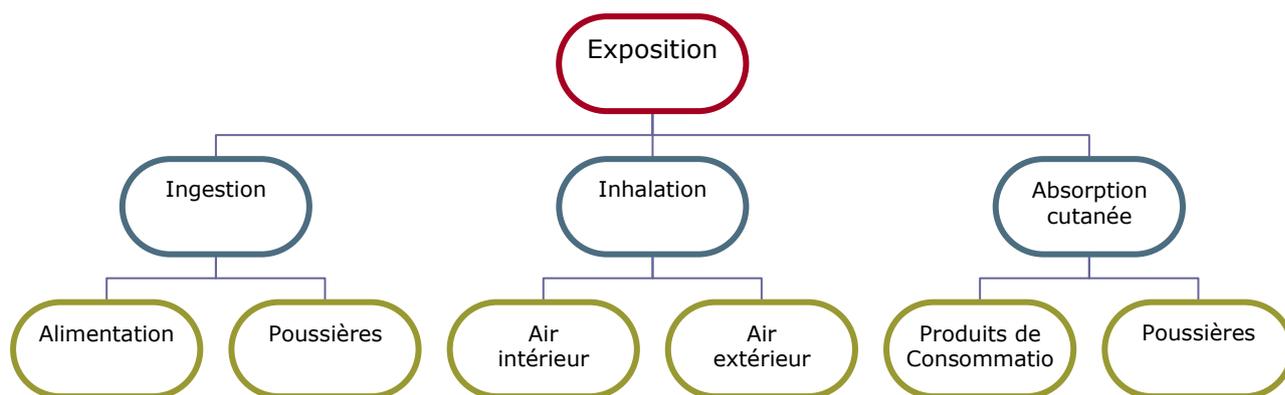
industrielles. Une fois disséminés dans l'environnement, les PBDE ont tendance à s'agréger aux aérosols puis à se déposer au niveau des sols ou des écosystèmes aquatiques (Muresan 2009). La Figure 4 présente les voies de dissémination de PBDE.



**Figure 4. Voies de dissémination des PBDE**

De manière générale, la présence de PBDE chez l'homme est principalement attribuée à une exposition par voie alimentaire. Le poisson et la viande sont les principaux réservoirs alimentaires de PBDE suivis par les produits laitiers y compris le lait maternel, lequel représente la voie d'exposition majoritaire pour les nourrissons (entre 0 et 6 mois) (jusqu'à 92 % de l'apport en PBDE) (SC 2006).

La poussière est également une voie d'exposition très importante des PBDE notamment pour les enfants en bas âge. Une étude conduite par (Sjödin *et al.* 2008) dans quatre pays : Allemagne, Australie, Grande-Bretagne et États-Unis, a évalué l'exposition aux 7 congénères de PBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 et BDE-209) par ingestion de poussières domestiques (n = 40). L'apport journalier par ingestion de poussières de 7 congénères évalués a été estimé pour trois groupes de personnes : enfants de 2 ans et demi, enfants de 6 ans et adultes en prenant en compte de valeur de référence (50 - 100 mg/jour pour les enfants de deux ans et demi, de 3 mg/jour pour les enfants de 6 ans et de 0,56 - 110 mg/jour pour les adultes). Les résultats de l'étude montrent que les plus faibles concentrations en PBDE ont été mesurées dans les échantillons de poussière provenant de l'Allemagne ( $\Sigma 7$  PBDE variant de 17 à 550 ng/g), tandis que les plus fortes concentrations ont été mesurées pour les échantillons de poussières provenant des États-Unis et de la Grande-Bretagne dont les valeurs varient respectivement entre 520-29,000 ng/g et 950-54,000 ng/g. L'apport journalier plus élevé (BDE-47) a été estimé aux États-Unis (< 1-330 ng/jour) et le plus bas en Allemagne (< 1-2 ng/jour). Cette étude conclut que les enfants les plus jeunes et habitants aux États-Unis ou en Grande-Bretagne sont les plus concernés par l'exposition des PBDE via l'ingestion de poussières.



**Figure 5. Voies d'exposition humaines aux PBDE (Frederiksen *et al.* 2009)**

Une autre voie d'exposition des PBDE est l'adsorption cutanée via le contact direct avec les textiles, les équipements électroniques, l'ameublement et autres produits contenant des retardateurs de flamme bromés. En outre, l'adsorption cutanée de PBDE peut également avoir lieu via le contact avec les poussières domestiques. Selon Frederiksen *et al.* 2009, cette voie pourrait être responsable de 10 % et 35 % de l'exposition totale aux PBDE pour les adultes et les enfants respectivement.

Les données toxicologiques répertoriées pour les PBDE en vue de l'évaluation du risque pour la santé humaine se rapportent aux expériences conduites sur les animaux (aucune expérimentation n'a été à ce jour réalisée chez l'homme). Le Tableau 8 présente les données disponibles dans la littérature faisant référence aux concentrations ou doses minimales des mélanges commerciaux de penta-BDE, d'octa-BDE, de déca-BDE et de certains groupes de congénères aillant un effet observé sur les mammifères.

**Tableau 8. Doses minimales avec effet observé et des effets critiques sur la santé pour les groupes de congénères et les mélanges commerciaux de PBDE (Santé Canada, 2004).**

	<b>DMEQ (mg/kg p.c./jour)</b>	<b>Effet critique</b>	
Tétra-BDE	10,5	Développement (souris)	neurocomportemental
Penta-BDE	0,8	Développement (souris)	neurocomportemental
Hexa-BDE	0,9	Développement (souris)	neurocomportemental
Hepta-BDE	-	-	-
Octa-BDE	-	-	-
Nona-BDE	-	-	-
ComPeta-BDE	2	Histopathologie du foie : étude alimentaire subchronique (rats)	
ComOcBDE	5	Poids du foie : étude alimentaire subchronique (rats)	
ComDeBDE/DeBDE	2,22	Développement (souris)	neurocomportemental

Ces études montrent que les PBDE semblent avoir des effets critiques sur le foie et le développement neuro-comportemental. Des effets morphologiques ont également été observés chez les rats (changement de la taille du foie et de la thyroïde) à partir de 10 mg/kg (Darnerud, 2003 cité Gilbert-Pawlik 2011)

Les résultats de différentes études convergent pour considérer les PBDE comme des perturbateurs endocriniens potentiels (Lilienthal *et al.*, 2006 ; Fowles *et al.*, 1994 ; Zhou *et al.*, 2002 ; Stoker *et al.*, 2004). Ainsi, des effets sur l'homéostasie des hormones thyroïdiennes sont observés sur la souris dès 0,8 mg/kg de masse corporelle (Darnerud, 2003). Mikula, *et al.*, 2006 ont montré une liaison entre certaines PBDE (cas du BDE-100), et les métabolites hydroxylés avec les récepteurs des œstrogènes. Ces auteurs ont également observé que le BDE-99 altère la spermatogenèse des rongeurs. Un possible effet antiandrogène a été observé pour le mélange commercial penta-BDE. Des tests *in vitro* sur des rats mâles à partir de penta-mix ont conduit à un retard de la puberté et à l'absence de croissance de tissus androgéno-dépendants, tels que la prostate ventrale et les vésicules séminales (Synthèse bibliographique Gilbert-Pawlik 2011) .

#### A.1.2.5 Production, utilisation et consommation

##### **Production**

La fabrication et l'utilisation industrielle des PBDE a débuté en Allemagne dans les années 1970. La production de PBDE est basée sur la bromation de diphenyle éther avec brome élémentaire. Ainsi, la synthèse du penta-BDE s'effectue par réaction entre diphenyle éther et 5 équivalents de Br<sub>2</sub> à 30-65°C en présence de fer pulvérulent. L'octa-BDE est synthétisé par réaction du diphenyle éther et 8 équivalents de Br<sub>2</sub> en présence de Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> avec une température de 35°C au début de réaction et de 120°C en fin de réaction. Pour le déca-BDE la production se réalise par bromation du diphenyl éther en présence du catalyseur « Friedel-Crafts » (SOCOPSE 2009).

Suite aux récentes réglementations, la production de PBDE a certainement diminué. Cependant, les chiffres sur la production de ces produits sont incertains et les données rapportées dans les différentes sources consultées ne correspondent pas à la situation actuelle. Ainsi, la production annuelle mondiale de penta, octa et déca-BDE était estimée en 1990 respectivement à 4000, 6000 et 30 000 tonnes (INERIS 2004). En 1999, le marché mondial des PBDE se répartit comme indiqué dans le Tableau 9.

**Tableau 9. Marché mondial des PBDEs en 1999 (en tonnes). Source (INERIS 2004).**

	<b>Penta-BDE</b>	<b>Octa-BDE</b>	<b>Déca-BDE</b>
États-Unis	8 290	1 375	24 300
Europe	210	450	7 500
Asie	0	2 000	23 000
Total	8 500	3 825	54 800

Actuellement, les penta-BDE, octa-BDE et déca-BDE ne sont produits ni en France, ni dans l'Union Européenne, la production a cessé en 1997, 1998 et 1999 respectivement (SOCOPSE, 2009). Aux États-Unis la production a cessé en 2005. La Chine n'est pas concernée par la production et la consommation de penta-BDE (Gilbert-Pawlik 2011).

##### **Utilisation et consommation**

Les PBDE sont utilisés comme retardateurs de flamme dans les plastiques, caoutchouc et textiles (polymères synthétiques et naturels). À l'exception de la fabrication de polycarbonate (PC), l'octa-BDE et le déca-BDE sont utilisés en combinaison avec le trioxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui agit comme un synergique (SOCOPSE 2009).

Le déca-BDE est le PBDE le plus couramment utilisé avec 7 600 tonnes importées en EU chaque année et plus de 1 300 tonnes déjà présentes au sein des divers produits manufacturés (ECB 2007). L'Asie représenterait 42 % de la demande en déca-BDE

(Wang *et al.* 2007) la Chine en étant le premier producteur (Peng *et al.*, 2009). Ainsi, entre les années 2000 et 2005 la production domestique de déca-PBDE est passée de 10 000 à 30 000 tonnes (Peng *et al.* 2009).

Le déca-BDE est surtout utilisé dans le polystyrène haute densité (PS-HD) (70 à 82% du déca-PBDE consommé en Europe) faisant partie des boîtiers de l'équipement électronique (téléviseurs, imprimantes, scanners, fax, entre autres). Il est employé comme produit ignifuge dans des textiles servant au rembourrage. Cette application représente 18 à 30 % de la consommation du déca-PBDE en Europe. Le déca-BDE est également employé dans le polypropylène (PP), polyéthylène terephthalate (PET), les résines polyesters (PE), entre autres (ECB 2007).

L'octa-BDE est principalement utilisé dans l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) comme produit ignifuge dans l'enveloppe de l'équipement de bureau. Il correspond entre 12 et 18 % en masse du produit final. Cette application représente 95% de l'octa-BDE utilisé en Europe. Les autres applications dans lesquelles l'octa-BDE est employé sont dans le polystyrène haute densité (PS-HD), le terephthalate polybutylène (PBT), le polycarbonate (PC), les résines phénol formaldéhyde, le polyester insaturé et des les polymères polyamides (PA) utilisés dans des boîtiers d'équipement bureautiques (ECB 2003b).

Tous les penta-BDE consommés en France sont importés. Les chiffres sur l'utilisation de ces produits résultent d'estimations. Ainsi, la consommation de penta-BDE dans l'Union européenne a été estimée à 1 100 t/an dans JRC, (2001) et à 125 t/an dans OSPAR, (2001) cité par (INERIS 2005b). Le penta-BDE a été utilisé comme retardateur de flamme presque exclusivement dans la mousse de polyuréthane souple (PUR). Cette application représente 95 % du Penta-BDE utilisé en Europe (ECB 2000). Les mousses souples de PUR ont servi au rembourrage des sièges et des matelas, ainsi qu'au garnissage des sièges et des appuie-têtes de voiture (ECB 2000). Le 5% restant de penta-BDE est utilisé dans les mousses rigides de PUR se retrouvant dans les isolants utilisés dans l'industrie du bâtiment, les coques d'appareils bureautiques, les sièges de bureau, entre autres (ECB 2000). Dans le passé, les penta-BDE ont également été utilisés comme retardateur de flammes dans les résines époxy, les résines phénoliques, le polychlorure de vinyle (PVC), les polyesters insaturés, dans les peintures et laques, le caoutchouc et dans l'industrie textile. Cependant, plusieurs sources signalent que ces usages auraient été abandonnés (ECB 2000, INERIS 2005b). Pour le PVC, le penta-BDE a été incorporé comme agent ignifugeant dans les applications suivantes (Stockholm 2007) : sous-couches de peinture dans l'industrie automobile, matériaux pour toitures (feuilles plastiques), revêtements de bobinages, revêtements de tissus, câbles et fils, moules et semelles de chaussure.

Le

récapitule les différents usages des PBDE.

**Tableau 10. Différents usages des résines, polymères ou substrats dans lesquels les PBDE sont employés. (Rahman *et al.*, 2001)**

Résines, polymères ou substrats	Produit commercial			Applications principales	Produit final
	Penta-BDE	Octa-BDE	Déca-BDE		
Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)		<b>x</b>	<b>x</b>	Pièce moulée	Téléviseur, boîtier d'ordinateur, parts des voitures
Résines époxy (EP)	<b>x</b>		<b>x</b>	Carte de circuit imprimé, couche de protection	Ordinateurs, l'intérieur des bateaux, parts électroniques.
Résines phénoliques	<b>x</b>		<b>x</b>	Carte de circuit imprimé	Prepegs en fibre de verre pour les circuits imprimés
Polyacrylonitrile (PAN)			<b>x</b>	Panels, Composants électriques	Panneaux d'éclairage, appareils électroménagers
Polyamide (PA)		<b>x</b>	<b>x</b>	Connecteurs électriques, boîtiers d'équipement bureautiques	Ordinateurs, industrie automobile, connecteurs,
Téréphtalate polybutylène (PBT)		<b>x</b>	<b>x</b>	Connecteurs et composants électriques	Interrupteurs, fusibles, chaînes stéréo
Polycarbonate (PC)		<b>x</b>	<b>x</b>	Appareil électroménager,	
Polyéthylène (PE), réticulé polyéthylène (XPE)			<b>x</b>	Mousse, pare-gel, adhésifs hydrofuge	Câbles d'alimentation, isolation des tubes de chauffage, appareils marins, instruments de contrôle de construction.
Polyethylene terephthalate (PET)			<b>x</b>	Électronique	Boîtes, relais, bobines.
Polypropylène (PP)			<b>x</b>	Conduit, appareils électroniques	Dispositifs électroniques, pièces électromécaniques, boîtes de jonction souterraines.
Polystyrène (PS), polystyrène haute densité (PS-HD)		<b>x</b>	<b>x</b>	Appareil électroménager, boîtiers de l'équipement électronique	Détecteurs de fumé, appareils de bureau, appareils électroménagers.
Polyuréthane (PUR)	<b>x</b>		<b>x</b>	Mousses, tissu de rembourrage	Meubles, isolation acoustique, imitation bois.
Polychlorure de vinyle (PVC)	<b>x</b>		<b>x</b>	Câbles de compensation et d'extension	Fils et câbles, tapis de sol.
Polyester insaturé (UPE)	<b>x</b>		<b>x</b>	Carte de circuit imprimé, enrobage	Équipement électronique militaire, applications marines, panneaux de construction.
Peintures et laques	<b>x</b>		<b>x</b>	Enrobage	
Caoutchouc	<b>x</b>		<b>x</b>	Transport	Bandes transporteuses.
Textiles	<b>x</b>		<b>x</b>	Revêtement	Tapis, sièges d'automobile, meubles, tentes, vêtements de sécurité militaire

### A.1.2.6 Réglementation

Au niveau de l'Union Européenne, les PBDE ont été réglementés selon les substances ou les mélanges commercialisés. Plusieurs directives limitent l'utilisation des PBDE. En 1992 le plan d'action de la commission OSPAR donne la priorité aux retardateurs de flamme bromés. Les PBDE figurent depuis 1998 dans la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires. En 2001, la commission OSPAR a adopté une stratégie de surveillance pour ces substances afin de supprimer les décharges, émissions et pertes en 2020 (OSPAR. 2004).

La directive cadre sur l'eau (2000/60/EC) dans la décision 2455/2001/EC, incorpore les PBDE sur la liste des substances prioritaires (CE 2001). Le penta-BDE fait partie de la liste des substances prioritaires dangereuses et fait l'objet de contrôles pour la cessation des décharges et des émissions. Les autres PBDE, font objet d'une réduction progressive de décharges et d'émissions.

Les PBDE sont également impliqués dans la directive 2002/95/CE, dite RoHS, relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Elle interdit depuis juillet 2006 la commercialisation des équipements contenant des PBB et/ou des PBDE. En outre, la Directive 2003/11/CE relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuse préconise une restriction de l'usage du penta-DBE et d'octa-BDE (CE 2003b). La quantité de ces composés ne doit pas dépasser le 0,1 % de la masse de chaque produit manufacturé mis sur le marché ou en tant que substance, constituant de substances ou préparations. Ces dispositions ont été appliquées depuis le 14 août 2004.

Le règlement européen REACH (CE 2006) prévoit la substitution de PBDE. Ce règlement concerne l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances. Il est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007.

La Directive 2002/96/CE sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) définit des exigences spécifiques concernant la collecte, la récupération, l'homologation des installations de traitement, les normes de traitement et la séparation des PBDE (CE 2003a). Cette directive impose aux états membres la mise en place de mesures appropriées pour réduire au maximum l'élimination de produits contenant des PBDE en tant que déchets non triés et atteindre un taux élevé de ramassage sélectif des DEEE. Depuis le 13 août 2005, des systèmes de ramassage sélectif des DEEE provenant des ménages et de reprise des vieux appareils sont, par exemple, exigés. De plus, la directive n'autorise que le traitement dans des installations agréées répondant à certains critères techniques minimaux, définit des exigences minimales concernant ce dernier et fixe des objectifs précis en matière de taux de valorisation par appareil (en poids) (Convention Stockholm, 2008) (CE 2003a).

En 2007, la Convention pour la protection du milieu marin dans la zone de la Mer Baltique (HELCOM) a identifié les PBDE parmi les groupes de substances susceptibles de présenter un intérêt particulier pour la mer Baltique. La commission HELCOM a adopté un plan d'action afin d'interdire le penta-BDE et l'octa-BDE pour 2010 dans le bassin versant de la mer baltique (SOCOPSE 2009).

A sa quatrième réunion tenue en mai 2009 à Genève la conférence de parties à la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants a proposé et adopté d'inscrire les tétra, penta, hexa, hepta et octa-BDE à l'annexe A de la convention de Stockholm. Les polluants organiques persistants remplissent quatre critères qui sont le transport atmosphérique sur de longues distances, la persistance dans l'eau, le sol et les sédiments, la bioaccumulation et la toxicité (ou écotoxicité). L'inscription a été effectuée en août 2010 (Gilbert-Pawlik 2011).

En conclusion le penta-BDE et octa-BDE sont interdits dans l'Union Européenne et uniquement l'utilisation limitée du déca-BDE est encore autorisée. Cependant, il y a des stocks de PBDEs dans les produits qui sont encore en usage et dans les déchets.

### A.1.2.7 *Évolution des usages*

Depuis l'interdiction de la production et utilisation des certaines PBDE, plusieurs produits de substitution sont utilisés industriellement afin de conférer aux matériaux des propriétés ignifuges. Par la suite sont répertoriés certains des composants de remplacement des PBDE (principalement penta, octa et déca-BDE).

Dans le cas des mousses polyuréthanes souples, le penta-BDE peut être remplacé par les esters de phosphates chlorés (dans certains cas combinés avec de la mélamine) telles que le TCPP (tri(2-chloroisopropyl)phosphate), le polyphosphate d'ammonium, et de polyols de phosphore (SOCOPSE 2009). Dans le cas des mousses de polyuréthane rigides, les substituts du pentaBDE sont des polyphosphate d'ammonium et le phosphore rouge.

D'autres produits de substitution du penta-BDE sont répertoriés. C'est le cas du trihydroxyde d'aluminium, la mélamine, le polyphosphate d'ammonium, le triarylphosphate et le biphosphate et le TBBE (tetrabromobenzoate ester) (SOCOPSE 2009). Le Tableau 11 récapitule les différents produits de remplacement du penta-BDE identifiés d'après une enquête régionale effectuée dans l'État de Washington en 2006 (Gilbert-Pawlik 2011).

Pour l'octa-BDE utilisé principalement dans les plastiques ABS, les principaux produits de remplacement comprennent : le tétrabromobisphénol-A (TBBPA), le 1,2-bis(pentabromophénoxy)éthane, le 1,1'-(éthane-1,2-diylbisoxy)bis(2,4,6-tribromobenzène), le phosphate de triphényle, le bis-phosphate de résorcinol et de biphenyle (RDP) et le polystyrène bromé (SOCOPSE 2009). Les octa-BDE utilisés dans les textiles sont remplacés par des composés phosphorés réactifs et par l'hexabromocyclododécane (HBCD) (Gilbert-Pawlik 2011). Les octa-BDE utilisés dans les textiles sont remplacés par des composés phosphorés réactifs et par l'hexabromocyclododécane (HBCD). Dans le cas des élastomères thermoplastiques (par exemple, polypropylène, polyéthylène, éthylène-acétate de vinyle, PVC), les solutions de remplacement sont le 1,1'-(éthane-1,2-diylbisoxy)bis(2,4,6-tribromobenzène) et le tribromophényl allyl éther (Stockholm 2008). Autre remplacement déclarées pour octaBDE sont les oligomères époxybromés, et le 2,4,6-tris (2,4,6-tribromophénoxy)-1,3,5-triazine (SOCOPSE 2009).

En ce qui concerne le déca-BDE, 27 produits de remplacement ont été identifiés, parmi lesquels 16 halogènes et 11 non-halogènes. Ainsi, dans les plastiques les retardateurs de flamme non halogénés utilisés pour la substitution du déca-BDE sont les phosphates, les phosphonates, les polyphosphates d'ammonium, le phosphore rouge, l'oxyde de molybdic, le carbonate de magnésium, le sulfate de calcium, les hydroxydes d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium, etc. (OSPAR. 2004, Posner & Böras 2005). Les retardateurs de flammes halogénés tels que l'hexabromocyclododecane, et le TBBPA sont utilisés pour la substitution de déca-BDE dans les polyesters et les résines époxy.

Dans les textiles, le déca-BDE est remplacé principalement par des composés organiques phosphorés, aluminium, borate de zinc, antimoine /brome, phosphore/silicone (Posner 2004).

L'annexe 1 récapitule les différents produits de substitution possibles pour le déca-BDE selon les applications.

**Tableau 11. Substituts du penta-BDE utilisés dans l'industrie (Gilbert-Pawlik 2011)**

<b>Substitut</b>	<b>Matériau</b>	<b>Applications</b>
Polyphosphates d'aluminium	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
	Mousse PUR rigide	Isolants
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
Trihydroxyde d'aluminium	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
TBBPA	Epoxy	Cartes de circuits imprimés, composants électroniques encapsulés, stratifié
Dibromostyrène	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
Diester diol d'anhydride tétrabromophthalique	Adhésifs	
	Revêtement	
	Mousse PUR rigide	Isolants
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
Mélamine	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
HBCD	Adhésifs	
	Revêtement	
Bis(tribromophénoxy)éthane	Adhésifs	
	Revêtement	
	PE insaturés	Pièces dans l'industrie automobile, stratifié
Triarylphosphate	Revêtement	
Biphosphate	Mousse PUR souple	Ameublement, industrie automobile
	Mousse PUR rigide	Isolants

Parmi les produits de remplacement des PBDE, plusieurs ont un impact négatif sur l'environnement et/ou la santé. C'est le cas par exemple de :

- L'HBCD substitut du penta et déca-BDE et utilisé dans les peintures et les adhésifs. L'HBCD est bioaccumulatif, persistant et s'est révélé avoir des effets neurocomportementaux au cours d'expériences in vitro (Birnbaum & Staskal 2004).
- Le TCPP (produits de substitution du penta-BDE) comporte des risques de toxicité. Il a été inscrit sur la quatrième liste prioritaire et fait l'objet d'une évaluation des risques au niveau de l'UE (Gilbert-Pawlik 2011) .

- Le TBBPA (substitut de l'octa-PBDE dans les plastiques ABS) est une substance cytotoxique et immunotoxique ainsi qu'un agoniste thyroïdien susceptible de perturber les signaux oestrogéniques (Birnbaum & Staskal 2004). Il est classé très toxique pour les organismes aquatiques et se trouve, en raison de sa persistance et de sa toxicité, sur la liste OSPAR des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires (DEFRA. 2002).
- Le RDP (substitut de l'octa-PBDE dans les plastiques ABS) fait partie des biphosphates et de leurs dérivés. D'après le programme Design for the Environment (DfE) de l'USEPA, le phosphate de triphényle est un dérivé isopropylé parmi les ignifugeants possédant des propriétés bioaccumulatives modérées, d'après leur relation structure-activité (Stockholm 2008).

Il s'avère donc indispensable d'effectuer des études de toxicité des potentiels substituts des PBDE afin de ne pas introduire aux écosystèmes de nouvelles substances pouvant occasionner des dégâts sur la santé et l'environnement.

#### *A.1.2.8 Conclusion*

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont employés depuis 1970 comme retardateurs de flamme notamment dans l'électronique, l'automobile et le textile. En raison de leur configuration chimique dans les matériaux (les PBDE ne sont pas chimiquement liés à la matrice), ils sont facilement relargués dans l'environnement lors de leur cycle de vie (fabrication, utilisation et élimination). La bioaccumulation et la persistance des PBDE dans les différents compartiments ont été largement démontrées.

Sous la forme commerciale, les PBDE se retrouvent comme un mélange de différents isomères. Seuls les isomères penta-, octa- et déca-BDE sont produits. Dans l'Union Européen l'utilisation de penta- et d'octa-BDE est interdite, cependant l'utilisation du déca-BDE est encore autorisée. Les applications des PBDE sont nombreuses et par conséquent il est difficile d'établir une liste exhaustive. Les principales applications rapportées dans la littérature pour les différents isomères produits sont :

- l'utilisation du penta-BDE comme retardateur de flamme dans les mousses de polyuréthane souples et rigides,
- l'emploi d'octa-BDE dans les résines d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) comme produit ignifuge dans les équipements de bureaux et les appareils électroménagers domestiques,
- l'utilisation du déca-BDE dans le polystyrène haute densité qui se trouve dans les produits électriques et électroniques, ainsi que dans les textiles servant au rembourrage.

Bien que l'utilisation des retardateurs de flammes soit très répandue dans le secteur de la construction/bâtiment et de l'automobile, les PBDE employés dans ces secteurs se retrouvent particulièrement dans les équipements d'intérieurs et très rares sont les applications en extérieur. Dans le secteur du bâtiment, les PBDE sont utilisés ou ont été utilisés dans les mousses d'isolation en polyuréthane (penta-BDE) ou en polystyrène (déca-BDE), les tubes (penta-BDE et déca-BDE), les feuilles en PVC (penta-BDE), les peintures (penta-BDE et déca-BDE).

À titre indicatif, les retardateurs de flammes couramment employés dans les matériaux du bâtiment sont le tetrabromobisphénol-A ou TBBPA (employé dans le polycarbonate et les résines époxy, celles-ci utilisés comme surface et protection contre la corrosion) (AgenceSuisse 2002), le trihydroxyde d'aluminium (utilisé dans les membranes synthétiques bitumineuses modifiées) (Nohra 2010), le chloroparaffines (employé dans les membranes bitumineuses synthétiques en PVC-P) (Nohra 2010) et le hexabromocyclododécane ou HBCD (utilisé dans les mousses en polystyrène extrudé pour isolation) (AgenceSuisse 2002).

En ce qui concerne le secteur automobile, l'utilisation de PBDE est majoritairement dans la fabrication des pièces comme le tableau de bord, l'habillage intérieur, la tapisserie, l'appuie-tête, le boîtier de batterie, les connecteurs électriques, les systèmes informatiques. Le Tableau 12 présente une estimation des concentrations en PBDE utilisées dans les matières plastiques de voitures.

**Tableau 12. Concentration en PBDE employé dans les matières plastiques de voitures. Valeurs calculées à partir du poids total des matières plastiques dans les véhicules (AgenceSuisse 2002).**

<b>PBDE</b>	<b>Caractéristiques de la voiture</b>	<b>Concentration (g.kg<sup>-1</sup>)</b>
Péna-BDE	Neuve	0,044
	Ancienne	0,089
Octa-BDE	Neuve	0,017
	Ancienne	0,085
Déca-BDE	Neuve	0,625
	Ancienne	1,80

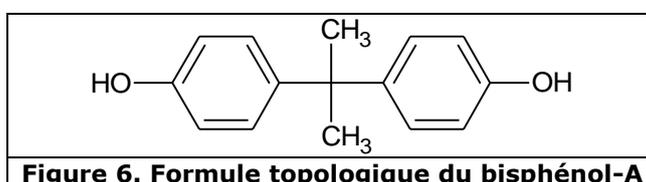
### A.1.3 BISPHENOL-A

#### A.1.3.1 Généralités

Le bisphénol A (BPA) est une molécule de synthèse qui renferme deux groupements fonctionnels phénols. LE BPA est d'origine exclusivement anthropique et affiche une propriété essentiellement monomère. Le bisphénol A est connu également comme :

- 2,2-bis-(4-hydroxyphényl) propane,
- 4,4'-Isopropylidène diphénol, p,p'-Bisphénol A,
- 4,4'-(1-Méthyléthylidène) bisphénol,
- 4,4'-Dihydroxydiphényl-2,2-propane,
- Diphénylpropane (DPP)

Le BPA est une matière première pour la fabrication des polycarbonates et des résines époxy, on l'utilise aussi dans la fabrication de résines polyester saturées, de résines polyarylates et d'ignifugeants. La formule topologique du BPA est présentée Figure 6.



**Figure 6. Formule topologique du bisphénol-A**

#### A.1.3.2 Propriétés physico-chimiques

Le bisphénol-A est un solide blanc qui peut se présenter sous forme de poudre, écailles ou cristaux. Le bisphénol-A se caractérise par une faible pression de vapeur et une solubilité modérée dans l'eau (Tableau 13). Il est soluble dans l'acide acétique, les solutions aqueuses alcalines et dans certains solvants tels que l'acétone, l'éthanol et le méthanol (ECSC 2008).

**Tableau 13. Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A (ECSC 2008).**

Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau (mg.L <sup>-1</sup> à 22°C)	Log Kow	Log Koc	Hc (atm.m <sup>3</sup> .mole <sup>-1</sup> )
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228	253	3,32	2,53- 2,85	0,10 (1,0 × 10 <sup>-7</sup> )

Le BPA présente un coefficient de partage carbone organique/eau modéré et un pK<sub>a</sub> élevé (9,59 à 11,30). La substance serait ionisable à un pH élevé, mais l'ionisation ne devrait pas être appréciable à pH ≤ 7 (Cousins *et al.*, 2002 cité ECSC 2008). Le BPA est très peu volatil, donc il est très improbable de concentrer de grandes quantités de BPA dans l'atmosphère (ECB 2003a).

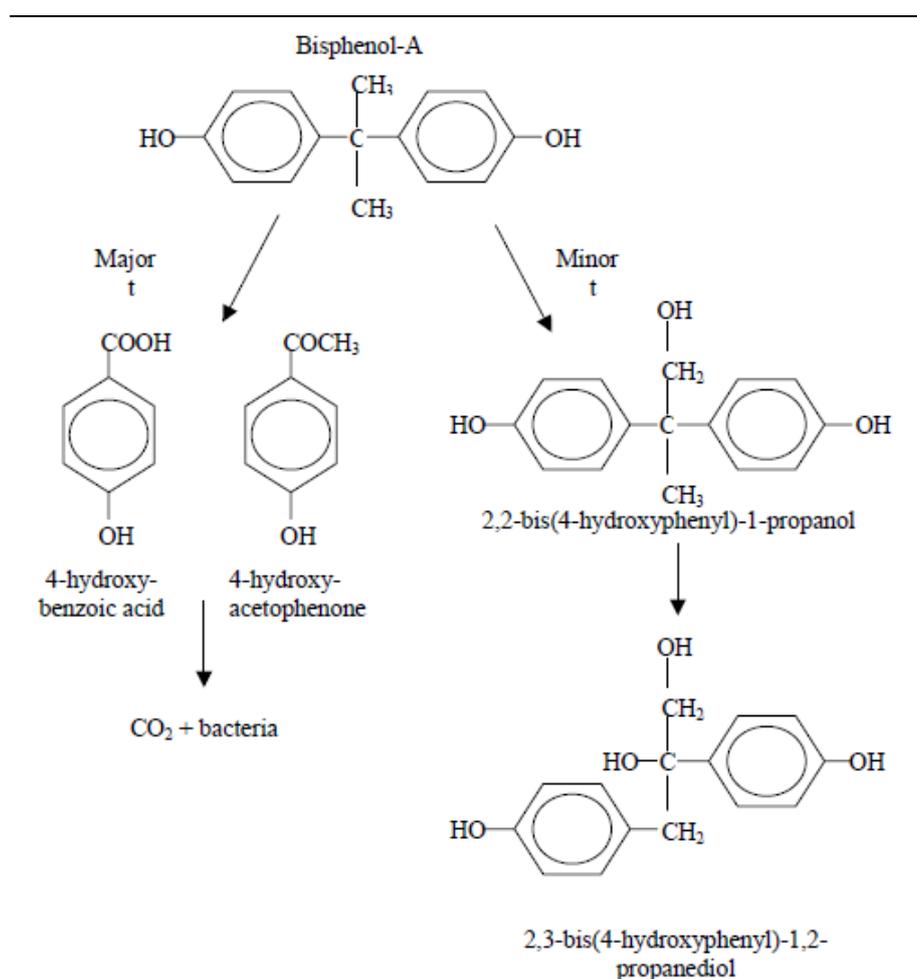
En conditions normales le BPA est un composé chimiquement stable cependant, à températures élevées il se décompose lentement en phénol et isopropenylphénol. Le bisphénol-A n'est pas considéré inflammable (point d'éclair 207-227°C) (INRS 2010).

#### A.1.3.3 Dégradation

Le BPA se dégrade rapidement dans les milieux aquatiques aérobies. Cependant, certaines études mentionnent une résistance à la biodégradation dans des conditions de faible teneur en oxygène ce qui porte à croire que, dans certaines circonstances, le bisphénol-A pourrait demeurer stable dans l'environnement (demi-vie supposée supérieure à 365 jours) (ECSC 2008).

Le temps de demi-vie du BPA dans l'eau de rivière aérée est estimé à 3,5 jours. Toutefois, une phase de latence de 2 à 8 jours paraît nécessaire avant le début de la dégradation. Tian *et al.*, 2009 ont observé une dégradation plus rapide du BPA dans l'eau douce que dans l'eau de mer. Ce phénomène s'explique par une dégradation majoritairement chimique favorisée en présence de chlorure de sodium (Kang et Kondo 2005). Le temps d'exposition plus important dans les eaux de mer, induit une présence plus importante dans les organismes marins que dans les organismes d'eau douce (Tian *et al.*, 2009). (INERIS 2010)

Lors de la dégradation biologique du BPA, 60 % du carbone serait minéralisé en CO<sub>2</sub>, 20 % constituerait le carbone des cellules bactériennes et 20 % du carbone organique soluble resterait dans le milieu (ECB 2010). La Figure 7, représente les voies possibles de dégradation du BPA.



**Figure 7. Voies possibles de dégradation du BPA (ECB 2003a).**

#### A.1.3.4 Toxicologie

De nombreuses études ont mis en évidence qu'à des concentrations relativement faibles le bisphénol-A présente des effets nocifs chez les organismes aquatiques. Des essais normalisés de toxicité du BPA en eau douce et en eau salée ont déterminé une CE50 de 96 heures de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> chez la diatomée marine *Skeletonema costatum*, et une CL50 après 96 heures de 1,1 mg.L<sup>-1</sup> chez la mysidacé *Mysidopsis Bahía* (Alexander *et al.* 1998). L'exposition à long terme (164 jours) du BPA chez le méné tête-de-boule (*Pimephales promelas*) a montré une inhibition significative dans la croissance des mâles adultes et dans l'éclosion des œufs (concentration minimale de 0,64 mg/L). Des effets

sur la reproduction ont été notés à une concentration de 0,016 mg.L<sup>-1</sup> (Sohoni *et al.* 2001). Sohoni *et al.*, (2001) concluent que le bisphénol-A agit comme un oestrogénomimétique faible chez le poisson exposé par l'eau. D'autres études ont mis en évidence des signes de perturbation des processus de la reproduction et du développement chez les organismes aquatiques à la suite de l'exposition au BPA (Tableau 14) (ECSC 2008).

**Tableau 14. Effets hormonaux observés chez certains organismes aquatiques (ECSC 2008).**

Organisme d'essai		Durée d'essai(j)	Paramètre observé	Valeur la plus faible avec effet (mg.L <sup>-1</sup> )	Références
<b>Poissons</b>	<i>Guppy</i>	21	Réduction du nombre total de spermatozoïdes	0,2741	Haubruge <i>et al.</i> , 2000.
	<i>Méné tête-de-boule</i>	21	Réduction du nombre d'oeufs lors du frai	0,500	Brian <i>et al.</i> , 2007.
<b>Invertébrés</b>	<i>Grande lymnée des étangs</i>	21	Développement anormal	0,050	Segner <i>et al.</i> , 2003.
	<i>Moule</i>	21	Induction de protéines semblables à la vitellogénine et du frai chez les deux sexes	0,050	Aarab <i>et al.</i> , 2006.
	<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	56	Augmentation de la production d'embryons	0,005	Duft <i>et al.</i> , 2003.
<b>Amphibiens</b>	<i>Grenouille</i>	9	Inhibition de la métamorphose	0,228	Goto <i>et al.</i> , 2006.
	<i>Grenouille</i>	120	Féminisation (rapport mâles/femelles) à 0,022 8 mg/L, mais aucun effet observable à 0,002 et 0,228 mg/L	0,0228	Levy <i>et al.</i> , 2004.
<b>Reptiles</b>	<i>Caïman</i>	10	Inversion du sexe gonadique et modification de la structure des gonades	1,4001 (mg/kg oeufs)	Stoker <i>et al.</i> , 2003.

Les données toxicologiques relatives aux mammifères ont montré une absorption rapide et importante du BPA après exposition orale. Il est distribué dans les tissus, traverse la barrière placentaire et passe dans le lait maternel. Le BPA est éliminé essentiellement dans l'urine sous forme glucurono-conjuguée et sous forme inchangée dans les fèces. Chez le singe exposé par voie orale à 100 µg. kg<sup>-1</sup> de [<sup>14</sup>C] BPA, les molécules radiomarquées sont éliminées dans l'urine (82-84% de la dose après 7 jours) et dans les fèces (2,14% mâles et 3,08 femelles) (INRS 2010). Chez l'homme, des études de toxicocinétique par voie orale ont indiqué une absorption importante, une biotransformation et une élimination rapide du BPA avec un pic de concentration 6 heures après administration, puis une diminution rapide (temps de demi-vie de 5 heures). Aucune différence entre les sexes n'a été observée (INRS 2010).

À exposition prolongée, le foie et les reins semblent être la cible du BPA. Chez le rat ont été observées des lésions hépatiques et rénales, ainsi qu'une baisse de poids des organes reproducteurs après une exposition de 235 mg.kg<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> pendant 44 jours. Chez le chien, une augmentation du poids relatif du foie est notée.

Le bisphénol-A a été classé par le Bureau Européen des Substances Chimiques (BESC) dans la catégorie 3 des substances toxiques pour la reproduction « substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine ». En terme général, le bisphénol-A est considéré comme ayant une faible toxicité aiguë par voie orale pour les animaux (Tableau 15). L'Union européenne a indiqué qu'il n'est pas irritant pour la peau, qu'il provoque une irritation sévère des yeux et qu'il est un irritant sensoriel pour le tractus respiratoire.

**Tableau 15. DL50/CL50 du BPA (INRS 2010).**

Voie	Espèce	DL50/CL50
Inhalatoire	Rat	> 70 mg. m <sup>-3</sup>
Orale	Rat	3 200 - 5 660 mg. kg <sup>-1</sup>
	Souris	5 200 mg. kg <sup>-1</sup> males
		4 100 mg. kg <sup>-1</sup> females
	Lapin	2 230 mg. kg <sup>-1</sup>
Cutanée	Lapin	3 600 mg. kg <sup>-1</sup>

### **Effets cancérogènes**

In vitro, le BPA n'a pas montré d'effet cancérogène pour les cellules embryonnaires de hamster syrien dans le test de transformation cellulaires. In vivo, chez le rat aucune activité cancérogène n'a été observée. Par contre, il a été noté une baisse de la prise de poids, et une légère augmentation (non significative statistiquement) des leucémies et de la fréquence des fibroadénomes de la glande mammaire chez les mâles. L'exposition prénatale ou néonatale du rat (dose de 25 ou 250 ng/kg) pourrait accroître la vulnérabilité à des transformations néoplasiques dans la prostate et les glandes mammaires du rat adulte (INRS 2010).

### **Effets sur la reproduction et le développement**

A la lumière de bio-essais traditionnels, le BPA était considéré initialement comme un oestrogène environnemental « faible » étant donné qu'il se lie aux récepteurs alpha et bêta des oestrogènes avec une affinité environ 10 000 à 100 000 fois plus faible par comparaison au 17β-oestradiol (ECSC 2008). Cependant, des études récentes montrent que le BPA peut modifier les fonctions cellulaires aux concentrations ou doses sans effet nocif observé (DSENO) déterminées dans les études toxicologiques normalisées. Ainsi, de faibles doses de BPA perturbent les glandes endocrines, y compris les tissus sensibles aux androgènes et oestrogènes, le système immunitaire, la fonction hormonale thyroïdienne et le système nerveux en développement. Le bisphénol-A peut également stimuler les réactions cellulaires susmentionnées à de très faibles concentrations par des mécanismes génomiques (récepteur nucléaire des oestrogènes) ou non génomiques (transduction associée aux membranes ou intracellulaire) (ECSC 2008).

Les effets du BPA chez des animaux de laboratoire à des doses inférieures à la DSENO déterminées pour les paramètres de toxicité systémique et de toxicité pour la reproduction et le développement dans des essais toxicologiques normalisés sont entre autres :

- modifications de la croissance et du développement de la prostate,
- organisation des glandes mammaires, induction de protéines dans l'utérus,
- organisation de circuits sexuellement dimorphes dans l'hypothalamus,
- déclenchement de cycle oestral,
- puberté précoce,
- malformations de l'appareil génital.

### **Effets sur l'homme**

Le rapport de Santé Canada (2008) à partir des études épidémiologiques rapporte un lien entre l'exposition au BPA et l'hyperplasie endométriale, les fausses couches à répétition, le syndrome des ovaires polykystiques et des concentrations élevées d'androgènes (ECSC 2008). Le rapport publié récemment par l'ANSES (2011) estime que les études prises en compte par le rapport de Santé Canada (2008) présentent des biais méthodologiques importants qui empêchent de considérer ces effets comme avérés. A son tour, l'ANSES (2011) sur la base des études épidémiologiques rapporte un effet suspecté du BPA sur la maturation ovocytaire chez la femme (diminution du nombre d'ovocytes après stimulation ovarienne et altération de la qualité des ovocytes collectés) dans un contexte de recours à la procréation médicalement assistée.

Par ailleurs, l'ANSES (2011) rapporte des effets suspectés du BPA sur le métabolisme lipidique et glucidique et le système cardio-vasculaire. Cet effet a été considéré à partir des études épidémiologiques montrant une corrélation entre les teneurs urinaires en BPA élevées et des pathologies cardiovasculaires (maladies coronariennes) et le diabète.

#### ***A.1.3.5 Production, utilisation et consommation***

##### **Production**

La production de BPA est réalisée par condensation catalysée entre le phénol et l'acétone. Cette phase catalytique s'effectue en ayant recours à un acide ou un alcalin. Deux procédés de fabrication existent, le plus classique opère en phase liquide homogène, le second utilise une catalyse hétérogène (INERIS 2010).

La production mondiale annuelle de BPA en 2006 a été estimée à 3,8 millions de tonnes et pour 2011, la demande de BPA pourrait atteindre les 5,5 millions de tonnes. En Europe, 1,6 million de tonnes de BPA ont été produites en 2005. Dans l'Union Européenne 4 sociétés basées en Allemagne, aux Pays Bas, en Belgique et en Espagne en produisent. En France il n'y a pas d'entreprise produisant du BPA (INERIS 2010).

**Tableau 16. Application du BPA (ANSES 2011).**

<b>Application du BPA</b>	<b>Substance / produit .</b>
Monomère dans la synthèse de polymères	Polycarbonates, polyester carbonate, polyarylates, polysulfones, polyétherimides et polyols.
Synthèse de résines	Epoxydes, vinylesters, phénoplastiques, phénoliques, polyesters insaturées
Réactif pour la synthèse de bisphénol A éthoxylé	
Réactif pour la fabrication de retardateurs de flamme	Tétrabromobisphénol A (TBBPA), tétrachlorobisphénol A (TCBPA) et bisphénol A bis (diphénylphosphate) (BDP)
Révéléateur pour papier thermique Dans l'industrie automobile	Antioxydant dans la fabrication des pneus, antioxydant des liquides de freins ou fluides hydrauliques.
Dans les formulations de fongicides (hors UE) Utilisation de polymères à base de BPA dans les cosmétiques (hors France)	Rouge à lèvres, maquillage pour le visage et les yeux, vernis à ongle
Composition de fluides caloporteurs et de lubrifiants	
Agent de traitement pour resurfaçage du béton	
Précurseur dans la synthèse de benzoxazines	

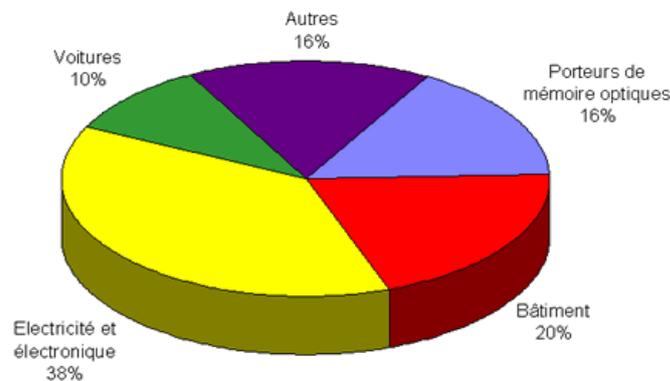
## **Utilisation**

Le BPA est utilisé pour un grand nombre d'applications. La fabrication du polycarbonate et de résines époxydes sont les principales. En moindre mesure, le BPA est utilisé en tant que révélateur dans les papiers thermiques, durcisseur pour les peintures et les laques, plastifiant lors de la fabrication de résines, antioxydant lors de la fabrication de pneus et liquides de freins, réactif pour la fabrication de retardateurs de flamme, entre autres (Tableau 16) (ECSC 2008, INERIS 2010, ANSES 2011).

### ***- Secteurs d'utilisation du polycarbonate***

Les domaines d'utilisation des polycarbonates sont très larges. Ainsi, son usage est répandu dans le secteur électrique, la construction, l'automobile, les biens de consommation, entre autres. La Figure 8 présente la distribution des consommations des polycarbonates par domaines d'utilisation.

L'utilisation de polycarbonates dans le secteur électrique constitue le domaine d'application le plus important avec une consommation de 38% (BelgoChlor, 2006). Dans le secteur du bâtiment (consommation estimée à 20%), les polycarbonates sont employés en remplaçant souvent le verre ou l'acryl dans la construction de toits transparents, de serres, coupoles et vérandas. Ils sont utilisés pour la fabrication des plaques alvéolaires isolantes sous la couverture des plaques compactes pour le bardage de bâtiments industriels et sportifs, et des plaques des tunnels des parcs zoologiques, des centres administratifs de grandes villes et des centres universitaires. Les plaques ou feuilles en polycarbonate sont utilisées dans les vitraux, les systèmes de signalisation de bureaux, les panneaux modulaires de bureau, les coupoles, les parois de cabine de douche et les abribus. En outre, l'application des polycarbonates se développe dans le cadre de la récupération de l'énergie solaire. En effet, les plaques transparentes de polycarbonate servent de couverture au système du capteur-stockeur solaire (Dumont 2007).



**Figure 8. Secteurs d'application des polycarbonates (BelgoChlor, 2006).**

Dans le secteur du transport, les polycarbonates sont utilisés dans les panneaux de signalisation sur les lignes de chemin de fer et dans certains articles automobiles tels que le vitrage de sécurité, les grilles de radiateurs et de ventilation, les dispositifs d'éclairage intérieur, les phares avant de voitures, les pare-chocs, les pare-brises de motos et casques, les modules de toit des voitures, les pièces de décoration intérieure de tableau de bord ou portière, entre autres (Pardos 2002, INERIS 2010, ANSES 2011).

En outre, les polycarbonates sont employés pour la fabrication de produits destinés à l'emballage alimentaire (bonbonnes d'eau réutilisables, les biberons, la vaisselle, le petit électroménager de cuisine, les récipients de conservation, etc.), de produits plastiques non alimentaires (lunettes, montures, verres solaires, les CD, DVD, écrans de protection) et dans certains équipements médicaux (oxygénateurs de sang, respirateurs dialyseurs et instruments à usages uniques (BelgoChlor, 2006, Plastics Europe 2010, (INERIS 2010)).

#### - Secteurs d'utilisation des résines époxy

Les résines époxy sont utilisées pour leur capacité de protection contre la corrosion et leur stabilité thermique. Les différents usages des résines époxydes sont (Bardonnnet 1992, INRS 2002), BelgoChlor 2006, Plastics Europe, 2007) :

- le vernissage intérieur des boîtes de conserve,
- les revêtements de sols (revêtements de garages, les douches et les entrepôts de produits dangereux),
- les revêtements de contenant métallique (containers maritimes, citernes, tours réfrigérantes, réservoirs de stockage industriels (métal et béton)),
- les revêtements de ponts en acier, d'armatures en acier des bâtiments (panneaux sandwichs en tôle d'acier revêtue) et ponts en béton
- les revêtements des tubes et canalisations de gaz, d'eau potable (en béton et en métal),
- la peinture anticorrosion des carrosseries de véhicules (sous-couches),
- la protection des coques de bateaux (vis-à-vis non seulement de l'eau, mais aussi des moisissures, des champignons...),
- renforcement du tablier des routes au niveau des « points noirs » (par exemple les zones de freinage, soumises à une plus grande usure),
- les composites (raquettes, planches de surf, casques, tuyaux, pales d'éoliennes...),
- les adhésifs structuraux (colle qui supporte une partie des efforts mécaniques que doit supporter une structure) utilisés pour les garnitures de frein, les ferrites de moteurs, réparation de fissures de barrage,
- l'encre d'imprimerie,
- les composites dans les coques de navires,
- fabrication d'éléments structurels pour avions, fusées et satellites (morceaux d'ailes et de queues, les portes, les hélices des hélicoptères, la coque des avions de tourisme),
- la construction de panneaux métalliques (toitures métalliques) et de panneaux en bois agglomérés,
- les outils et équipements de jardinage,
- les pièces de voitures (coiffes des distributeurs de courant et ressorts à lames) et revêtements automobiles (carrosseries entières de voitures de course)
- les cartes de circuits imprimés,
- les équipements électroménagers (frigidaires, lave-vaisselles, aspirateurs),

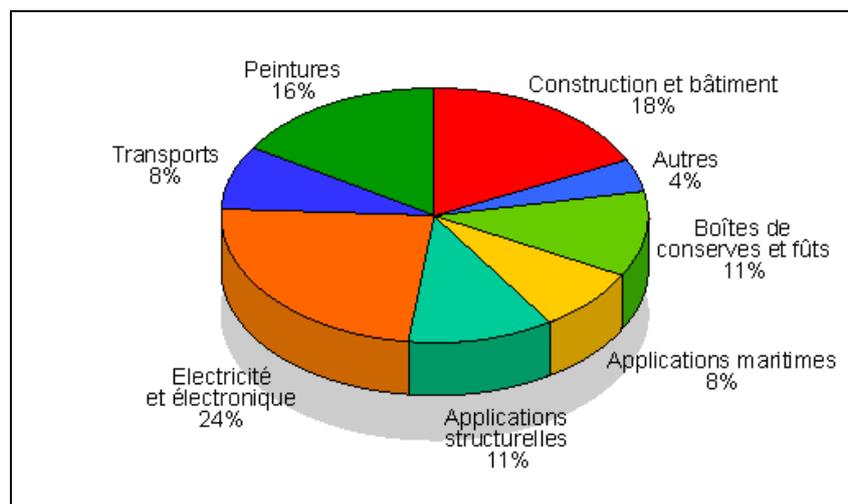


Figure 9. Secteurs d'application des résines époxy (BelgoChlor, 2006).

Les résines époxy sont le liant par excellence pour le béton mortier, et pour le plâtre utilisé dans la restauration des monuments historiques et des oeuvres d'art, les travaux

d'étanchéité pour les murs de tunnels, ainsi que pour rendre les cheminées imperméables à la fumée.

Les combinaisons époxy - bitume constituent des liants très utilisés dans la préparation de peintures antirouille pour cloisons de navires, conduites immergées et les plates-formes de forage.

- *Secteurs utilisation pour les autres polymères et résines contenant du BPA*

Le Tableau 17 synthétise les secteurs d'utilisation des autres polymères ou résines susceptibles de contenir du BPA.

**Tableau 17. Applications des polymères et résines susceptibles de contenir du BPA (ANSES, 2011)**

<b>Polymère ou résine</b>	<b>Secteur d'application</b>
Polyester carbonate	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Automobile et transport</li> <li>- Produits de consommation : parties de sèche-cheveux, parties de fer à repasser, portes de micro-ondes...</li> <li>- Électrique/Electronique : fusibles, interrupteurs, réflecteurs et diffuseurs de lumière...</li> <li>- Industrie : masque de protection, témoins lumineux...</li> <li>- Médical : dans les autoclaves, éclairages pour chirurgie, emballage médical...</li> </ul>
Polyarylates	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Équipements médicaux</li> <li>- Traitement des eaux : conduites, pompes.</li> <li>- Automobile</li> <li>- Aéronautique.</li> </ul>
Polysulfones	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Médical : plateaux chirurgicaux, humidificateur...</li> <li>- Electroménager : ustensiles de micro-ondes, distributeurs, pièces de cafetières, de cuisinières, de sèche-cheveux...</li> <li>- Matériau de membranes de filtration : hémodialyse, eau potable, séparation de</li> <li>- Gaz, agroalimentaire</li> <li>- Plomberie</li> </ul>
Polyétherimides	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Médicaux.</li> <li>- Electroniques et électriques : éléments d'antennes-satellites, éléments de piles à combustibles au méthanol.</li> <li>- Automobile.</li> <li>- Aéronautique : pièces dans l'aviation, éléments de cockpits, des radômes (pièces de protection de radars).</li> <li>- Alimentaire : éléments de pompes de distributeurs de boissons</li> </ul>
Polyols	<p>Synthèse de polyuréthane utilisé principalement pour la fabrication de :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mousses souples.</li> <li>- Plastiques et peintures pour l'ameublement, l'automobile, du cuir synthétique, plastiques industriels, entre autres.</li> </ul>
Résines vinylesters	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Construction automobile et maritime.</li> <li>- Piscines,</li> <li>- Mortiers et bétons,</li> <li>- Revêtements (sols, etc.),</li> <li>- Supports de fibres optiques,</li> <li>- Aéronautique,</li> <li>- Bouteilles de gaz.</li> </ul>

Polymère ou résine	Secteur d'application
Résines phénoplastes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Industrie du bois : contreplaqués, panneaux de particules.</li> <li>- Industrie du papier : stratifiés, séparateurs de bacs d'accumulateurs, filtres.</li> <li>- Isolation : agglomération de fibres, mousses.</li> <li>- Abrasifs pour meules et papiers.</li> <li>- Matériaux de friction : freins et embrayages.</li> <li>- Industrie du caoutchouc et des adhésifs,</li> <li>- Revêtements : peintures, couches de protection, fils émaillés, encres d'imprimerie.</li> <li>- Haute technologie : obtention de carbone et de graphite, composites.</li> </ul>
Résines polyesters insaturées	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vernis pour meubles (application ancienne).</li> <li>- Gel-coats : utilisés comme couche extérieure sur les bateaux, avions, piscines...</li> <li>- Boutons.</li> <li>- Inclusions.</li> <li>- Mastics : étanchéité, scellement, réparation automobile.</li> <li>- Construction : mortiers et bétons. marbre reconstitué, faux bois, faux ivoire, etc.</li> </ul>
Bisphénol A éthoxylé	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intermédiaire dans la fabrication de certains types de résines époxy.</li> <li>- Vernis pour bois.</li> <li>- Encres</li> </ul>

#### - Utilisation du BPA dans le PVC

Dans le domaine de la fabrication du PVC, selon la (ECB 2003a), le BPA est utilisé en tant que :

- antioxydant dans le traitement du PVC,
- constituant d'un pack d'additif pour le traitement du PVC,
- agent antioxydant dans la production de plastifiants utilisés dans la transformation du PVC

Selon une enquête commandée par l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire) dans le secteur industriel Française concerné par le BPA, il en ressort que le BPA a été employé en tant que stabilisant dans la fabrication d'esters lesquels sont utilisés en tant que plastifiants du PVC principalement dans le secteur automobile, dans les tuyaux et les plaques de tableau de bord. Selon cette enquête, une seule entreprise a signalé avoir utilisé des esters stabilisés au BPA lors de la production de PVC (ANSES 2011).

Avant 2003, le BPA a été utilisé comme inhibiteur pendant la phase de polymérisation du PVC, cependant cet usage a cessé volontairement dans l'UE.

#### - Utilisation du BPA dans la synthèse de retardateurs de flamme

Tétrabromobisphénol-A (TBBPA) : Le TBBPA pourrait être transformé partiellement en bisphénol A dans les stations d'épuration ou dans l'environnement. Il est employé comme retardateur de flamme de : résines époxydes, polycarbonates, résines phénoliques pour circuits imprimés, polyester insaturés et polyterephalate (ANSES, 2011)

Tétrachlorobisphénol A : Additif employé dans les polymères, les résines époxy, les résines phénoliques et les adhésifs.

Bisphénol A bis (diphénylphosphate) (BDP) : Le BDP est susceptible de se dégrader en bisphénol A dans l'environnement aquatique. Il est utilisé en tant qu'alternative aux retardateurs de flamme halogénés.

#### - Utilisation du BPA dans l'industrie automobile

Liquides de frein : Des dérivés du BPA sont utilisés dans les fluides hydrauliques, notamment le TBBPA. Le BPA lui-même est parfois ajouté à de faibles concentrations à

des liquides de freins ou fluides hydrauliques en tant qu'antioxydant. Cet usage représente en Europe environ 45 tonnes par an (Chiffres 1996/1999, CE, 2003a cité Anses, 2011). Selon l'Union Française des Industries Pétrolières (UFIP) le BPA est utilisé dans certaines formulations de liquides de frein à une concentration inférieure à 1% (Anses, 2011).

**Pneumatiques :** Le BPA est employé comme antioxydant dans la matrice de polymère de pneus. Dans l'Union européenne, une seule industrie utiliserait le BPA comme composant des pneus de voiture. 110 tonnes/an de BPA sont employées dans la fabrication de pneus en Europe (ECB 2010).

**Produits d'entretien de véhicules :** Suite à une interrogation de la base nationale des produits et compositions (BNPC) en février 2011, l'Anses rapporte la présence de BPA dans les produits d'entretien mécanique des véhicules à une concentration massique de 0,3 à 1 %.

*- Utilisation du BPA dans l'industrie de peintures*

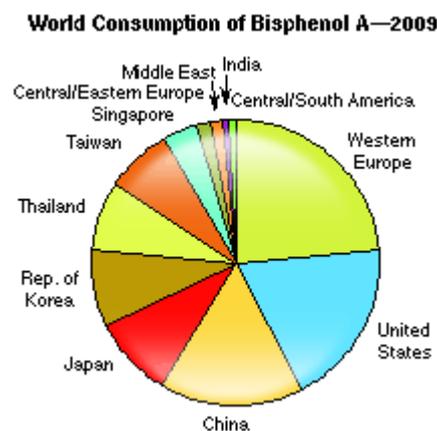
Les bisphénols peuvent être utilisés dans les durcisseurs de peintures (ANSES 2011).

*- Utilisation du BPA dans le papier thermique*

Le papier thermique est utilisé principalement pour les reçus (facturettes de cartes bancaires, reçus loto, etc.), les tickets (cinéma, concerts, ...), les étiquettes d'identification (colisage, pesage des fruits et légumes en libre-service, identification des aliments frais préemballés, etc.), les badges d'identification.

**Consommation**

Du fait des nombreux usages du BPA et de la forte demande en polycarbonate, la consommation de BPA a fortement augmenté dans l'Union Européenne. Ainsi, pour les périodes entre 1996-1999 et 2005-2006, 685 000 et 1 084 870 tonnes/an de BPA ont été consommées respectivement (INERIS,2010). Au niveau mondial, la consommation a augmenté à un taux moyen annuel d'environ 10 % de 2003 à 2006. La demande de BPA est supposée atteindre les 5,5 millions de tonnes en 2011 (SRI Consulting, 2010).



**Figure 10. Consommation mondiale de BPA en 2009. (SRI Consulting)**

En 2009, les plus gros consommateurs de BPA dans le monde ont été l'Europe de l'Ouest et les États-Unis. La consommation de BPA en Asie (à l'exception du Japon) croît très rapidement (SRI Consulting, 2010). La Figure 10 représente la consommation des BPA dans le monde en 2009.

**A.1.3.6 Règlementation**

Dans l'Union européenne, depuis le premier avril 2011 la fabrication de biberons en polycarbonate est interdite ainsi que leur importation et mise sur le marché depuis le premier juin 2011 (règlement (UE) 321/2011) (CE 2011b).

La Commission européenne conformément au règlement (UE) No 10/2011 du 14 janvier 2011 a autorisé le BPA dans les matériaux en contact avec des aliments avec une limite de migration spécifique de 0,6 mg/kg (CE 2011a).

Le Bisphénol A entre dans le champ de la Réglementation REACH (CE 2006) concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.

Le BPA est inscrit au sein de l'annexe III de la Directive cadre sur l'eau 2000/60/CE (CE 2000) comme substance soumise à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire.

Au Canada le gouvernement a décidé en mars 2010 d'interdire l'importation, la vente et la publicité de biberons en polycarbonate. L'interdiction a été appliquée alors que le marché des biberons en polycarbonate avait déjà pratiquement disparu. Le gouvernement canadien travaille également dans le développement et l'application de codes de conduite pour réduire la quantité de BPA dans les laits en poudre en boîte.

Aux États-Unis, plusieurs états ont également interdit l'utilisation du BPA dans la fabrication de biberons. En France, un grand nombre d'industriels français ont décidé de façon unilatérale de se passer de BPA pour la production de certains articles dédiés à l'alimentation des nourrissons (INERIS, 2010).

### A.1.3.7 Évolution des usages

Ces dernières années, une forte inquiétude dans la population a été créée du fait de nombreuses interrogations suscitées par les scientifiques au sujet des effets du Bisphénol-A sur la santé. C'est ainsi, que la demande de produits sans BPA s'accroît et que la fabrication des matériaux à application médicale, emballages alimentaires et des bouteilles et biberons évolue vigoureusement.

Certains produits sont déjà utilisés pour la substitution de BPA au sein des matériaux (Tableau 18). Néanmoins, peu d'information est disponible quant à l'innocuité sanitaire de ces molécules de substitution.

Une autre alternative de substitution de BPA a consisté à l'utilisation des matériaux n'en contenant pas, comme c'est le cas du remplacement des biberons en polycarbonates contenant du BPA par des biberons en verre n'en contenant pas.

**Tableau 18. Produits de substitution de BPA pour différentes applications (INERIS, 2010).**

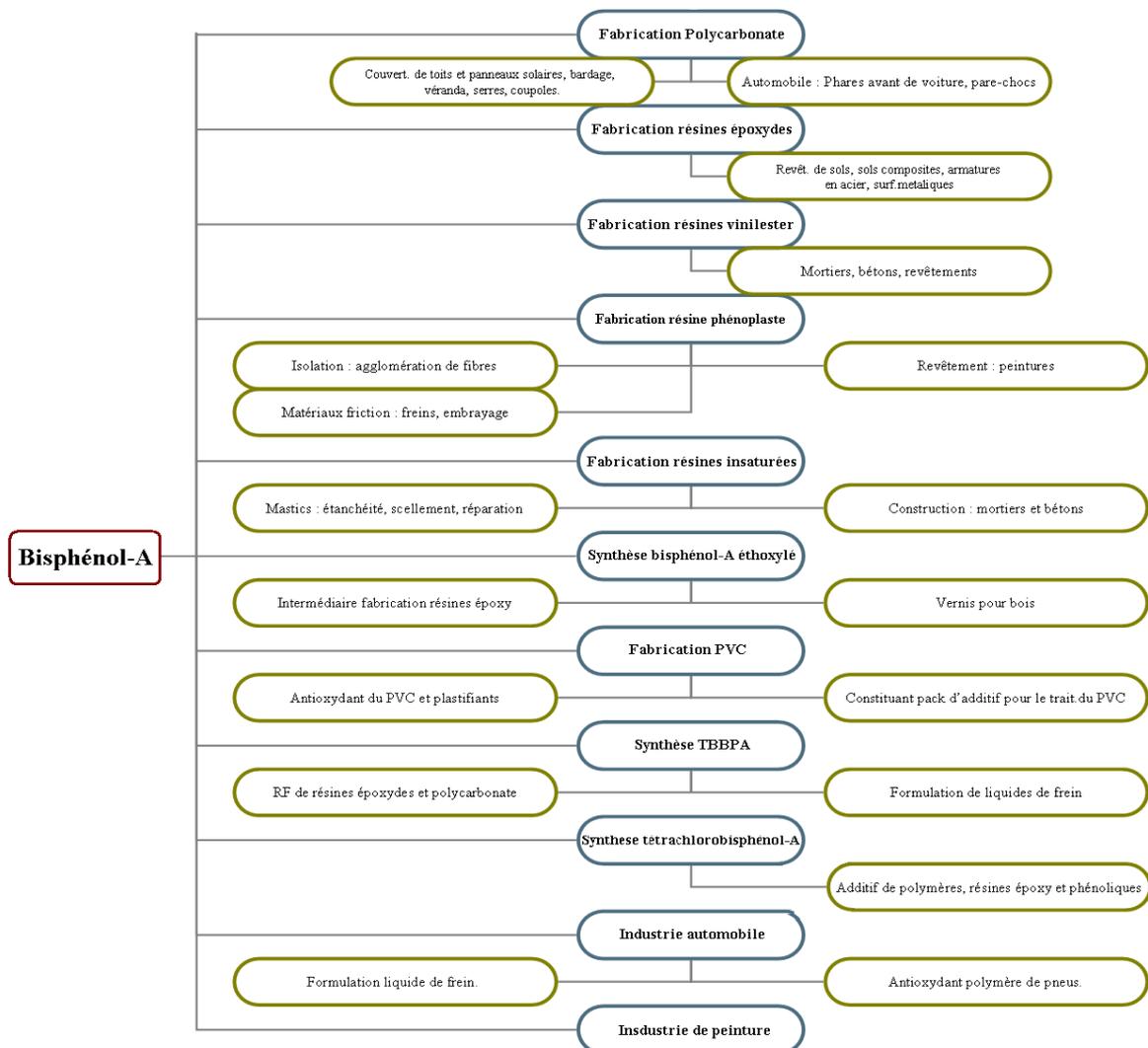
Application	Produits de substitution	Application	Produits de substitution
Polycarbonate	Polyamide (PA) - Nylon 11, Nylon 66 et Nylon 12.	Papiers thermiques	4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-m-cresol)
	Polyéthylène Haute Densité (HDPE)		2,6-di-tert-butyl-p-cresol octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate
	Polypropylène (PP)		pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4hydroxyphenyl)propionate)
	Copolyester TRITAN		1,1,3-Tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-t-butylphanyl)butane
	Polyethersulfone (PES)		
	Polyéthylène téréphtalate (PET)		
	Verre		
	Acier inoxydable sans étain		
Résines époxydes	Oléo-résines (mélange d'huiles et de résines naturelles)	Applications médicales	Terpolymère acrylique Copolymère de styrène-butadiène
	Polyéthylène téréphtalate (PET)		Polyamide (PA)
	Polyacrylates		Polypropylène Copo STAT
	Polyester (63148-69-6)		
Encres d'impression	Polyacrylates		
	Colophane polymérisée		

### A.1.3.8 Conclusion

Le bisphénol-A est une molécule de synthèse qui n'est pas présente à l'état naturel. Sa présence dans l'environnement résulte donc des activités anthropiques. Le BPA se dégrade rapidement dans les milieux aquatiques. Selon les données disponibles, le BPA n'est pas persistant en conditions aérobies. Par contre, en conditions de faible concentration en oxygène le BPA présente une résistance à la biodégradation.

Le bisphénol-A a été classé par le Bureau Européen des Substances Chimiques (BESC) dans la catégorie 3 des substances toxiques pour la reproduction « substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine ». Il est inscrit au sein de l'annexe III de la Directive cadre sur l'eau 2000/60/CE (CE 2000) comme substance soumise à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire. Dans l'union européenne, la fabrication de biberons en polycarbonate est interdite depuis avril 2011 ainsi que leur importation et mise sur le marché depuis juin 2011. Cependant, le BPA est encore autorisé dans les matériaux en contact avec des aliments.

Le bisphénol-A est utilisé dans une grande diversité d'applications et donc il est présent dans une grande variété d'articles susceptibles d'émettre du BPA dans l'environnement. La Figure 11 présente les applications du BPA d'intérêt à l'égard de cette étude, c'est-à-dire les applications du BPA susceptibles de se trouver en contact direct avec de l'eau de pluie.

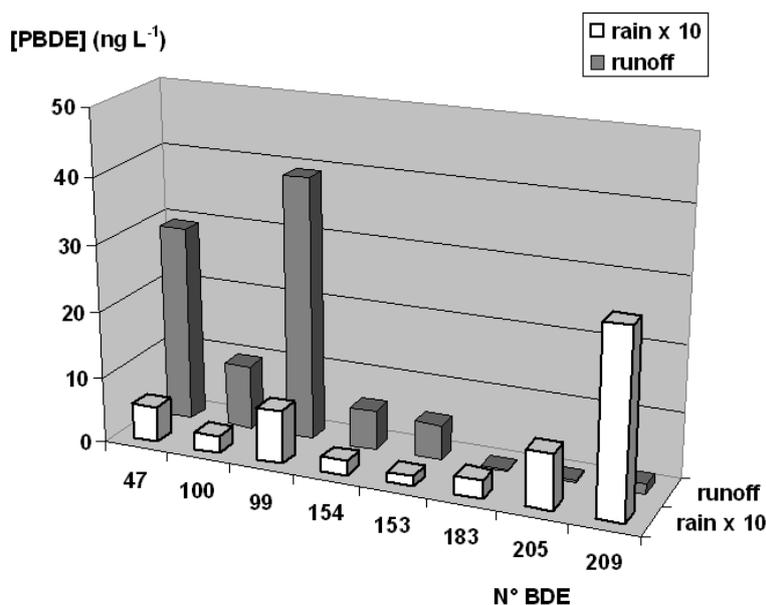


**Figure 11. Applications du bisphénol-A susceptibles de rentrer en contact avec de l'eau de pluie**

## A.2 OCCURRENCE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT.

### A.2.1 ETUDES CONDUITES DANS LES EAUX PLUVIALES ET EAUX DE RUISSELLEMENT

La présence d'AP, PBDE et bisphénol A dans les eaux de ruissellement est très peu documentée. Dans le cas des PBDE, des études récentes conduites au Royaume-Uni (Rule et al. 2006) et en France (Muresan et al. 2010) se sont intéressées à leur suivi et leur quantification dans les eaux de ruissellement des zones urbaines. Rule et al., 2006 rapportent des concentrations en PBDE inférieures aux limites de détection ( $0,050 \mu\text{g. L}^{-1}$ ) pour tous les échantillons analysés. En France, Muresan et al., (2010) ont mesuré 8 congères des PBDE (BDE-47, -99, -100, -153, -154, -183, -205 and -209) dans l'eau de pluie (8 échantillons) et les eaux de ruissellement (13 échantillons) d'un bassin versant urbain de 270 ha à caractère résidentiel très dense en région parisienne. La concentration moyenne pour la somme des 8 PBDE dans la phase dissoute des eaux de ruissellement est d'environ un ordre de magnitude supérieure à celle mesurée dans la pluie :  $0,095$  vs  $0,006 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les congères majoritaires sont le BDE-47 et le BDE-99 dans les eaux de ruissellement et le BDE-205 et BDE-209 dans l'eau de pluie (Figure 12). Les auteurs montrent un transfert non négligeable de BDE-47 et BDE-99 par les surfaces imperméables aux eaux de ruissellement. Il faut souligner que dans cette étude les concentrations en PBDE dans les matières en suspension n'ont pas été analysées. Les PBDE se retrouvant majoritairement dans cette matrice, il se peut que les résultats obtenus de cette étude ne soient pas représentatifs.



**Figure 12. Concentration de PBDE dans la phase dissoute des eaux de ruissellement et des eaux de pluie**

En ce qui concerne les alkylphénols, certaines études ont mis en évidence leur présence dans les eaux pluviales. Ainsi, en Allemagne (Fries & Puttmann 2004) rapportent la présence de 4-NP dans les eaux de ruissellement de toitures (ERT) en zone rurale. Un seul événement pluvieux a été échantillonné. Les concentrations du 4-NP dans les ERT ( $0.078$  et  $0.123 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) se trouvent dans la gamme de concentrations mesurées dans les eaux de pluie ( $0.030$  à  $0.599 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

En France, trois études ont mis en évidence la présence des alkylphénols dans les eaux de pluviales urbaines et/ou industrielles (Zgheib 2009, Becouze-Lareure 2010, Bressy et al. 2011). L'étude conduite par Zgheib (2009) a montré la présence des AP (NP et OP) dans les eaux de ruissellement à l'exutoire de 3 bassins versants à occupation de sols différents (pavillonnaire, urbain dense et urbain très dense). Les concentrations des alkylphénols sont présentées dans le Tableau 19.

**Tableau 19. Concentrations ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des alkylphénols dans les eaux de ruissellement (Zgheib 2009).**

	Pavillonnaire			Urbain dense			Urbain très dense		
	min	méd	max	min	méd	max	min	méd	max
Nonylphénol	0,30	0,55	5,24	1,59	4,52	9,17	0,42	0,58	0,93
para-tert-octylphenol	<LD	0,06	0,13	0,11	0,19	0,26	< LD	0,10	0,16
4-ter-butyl phenol	0,07	0,11	0,16	0,13	0,15	0,20	< LD	0,05	0,11

Bressy et al. 2011 se sont intéressé au suivi des alkylphénols (NP et OP) dans les retombés atmosphériques, les eaux de ruissellement (bâtiments, voirie) et les eaux pluviales. L'étude a été conduit dans un bassin versant peri-urbain résidentiel. Les concentrations obtenues par Bressy et al. 2011 sont présentées dans le Tableau 20.

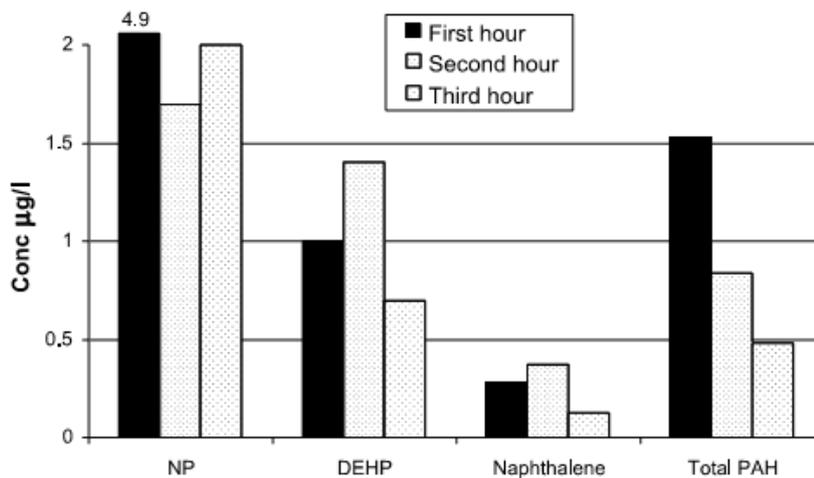
**Tableau 20. Concentration en NP et OP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) mesurées dans les retombées atmosphériques, les eaux de ruissellement (bâtiments et voiries) et les eaux pluviales (médianes, 1<sup>er</sup> et 9<sup>e</sup> décile) (Bressy et al. 2011).**

Type d'échantillon	Nonylphénols	Octylphénols
Ret. Atmosphériques (n = 15)	0,17 (0,05 - 0,30)	0,008 (0,003 - 0,03)
Ruiss. Bâti (n = 9)	0,56 (0,15 - 0,75)	0,03 (0,02 - 0,04)
Ruiss. Voirie (n = 2)	1,5 et 1,9	0,11 et 0,21
Eaux pluviales (n = 11)	0,47 (0,16 - 0,92)	0,036 (0,01 - 0,07)

En comparant les concentrations en NP et OP mesurées dans les différents compartiments étudiés, les auteurs mettent clairement en évidence les apports locaux en NP et OP aux eaux de ruissellement. Ces apports proviennent très probablement de la dégradation des APEO se trouvant dans les peintures, les plastiques, les détergents, les matériaux de construction (béton) et les formulations de pesticides (Bressy et al. 2011).

Becouze-Lareure (2010) a suivi 4 alkylphénols (nonylphénol (NP), 4-nonylphénol (4 NP), octylphénol (OP) et para-ter-octylphénol (PTO)) dans les eaux pluviales provenant de deux bassins versants à occupation de sol différent (résidentiel drainé par un réseau unitaire et industrielle avec réseau séparatif). Uniquement 2 AP ont été relevés, le NP et le PTO. Le nonylphénol a été trouvé dans la totalité des échantillons indépendamment du site considéré. Les concentrations en NP varient entre 0,07 et 0,74  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans le bassin versant résidentielle (B.V) et entre 0,13 et 1,31  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le B.V industrielle. En ce qui concerne le PTO, la gamme des concentrations mesurées pour le B.V résidentielle et industrielles varient respectivement de <l.d à 0,19 et de <l.d à 0,23  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

En Angleterre, Rule et al., 2006 ont étudié la variabilité de la concentration des NP et NPEO dans les eaux de ruissellement urbaines provenant de zones à occupations des sols différentes (résidentielle, semi industriel et industriel). Les NP ont été détectés dans tous les échantillons. Des fortes concentrations ont été mesurées au début de l'événement. Pour un épisode pluvieux échantillonné dans la zone semi industrielle, les concentrations en NP ont varié entre 1,7 et 4,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 13).



**Figure 13. Concentration de NP, DEHP, Naphthalene et PAH au cours d'un évènement pluvieux dans une zone semi-industrielle à Londres (Rule et al. 2006).**

Pour les NPEO, des fortes variations de concentration ont été observées entre les différents sites étudiés (20 à 400  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). La plus forte concentration a été détectée dans un échantillon provenant de la zone semi-industrielle. Les auteurs attribuent la présence de NP et NPEO dans les eaux de ruissellement à l'utilisation de détergents lors du lavage des automobiles.

En Suède, la présence de NP et NPEO dans les eaux de ruissellement urbaines a été évaluée par (Bjorklund *et al.* 2009) sur 3 bassins versant. Le 4-NP est présent dans 57% des échantillons ( $n = 13$ ) avec des concentrations qui vont de 0,1 à 1,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (limite de détection (l.d) de 0,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). La présence de NPEO a été rapportée uniquement sur 1 des 3 bassins versant et dans un seul échantillon. Les concentrations mesurées pour le NP1EO, le NP2EO, le NP3EO et le NP4EO ont été respectivement de 1,1 ; 2,0 ; 2,2 et 0,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (l.d = 0,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Les plus fortes concentrations en NP et NPEO ont été observées pour le bassin versant présentant un trafic automobile élevé. Cependant, aucune source spécifique aux NP/NPEO n'a été identifiée.

Aux États-Unis un travail effectué par Corsi *et al.*, (2003) a évalué la présence des NPEO dans les eaux de ruissellement d'un aéroport de l'état du Wisconsin. Dans les eaux de ruissellement en amont de l'aéroport, les concentrations de NP ont été inférieures à 0,04  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , tandis qu'en aval elles ont varié entre 0,98 et 7,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Dans le milieu récepteur la concentration en NP a atteint 3,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Pour les NP1EO, NP2EO et NP $n$ EO ( $n = 3 - 15$ ) les concentrations dans les eaux de ruissellement ont varié respectivement entre 6,1-20,8 ; <0,01-22,4 et 108-1 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . La gamme de concentrations dans le milieu récepteur varie de 1,47 à 20,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le NP1EO, de 0,93 à 1,26  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le NP2EO et de 16,7 à 74,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le NP $n$ EO. La présence de NP dans ces eaux est attribuée à la dégradation de NPEO présent dans les formulations des dégivreurs et anti-givreurs (Corsi *et al.* 2003).

En Norvège, Aabøe *et al.* 2004 ont identifié la présence de OP et bisphénol-A dans les eaux de ruissellement d'une autoroute. Un seul échantillon a été collecté et analysé. Les concentrations mesurées sont de 4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'OP et de 3  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le bisphénol-A. Le nonylphénol n'a pas été détecté (limite de détection de 0,03  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Aabøe *et al.* 2004).

Eriksson *et al.* 2007 cite deux études effectuées au Danemark où les NP ont été quantifiés. Une étude a été conduite sur les eaux de ruissellement provenant d'une autoroute (Lehmann et Holm., 1998), l'autre a été effectuée sur des eaux pluviales échantillonnées dans une zone urbaine et des eaux de ruissellement provenant d'une route (Kjølholt, et al., 1997). Les concentrations en NP rapportées dans ces études sont

de 5,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour les eaux pluviales et de 0,01 à 5,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour les eaux de ruissellement (Eriksson et al. 2007).

Enfin, Les NP et NPEO ont été identifiés dans les rejets d'eaux pluviales des zones urbaines et industrielles de la baie de Hong-Kong (Kueh & Lam 2008). La gamme des concentrations rapportées dans cette étude pour le NP et NPEO se trouve entre 0,08 - 12,0 et 0,25 - 29,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivement.

**Tableau 21. Concentrations en AP et APEO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) répertoriées dans la littérature pour les dans les eaux de pluie, retombées atmosphériques, eaux de ruissellement et eaux pluviales.**

Référence	Type de matrice	NPs	OPs
Fries & Puttmann 2004	Eau de pluie	0,03-0,60	-
	Ruiss. Toiture (zone rurale)	0,078-1,23	-
Zgheib 2009	Eaux pluviales	Pavillonnaire	0,3-5,24 <L.D-0,13
		Urbain dense	1,59-9,17 0,11-0,26
		Urbain très dense	0,42-0,93 <L.D-0,16
Bressy et al. 2011	Ret. Atmosphériques	0,05 - 0,30	0,003 - 0,03
	Ruiss. Bâti	0,15 - 0,75	0,02 - 0,04
	Ruiss. Voirie	1,5 / 1,9	0,11 / 0,21
	Eaux pluviales	0,16-0,92	0,01-0,07
Becouze-Lareure 2010	Eaux pluviales	Zone résidentielle	0,07-0,74 -
		Zone industrielle	0,13-1,31 -
Rule et al., 2006	Eaux pluviales	1,7-4,9	-
Aabøe et al. 2004	Ruiss. Autoroute	-	4
Bjorklund et al. 2009	Eaux pluviales	0,1-1,2	-
Kueh & Lam 2008	Eaux pluviales (zone urbaine et industrielle)	0,08-12	-
Corsi et al. 2003	Ruiss. Piste d'aéroport	0,04-7,7	-
Kjølholt, et al., 1997, Lehmann et Holm., 1998	Ruiss. Route	0,01 - 5,6	-
Kjølholt, et al., 1997	Eaux pluviales	5,8	-

### A.2.2 CONCLUSION

A l'heure actuelle, les études conduites sur la quantification des alkylphénols (AP), aliphénols éthoxylés (APEO), polybromodiphényléther (PBDE) et le bisphénol-A (BPA) dans les eaux de ruissellement et les eaux pluviales sont limitées. Une seule étude rapporte la présence de PBDE dans ce type de matrice (Muresan et al. 2010). Cependant, les résultats de ce travail sont à prendre avec précaution en raison de l'absence de mesures de PBDE dans les matières en suspension de l'eau. Pour le BPA, une seule étude documente sa présence dans les eaux de ruissellement. Il s'agit du travail effectué par Aabøe *et al.* 2004 sur les eaux de ruissellement d'une autoroute. La concentration de BPA mesurée est de  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , concentration élevée par rapport au PNEC (Predictive No Effect Concentration) estimée à  $1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$  (ECB 2010). En fin, pour ce qui concerne les AP et les APEO, une dizaine d'études répertorient leur présence dans les eaux de ruissellement et/ou les eaux pluviales. Les concentrations répertoriées dans les différentes études restent assez variables entre elles (Tableau 21) et largement supérieures aux Normes de Qualité Environnemental (NQE) fixées à  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le nonylphénol et à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le octylphénol (CE 2008). Les auteurs s'accordent à dire que en milieu urbain les matériaux de construction (béton, peintures, plastiques) ainsi que le secteur automobile sont des voies importantes d'introduction des AP et APEO aux eaux pluviales (Bjorklund et al. 2009, Bressy et al. 2011, Zgheib 2009) .

## **B ETUDE EXPERIMENTALE – POTENTIEL D’EMISSION DES ALKYLPHENOLS ET DU BISPHENOL-A PAR LES MATERIAUX ET PRODUITS ISSUS DE LA CONSTRUCTION ET DU SECTEUR AUTOMOBILE**

Des nombreux produits et/ou matériaux issus du secteur de la construction et du transport et susceptibles de rentrer en contact avec l’eau de pluie, contiennent des alkylphénols, ou du bisphénol-A. Pour les applications de PBDE, nous avons pu remarquer que leur utilisation dans le secteur de la construction/bâtiment et de l’automobile concerne essentiellement les équipements d’intérieurs, et très rarement les éléments extérieurs.

A partir des éléments obtenus dans la littérature et en prenant en compte la représentativité des produits dans le marché français, dix sept produits ont été choisis à fin d’effectuer des tests qui permettront ensuite évaluer les émissions des AP et BPA dans les eaux de ruissellement. Par la suite seront présentés les différents produits choisis pour cette étude et une proposition pour le programme expérimental à mettre en place pour les essais de lessivage.

### **B.1 SELECTION ET DESCRIPTION DES PRODUITS**

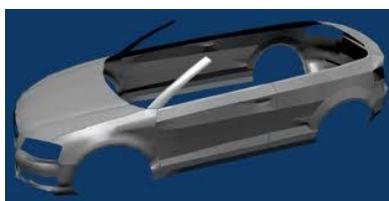
Les produits et matériaux issus du secteur de la construction et du transport susceptibles de rentrer en contact avec l’eau de pluie et de contenir des alkylphénols et/ou du bisphénol-A sont d’une grande diversité. Nous avons donc décidé d’effectuer une sélection des produits en prenant en compte d’une part la représentativité des produits traditionnellement employés dans le domaine de la construction et dans le secteur automobile en France, et d’autre part les matériaux constitutifs de toitures végétalisées mis en place dans le cadre du projet TVGEP et par le Centre d’Etudes Techniques de l’Equipement de l’Est (CETE) . Au total une vingtaine de produits ont été sélectionnés (voir Tableau 22 et Tableau 23).

L’obtention des produits (récupération, achat...) a été effectuée en prenant en compte leur age (produits neufs et usagés), afin d’évaluer pour les produits usagés, l’impact des matériaux encore en place, et pour les matériaux neufs l’impact de l’évolution des réglementations concernant l’utilisation des substances étudiées. Pour chacun des produits sélectionnés, 1 à 3 échantillons ont été testés. La description des matériaux et des produits choisis ainsi que de leur forme d’obtention sont données dans les paragraphes suivants.

#### **Automobile et consommable automobile**



Pneumatique



Carrosserie  
(analyse de peinture)



Liquide de frein, de  
refroidissement et lave-glace

**Tableau 22. Liste de produits sélectionnés pour l’étude d’émission du BPA et des AP. Produits issus du secteur de l’automobile.**

**Tableau 23. Liste de produits sélectionnés pour l'étude d'émission du BPA et des AP.  
Produits issus du secteur de la construction.**

**Matériaux employés dans les toitures végétalisées**



Membranes d'étanchéité SBS



Couche de drainage en polyéthylène recyclé



couche de drainage en polystyrène



Géotextile



Natte de drainage



Substrats monocouche

**Matériaux employés pour la couverture de toits**



Tuile en béton



Plaque en acier



Panneau en polycarbonate alvéolaire

**Matériaux de gouttières, tube de descente ou profile**

**Matériaux employés en menuiserie**

**Matériaux pour revêtement de murs**



Gouttière en PVC



Volet en PVC



Revêtement d'étanchéité SBS

**Béton**



Béton de construction (préfabriqué et armé)



Béton de trottoir et dalle en béton



Béton de réseau

## B.1.1 MATERIAUX DE COUVERTURE ET D'ÉVACUATION DES EAUX PLUVIALES

### **Membrane d'étanchéité en bitume modifié SBS**

Les membranes d'étanchéité sont constituées d'une armature en fibres de polyester non-tissé et de bitume élastomère composé par un mélange de bitume sélectionné et de polymères thermoplastiques SBS. La masse bitumineuse peut contenir des agents anti-racines empêchant la pénétration des racines à travers le complexe étanche. La face supérieure est protégée par une autoprotection minérale « paillettes ardoise » et la face inférieure est recouverte d'un film thermo-fusible. Lors de cette étude, deux membranes d'étanchéité SBS neuves ont été testées, la première a été fournie par le CETE de l'Est (membrane mise en oeuvre sur la toiture végétalisée du Cete de l'Est), la seconde fait partie des matériaux utilisés pour la mise en place des toitures végétalisées du projet TVGEP sur le site du Cete Ile de France.

### **Tuile en béton**

La tuile choisie est une tuile en béton usagée d'environ une quinzaine d'années. Elle a été récupérée sur un pavillon de Conches sur Gondoire (Dpt. 77). La surface présente une couche de revêtement écaillée et colonisée principalement par des lichens blancs et jaunes. La surface totale de la tuile est de 42 x 33 cm.

### **Panneau en polycarbonate alvéolaire**

Un panneau en polycarbonate alvéolaire neuf à multiples parois a été sélectionné. Il a une épaisseur de 16 mm et un poids approximatif de 2,7 kg/m<sup>2</sup>. Le panneau est revêtu d'un film d'absorption des rayons UV. Ce produit a été acheté dans une grande surface de distribution de matériaux et de produits de construction.

### **Gouttière et descentes en PVC**

Dans le domaine d'évacuation des eaux pluviales, le polychlorure de vinyle (PVC) utilisé pour la fabrication des tuyaux et raccords est généralement du PVC non plastifié ou PVC-U. Les gouttières en PVC sont des éléments opaques et fréquemment de couleur gris pastel ou beige. Dans cette étude, cinq descentes de gouttières (trois neuves, deux usagées) et une canalisation usagée ont été sélectionnées. Deux des trois gouttières neuves ont été achetées dans une grande surface de distribution de matériaux et de produits de construction. La troisième gouttière fait partie des matériaux employés pour la mise en place des toitures végétalisées du projet TVGEP. La canalisation et les gouttières usagées ont été récupérées dans la déchetterie de la ville de Chelles (Dpt. 77). La surface extérieure d'une des deux gouttières usagées est revêtue d'une couche de peinture. L'épaisseur et le diamètre des gouttières testées sont présentés ci-dessous :

- Descente de gouttière neuve 1 : diamètre : 750 mm ; épaisseur : 2 mm ; couleur : beige.
- Descente de gouttière neuve 2 : diamètre : 930 mm ; épaisseur : 3 mm ; couleur : grise.
- Descente de gouttière neuve 3 : diamètre : 980 mm ; épaisseur : 2 mm ; couleur : beige.
- Descente de gouttière usagée 1 : diamètre : 750 mm ; épaisseur : 2 mm ; couleur : grise.
- Descente de gouttière usagée 2 : diamètre : 750 mm ; épaisseur : 2 mm ; couleur : beige.
- Canalisation usagée : diamètre : 750 mm ; épaisseur : 2 mm ; couleur : beige.

## B.1.2 MATERIAUX POUR VEGETALISATION DE TOITURE

### **Couches de drainage**

Deux couches de drainage ont été testées dans ce travail : la première est une couche de drainage en nid d'abeille de maille 50 mm en polypropylène noir issu à 60 % de polypropylène recyclé. Elle présente sur une face un parement synthétique (polyester

noir) résistant et filtrant. Ce matériau a été fourni par le CETE de l'Est. La deuxième est une couche de drainage en polystyrène expansé alvéolé et perforée de 36 mm d'épaisseur avec une densité de 25 kg/m<sup>3</sup> et un poids de 0,7 kg/m<sup>2</sup>. Cette couche de drainage a été employée pour la mise en place de toitures végétalisées du projet TVGEP.

### **Natte de drainage**

La natte de drainage sélectionnée est composée d'un tissu géotextile monofilament léger en polyamide doublé et d'une natte filtrante non tissée en polyamide et polyéthylène. Elle a une épaisseur de 20 mm et un poids surfacique total de 0,5 kg/m<sup>2</sup>. Ce matériau est un produit neuf fourni par le CETE de l'Est.

### **Couche filtrante**

La couche filtrante choisie est un géotextile non-tissé de fibres synthétiques continues en polypropylène. Les fibres sont uniformément réparties et thermosoudées. La masse surfacique de ce matériau est de 0,1 kg/m<sup>2</sup>. Ce matériau est un produit neuf employé pour la mise en place des toitures végétalisées du projet TVGEP.

### **Substrats**

Les substrats sélectionnés sont des substrats de végétalisation drainant et aéré. Parmi les trois substrats étudiés, deux sont composés d'un mélange de pouzzolane, pierre ponce, humus d'écorce d'arbre et compost de déchet vert (substrat SFI 966 et SFX 964). Le troisième substrat (Gravifloor®) est composé d'environ tourbe, écorce et pouzzolane. Il a une granulométrie comprise entre 4 et 17 mm, un pH neutre et une densité de 0,7 à sec et de 1,4 à capacité maximale en eau. Les substrats étudiés ici font partie des matériaux employés pour la mise en place des toitures végétalisées du projet TVGEP.

## **B.1.3 MATERIAUX DE CONSTRUCTION**

### **Plaque en acier**

Une plaque neuve en acier galvanisé prélaqué, simple peau et avec nervures saillantes a été testée lors de cette étude. L'épaisseur de la plaque est de 0,75 mm et son poids de 6 kg/m<sup>2</sup>. Ce matériau a été récupéré dans un chantier à Champs sur Marne (Dpt. 77).

### **Volet en PVC**

Deux volets roulants en PVC ont été sélectionnés. Le premier est un volet traditionnel usagé avec une lame d'épaisseur de 12 mm avec isolant. Ce volet a été récupéré à la déchetterie professionnelle YPREMA située à Lagny-sur-Marne (Dpt. 77). Le deuxième est un volet neuf posé en rénovation, c'est-à-dire prêt à poser, sans travaux lourds, sur des façades existantes. L'épaisseur de la lame est de 4 mm. Le volet a été acheté dans une grande surface de distribution de matériaux et de produits de construction.

### **Revêtement d'étanchéité en bitume modifié SBS**

Un revêtement d'étanchéité neuf, récupéré dans un chantier à champs sur Marne (Dpt.77), a été étudié dans ce travail. Ce revêtement d'étanchéité monocouche est issu d'un mélange de bitume et de polymères thermoplastiques SBS. La face supérieure est composée d'un voile souple et résistant en polyester non-tissé et la sous-face est recouverte d'un film thermo-fusible. L'armature est constituée de fibres de polyester non-tissé.

### **Béton**

Une dizaine de blocs de béton de provenances diverses font partie des matériaux étudiés dans ce travail. Parmi eux, quatre correspondent à des blocs de béton provenant de trottoirs démolis, quatre autres sont des blocs de béton issus de bâtiments démolis. Les deux blocs de béton restants proviennent respectivement d'un bâtiment en construction à Champs sur Marne (Dpt. 77) et d'un réseau d'assainissement. A l'exception d'un béton de trottoir et du béton du bâtiment en construction qui ont été récupérés dans le chantier à Champs sur Marne, les autres blocs nous ont été procurés par une déchetterie

professionnelle « YPREMA » localisée dans la ville d'Emerainville (Dpt. 77). La composition initiale des blocs de béton récupérés n'est pas connue.

#### **B.1.4 MATERIAUX ET CONSOMMABLES AUTOMOBILES**

##### **Pneumatiques**

Quatre pneumatiques usagés ont été testés, parmi lesquels trois pneumatiques de voiture et un pneumatique de moto. Les pneumatiques de voiture ont été fournis par la déchetterie de la ville de Chelles (Dpt 77). Le pneumatique de moto a été fourni par un particulier. Tous les pneumatiques ici testés sont de marques différentes : Hankook, Pirelli, America et Vee Rubber.

##### **Carrosseries**

Les morceaux de carrosseries employés dans cette étude ont été récupérés dans une casse automobile située dans la ville de Villiers sur Marne (Dpt. 94). Les morceaux ont été pris à des endroits différents de la carrosserie et sur des véhicules différents :

- Portière Ford escort 1.6. Année 1989. Peinture métallisée de couleur bleue.
- Toit Corsa. Année 2001. Peinture métallisée de couleur bleu.
- Capot Ford blanc. Année inconnue. Peinture non métallisée de couleur blanc.

##### **Fluides automobiles**

Dans le groupe des fluides automobiles, nous avons cherché à analyser les liquides de freins, les lave-glaces et les liquides de refroidissement. Ainsi, 4 lave-glaces achetés en grandes surfaces, comme le fait habituellement le consommateur ont été analysés.

Pour suivre au plus près les habitudes de consommation des français, nous avons choisi les lave-glaces suivants :

- Premier prix de la marque Carrefour.
- Toutes saisons de la marque Carrefour.
- Lave-glace Holts sans méthanol.
- Lave-glace écologique de la marque Total.

Quatre liquides de refroidissement de types différents ont été également analysés:

- Universel tous moteurs -30°C de la marque Carrefour.
- Liquide de refroidissement -20°C, marque Carrefour.
- Toutes saisons marque Holts.
- Universel toutes moteur -25°C, anticorrosion de la marque Carrefour.

Enfin, trois liquides de freins ont été sélectionnés :

- DOT 4 de la marque Bendix.
- HBF4 de la marque Total.
- Liquide de freins et d'embrayage Ferodo.

## B.2 METHODES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Dans le but de déterminer les possibles émissions des alkylphénols (AP) et du bisphénol-A (BPA) par les produits préalablement choisis, quatre approches ont été conduites.

La première approche est basée sur des essais de lixiviation au méthanol en conditions statiques. Elle visait à déterminer la présence ou l'absence des AP et du BPA dans les matériaux sélectionnés afin de réaliser une sélection plus réduite de matériaux pour les quels le potentiel de lixiviation à l'eau sera étudié.

La deuxième approche consiste en des essais de lixiviation dans l'eau en condition statiques. Son objectif est de quantifier le potentiel de transfert dans l'eau des AP et du BPA contenus par les matériaux. Ces essais sont réalisés sur une sélection de matériaux pour les quels la présence de ces polluants a été prouvée par les essais de lixiviation au méthanol. Cette approche a permis d'établir un profil d'émission des différents matériaux en fonction des niveaux de concentrations mesurés dans le lixiviat d'eau.

La troisième approche est basée sur des essais de simulation de pluie. Elle vise à quantifier l'émission des AP et du BPA dans les eaux de ruissellement par différentes catégories de matériaux dans des conditions d'essai représentatives d'une pluie classique en Ile de France.

Enfin, la quatrième est une approche complémentaire ayant pour but l'analyse directe des fluides automobiles et des substrats des toitures végétalisées afin de déterminer leurs teneurs en AP et BPA.

Toutes les étapes expérimentales effectuées dans chacune des approches considérées sont décrites dans les paragraphes suivants.

### B.2.1 PRECAUTIONS DE MANIPULATION ET SOLVANTS

Afin de garantir la qualité des résultats, des précautions de manipulation ont été prises :

- Le matériel employé est de préférence en verre, préalablement trempé (24h) au détergent TFD 4 (environ 5 %), rincé à l'eau du robinet et ensuite à l'eau osmosée. Après séchage, le matériel est recouvert de papier aluminium puis grillé au four à 500°C pendant 2h.
- Le matériel employé pour le découpage des matériaux a été lavé à l'eau, rincé à l'eau osmosée et ensuite nettoyé avec l'acétone.
- Les molécules étudiées étant à l'état de trace, photosensibles et s'adsorbant facilement sur les parois des contenants, les échantillons sont donc conservés à l'abri de l'air et de la lumière.
- Les solvants employés sont de qualité chromatographique : le dichlorométhane, le méthanol et l'éthylacétate (Suprasolv, Merck).

### B.2.2 PRECONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Un préconditionnement des échantillons est effectué afin d'éliminer la contamination superficielle se trouvant sur les matériaux. Pour cela, chaque échantillon est nettoyé à l'eau du robinet, ensuite à l'eau osmosée et enfin rincé avec du méthanol.

Après la phase de préconditionnement, les gouttières et les volets en PVC, les membranes et le revêtement d'étanchéité, les couches de drainage et le géotextile ont été finement coupés afin d'obtenir des morceaux de taille inférieure à 4 mm.

La tuile en béton, la dalle en béton, les blocs en béton et les substrats de toitures végétalisées ont été broyés à l'aide d'un mortier en acier et ensuite tamisés avec un tamis métallique de taille de maille de 2 mm. Ces échantillons ont été par la suite lyophilisés pendant 48h (Alpha 1-2 LD Plus, Bioblock Scientific).

Pour les pneumatiques, nous avons fait des copeaux très fins en utilisant une perceuse avec une mèche à hélice rapide. Enfin, pour les carrosseries et le panneau en acier, plusieurs morceaux de tailles différentes selon l'essai à effectuer ont été coupés en utilisant une scie à métaux (morceaux de 3,5 x 3,5 cm pour les essais de lixiviation au méthanol et morceaux d'environ 5 x 3 cm pour les essais de lixiviation à l'eau).

Tous les échantillons sont ensuite stockés dans des bouteilles en verre brun jusqu'à leur utilisation. Les échantillons lyophilisés sont conservés en chambre froide à 4 °C.



Morceau de gouttière en PVC

Morceau de béton de trottoir

Copeaux de pneumatiques

**Figure 14. Echantillons découpés pour les essais de lixiviation**

### B.2.3 ESSAIS DE LIXIVIATION DANS DU METHANOL EN CONDITIONS STATIQUES

#### **Méthode de lixiviation**

Pour la plupart des matériaux, le ratio liquide solide (L/S) employé est de 10. Ce ratio est préconisé par la norme NF EN 12457-2 sur la caractérisation des déchets -Lixiviation- Essais de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. Des études scientifiques conduites sur la lixiviation en conditions statiques des matériaux de construction emploient également un ratio L/S de 10 (Legret et al. 2005, Schiopu 2007, Vahcic et al. 2008). Pour des raisons pratiques, les essais de lixiviation ont été conduits sur dix grammes d'échantillon mis en contact avec 100 mL de méthanol.

Le ratio L/S a du être modifié lors des essais conduits sur les matériaux ayant une masse volumique faible (couche de drainage en polystyrène, natte de drainage et géotextile). Ainsi, pour la couche de drainage en polystyrène un ratio L/S de 80 est utilisé (1 g de polystyrène dans 80 mL du méthanol). Pour la natte de drainage et le géotextile le ratio L/S employé est de 20 (5 g de natte de drainage dans 100 mL de méthanol et 1 g de géotextile dans 20 mL de méthanol).

Pour le morceau de carrosserie et pour la plaque en acier, nous avons employé un ratio liquide/surface (L/Surf) égal à 1,6 mL/cm<sup>2</sup> (12 cm<sup>2</sup> de l'échantillon en 20 mL du méthanol). Dans ce cas l'émission est supposée provenir e la couche de peinture en surface et non de la masse du matériau.



**Figure 15. Dispositif expérimental de lixiviation au méthanol pour les matériaux de construction (à gauche) et les morceaux de carrosserie (à droite).**

La liste des matériaux testés en lixiviation au méthanol est présentée dans le récapitulatif présenté à la fin de ce chapitre (Tableau 6).

Les essais de lixiviation au méthanol se sont déroulés pendant 24h et à température ambiante (20 °C). A l'exception des morceaux de carrosserie, tous les matériaux ont été mis sous agitation. Les récipients employés sont des flacons en verre brun avec des bouchons en téflon préalablement lavés. La Figure 15 illustre les dispositifs expérimentaux employés.

### **Traitement de l'éluat et extraction des AP et BPA**

A la fin de la lixiviation, les solutions de méthanol sont dopées par ajout de 50 µL d'étalon interne d'extraction composé de 3 molécules deutérées (BPA-d6, NP1EO-d2 et n-OP-d17). Ces étalons internes permettront d'évaluer le rendement d'analyse pour les composés ciblés. La totalité de l'éluat est ensuite filtrée sur un filtre plissé préalablement lavé au dichlorométhane par sonication pendant 10 minutes. L'éluat récupéré est évaporé à l'évaporateur rotatif (Rotavap WaterBath B-480, Büchi) jusqu'à un volume final d'environ 2 mL et ensuite évaporé à sec sous flux d'azote. L'échantillon est repris dans 500 µL d'un mélange eau/méthanol (50/50, v/v) pour être ensuite purifié.

La purification est effectuée en phase solide (SPE) sur des cartouches Oasis® HLB (200mg/6mL). Le conditionnement des cartouches est réalisé avec 3 mL de méthanol et 3mL d'un mélange eau/méthanol (80/20 v/v). Les échantillons sont ensuite chargés sur la cartouche. Après un lavage avec 3 mL d'eau, les cartouches sont séchées pendant 30 minutes sous flux d'azote puis éluées avec 9 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane/acétate d'éthyle (40/40/20, v/v/v) (protocole mis en place dans le cadre de la thèse de M. Cladière pour la purification des extraits des matières en suspension des eaux de surface). Les extraits sont conservés au congélateur jusqu'à analyse au LC-MS/MS.

### **B.2.4 ESSAIS DE LIXIVIATION DANS L'EAU EN CONDITIONS STATIQUES**

Les essais de lixiviation dans l'eau ultrapure (Elga) ont été réalisés sur une série de matériaux dont la présence des AP et du BPA a pu être mise en évidence lors des essais menés en lixiviation au méthanol. Les matériaux choisis sont ceux dont les plus fortes valeurs de concentration de BPA et/ou des AP ont été relarguées. Selon le groupe de matériaux (PVC, béton, caoutchoucs synthétiques, matériaux synthétiques pour toiture végétalisée et matériaux métalliques peints) nous avons choisi entre 2 et 6 matériaux. La liste des matériaux testés en lixiviation à l'eau est présentée dans le tableau récapitulatif présenté à la fin de ce chapitre (Tableau 6).

Pour les essais de lixiviation dans l'eau ultrapure, nous avons décidé de conserver le ratio L/S de 10 employé pendant les essais de lixiviation au méthanol. Cependant, la masse de matériau et le volume d'eau utilisés ont été multipliés par cinq afin d'avoir un volume d'eau suffisant pour l'extraction des AP et BPA et d'effectuer des analyses complémentaires telles que : mesure de pH, conductivité, absorbance à 254 nm et concentration en carbone organique dissous (COD).

Le ratio L/S égal à 10 n'a pas été respecté pour la couche de drainage en polystyrène ni pour le géotextile en raison de leur faible masse volumique. Les ratios L/S employés ont été donc de 59 pour la couche de drainage en polystyrène (9 g de polystyrène en 527 mL d'eau) et de 50 pour le géotextile (20 g de matériaux en 1000 mL d'eau).

Pour les morceaux de carrosserie et pour la plaque en acier, nous avons utilisé un ratio liquide/surface (L/Surf) de 8 mL/cm<sup>2</sup> (60 cm<sup>2</sup> de matériaux en contact avec 500 mL d'eau).

Les essais de lixiviation dans l'eau se sont déroulés pendant 48 h, à température ambiante (20°C) et sous agitation. La masse de matériaux étant plus importante pour ces essais, l'agitation magnétique que nous avons mis en place dans le cadre des essais de lixiviation au méthanol n'as pas été convenable pour l'agitation des membranes d'étanchéité, pneumatiques, plaque en polycarbonate, couche de drainage Nidarof et géotextile. De ce fait, nous avons employé pour ces matériaux un système d'agitation mécanique (Figure 16).

Un blanc (l'eau ultrapure mise dans les mêmes conditions expérimentales) a été réalisé lors de chaque série d'essais. Les récipients employés sont des flacons en verre transparent d'un litre. Les flacons ont été entourés de papier aluminium pour éviter la photo-dégradation des molécules ciblées. La Figure 3 illustre le dispositif expérimental.

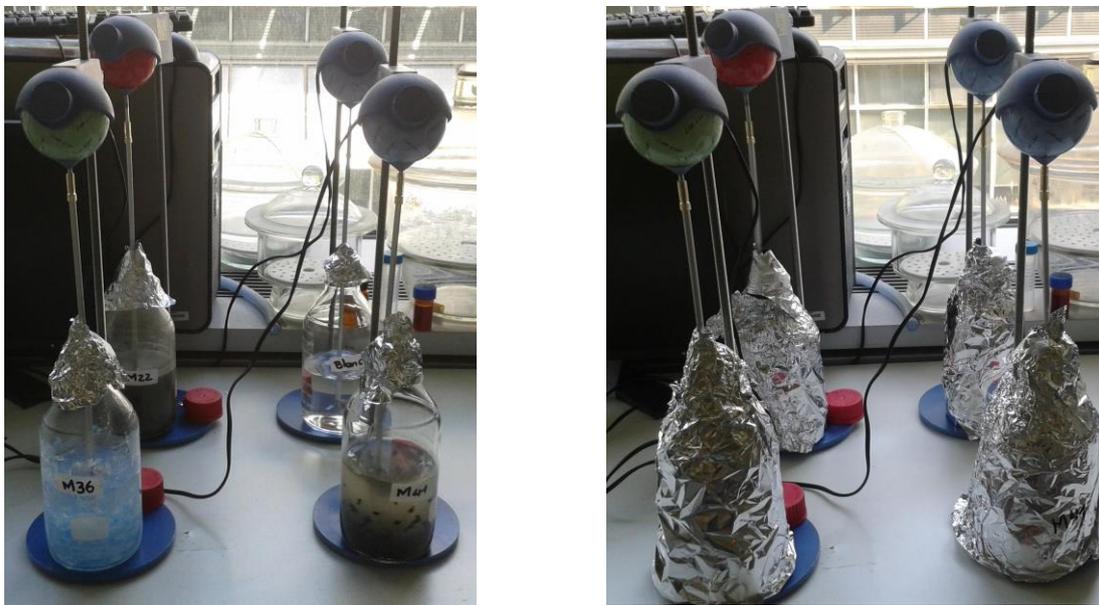


Figure 16. Dispositif expérimental de lixiviation à l'eau distillée pour les matériaux de construction et pièces d'automobile

### **Traitement de l'échantillon**

A la fin des essais de lixiviation, les échantillons sont filtrés sous vide sur une membrane filtrante GF/F en fibre de verre (filtre Whatman de diamètre 90 mm et de porosité nominale de 0,7  $\mu\text{m}$ ) préalablement calcinée à 500 °C. A partir de l'échantillon filtré nous avons effectué des mesures de pH, conductivité, absorbance à 254 nm, COD, alkylphénols et bisphénol-A.

### **Protocole et analyse de COD**

Pour l'analyse de COD, les échantillons sont préparés dans des tubes en verre de 40 mL en ajoutant 38 mL de filtrat et 2 mL d'acide orthophosphorique à 85 %. L'acidification sert à stopper l'activité biologique et fige la quantité de carbone organique. Le tube est fermé avec un septum en téflon et un bouchon et conservé à 4 °C avant analyse.

L'appareil utilisé est l'analyseur 1010 d'OI Analytical. Les droites d'étalonnage sont préparées à partir d'hydrogénéphthalate de potassium ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ) à 10 mgC/L. Selon la nature des échantillons, deux gammes sont préparées : une gamme faible (solution de  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  à 20 mgC/L et gamme comprise entre 0 et 20 mgC/L) et une gamme forte (solution de  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  à 100 mgC/L et gamme comprise entre 0 et 100 mgC/L). La boucle d'injection en gamme faible est de 5 mL tandis qu'elle est de 1 mL en gamme forte. Les réactifs (200  $\mu\text{L}$  d'acide orthophosphorique à 5 % et 1 000  $\mu\text{L}$  de persulfate de sodium à 100 g/L) sont ajoutés par l'appareil. Des blancs contenant de l'eau Elga et des contrôles d'analyse ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  à 5 mgC/L pour le contrôle en gamme faible et à 40 mgC/L pour le contrôle en gamme forte) sont passés tous les 10 échantillons au cours d'une série.

Le COD est déterminé par détection infrarouge du  $\text{CO}_2$  libéré suite à une réaction d'oxydation du carbone organique présent dans l'échantillon avec un oxydant puissant (persulfate de sodium). La quantité de  $\text{CO}_2$  détectée est proportionnelle à la quantité de carbone organique, qui est alors déterminée par une droite d'étalonnage.

### **Extraction des AP et BPA**

Le filtrat destiné à l'analyse de AP et du BPA est dopé par ajout de 50  $\mu\text{L}$  d'étalon interne d'extraction composé de 3 molécules déuterés (BPA-d6, NP1EO-d2 et n-OP-d17) et laissé une nuit en chambre froide (4°C) pour mise en équilibre. L'extraction est ensuite réalisée en phase solide (SPE) sur des cartouches Oasis® HLB (200mg/6mL) à l'aide d'une Visiprep DL (Supelco). Le conditionnement de cartouches est réalisé avec 10 mL de méthanol et 10 mL d'eau ultrapure (Elga). Les échantillons d'eau (environ 400 mL) sont ensuite passés sur la cartouche à environ 5mL/min (Figure 17). La cartouche est alors rincée avec 2mL d'eau et séchée pendant 30 minutes sous flux d'azote. Finalement, l'élution est effectuée avec 12 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane/acétate d'éthyle (40/40/20, v/v/v) (protocole mis en place dans le cadre de la thèse de S. Gilbert).



**Figure 17. Extraction des alkylphénols et bisphénol-A sur Visiprep DL**

Une étape de purification a été nécessaire pour les éluats de pneumatiques. Le protocole de purification est identique à celui employé lors de la purification des éluats obtenus lors des essais au méthanol.

Les extraits sont conservés au congélateur jusqu'à analyse au LC-MS/MS.

### B.2.5 ESSAIS DE SIMULATION DE PLUIE

Compte tenu de la mise en oeuvre importante, difficile et coûteuse des essais sur le terrain, nous avons décidé de mettre en oeuvre des essais de simulation de pluie à l'échelle du laboratoire. Bien que ces essais ne soient pas le reflet exact de ce qui se passe sur le terrain, ils permettent néanmoins d'estimer les émissions en AP et BPA par les matériaux de construction lors d'un événement pluvieux.

Les essais de « simulation de pluie » ont été réalisés au laboratoire, en conditions contrôlées et sur une troisième sélection de matériaux. Cette sélection a été réalisée en se basant sur les résultats obtenus lors des essais de lixiviation à l'eau. Les matériaux testés par simulation de pluie sont présentés dans le tableau récapitulatif présenté à la fin de ce chapitre (Tableau 6).

Les essais de « simulation de pluie » ont été effectués en suivant la méthodologie mise en place par Van de Voorde 2012. Les paragraphes suivants décrivent brièvement le simulateur de pluie employé, les paramètres physico-chimiques et microphysiques de la pluie simulée, le montage expérimental effectué, et enfin le traitement des échantillons.

Simulateur de pluie

Un simulateur de pluie à disque tournant mis au point par l'entreprise Sprai SAS a été utilisé (Figure 5). Cet appareil est un disque motorisé et alimenté en eau en son centre. La force centrifuge liée à la rotation du disque expulse l'eau en périphérie pour former les gouttes. L'avantage de cette technique est la liberté dans la génération des gouttes. Ainsi, en couplant le débit et la vitesse de rotation du disque, il est possible de générer différentes tailles de gouttes et donc de simuler soit une forte averse avec des tailles de gouttes pouvant atteindre le millimètre, ou une bruine très fine avec des gouttes d'environ 0,2 mm (Van de Voorde 2012).



Figure 18. Simulateur de pluie à disque tournant (Van de Voorde 2012)

#### **Pluie simulée**

Afin de nous placer dans des conditions le plus proche possible de la réalité, nous avons décidé de simuler une pluie qui soit représentative des événements classiques en Ile de France, notamment en termes d'intensité et durée totale de la pluie, de la concentration en ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...) et du pH.

Pour le choix de l'intensité de pluie, nous nous sommes basés sur la distribution des intensités de pluies effectuée par Van de Voorde 2012 sur l'ensemble des volumes de précipitations ayant eu lieu entre 2004 et 2009 à Paris (Figure 19). Cette distribution a été réalisée à partir des données pluviométriques acquises par le Leesu à Paris, sur la période 2004 - 2009, à pas de volume 0,2 mm .

A partir de la courbe de fréquence au non dépassement, nous observons que :

- 90% des volumes précipités présentent des intensités de pluie inférieures à 20mm/h.
- Les précipitations de faible intensité (inférieure à 5 mm/h) représentent 70 % du volume précipité à Paris pour la période étudiée.

En nous basant sur les observations précédentes, nous avons choisi de réaliser les essais en conditions contrôlées pour obtenir une intensité de pluie de l'ordre de 5 mm/h.

En ce qui concerne la durée totale de la pluie, nous avons fixé un temps d'arrosage de 2h dans le but de collecter une quantité d'eau suffisante pour les analyses (environ 500 mL).

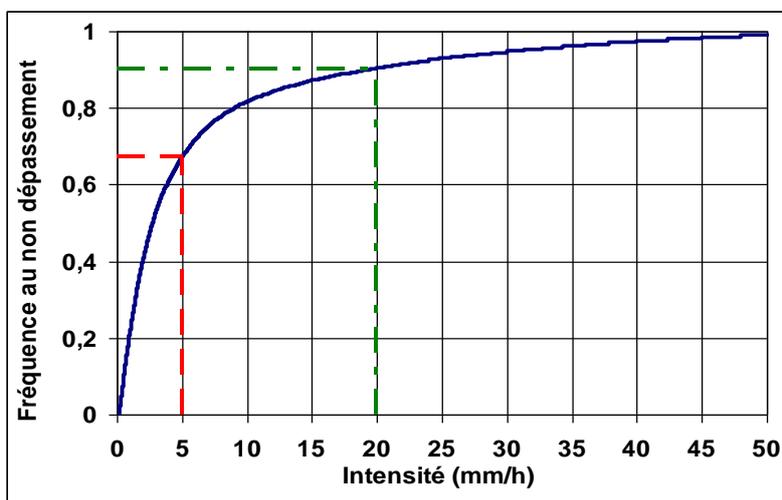


Figure 19. Fréquences au non dépassement (en volume) des intensités de pluies à Paris sur la période 2004 – 2009 (Van de Voorde, 2012)

Pour les caractéristiques physico-chimiques (pH et concentrations des ions) nous avons décidé de reprendre la procédure expérimentale employée par Van de Voorde 2012 lors des essais menés en simulation de pluie sous conditions contrôlées. En effet, Van de Voorde 2012 a montré qu'en utilisant de l'eau minérale « Volvic » diluée (environ 21 fois) avec de l'eau osmose il est possible d'obtenir un pH proche de la neutralité et une concentration totale en ions similaire à celle de la pluie naturelle à 4% près.

Tableau 24. Concentration des minéraux majeurs dans l'eau de Volvic (brute et diluée) et l'eau de pluie (Van de Voorde, 2012)

Minéraux	Eau Volvic (mg/L)	Eau Volvic diluée (mg/L)	Pluie en milieu urbain (mg/L) (Garnaud, 1999)
Calcium Ca <sup>2+</sup>	11,5	0,55	0,7
Magnésium Mg <sup>2+</sup>	8	0,38	-
Sodium Na <sup>+</sup>	11,6	0,55	0,6
Potassium K <sup>+</sup>	6,2	0,29	0,5
Sulfates SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,1	0,38	1,2
Carbonates HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	3,4	3,5
Nitrates NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,3	0,29	-
Chlorures Cl <sup>-</sup>	13,5	0,64	1,8
Silice	31,7	1,5	-
Fluor	0,22	0,01	-
TOTAL	168	8	8,3

Préalablement à la constitution de l'eau de pluie synthétique, deux échantillons d'eau Volvic et d'eau osmosée ont été analysés au laboratoire afin de mesurer la concentration en AP et BPA. Cette procédure a été réalisée afin de s'assurer que l'eau employée ne sera pas une source de pollution pour nos échantillons. Le Tableau 24 et le Tableau 25 présentent respectivement les concentrations en ions calculées via les valeurs déclarées

par Volvic et les concentrations mesurées en alkylphénols et bisphénol-A dans le cadre de cette étude.

**Tableau 25. Concentration des AP et du BPA (ng/L) dans l'eau Volvic et l'eau osmosée**

	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC
Eau Osmosée 1	< L.D	23	6	< L.D	3	< L.D	< L.D	< L.D
Eau Osmosée 2	8	17	5	< L.D				
Eau Volvic 1	< L.D	15	2	< L.D	2	< L.D	< L.D	< L.D
Eau Volvic 2	< L.D	28	4	< L.D				

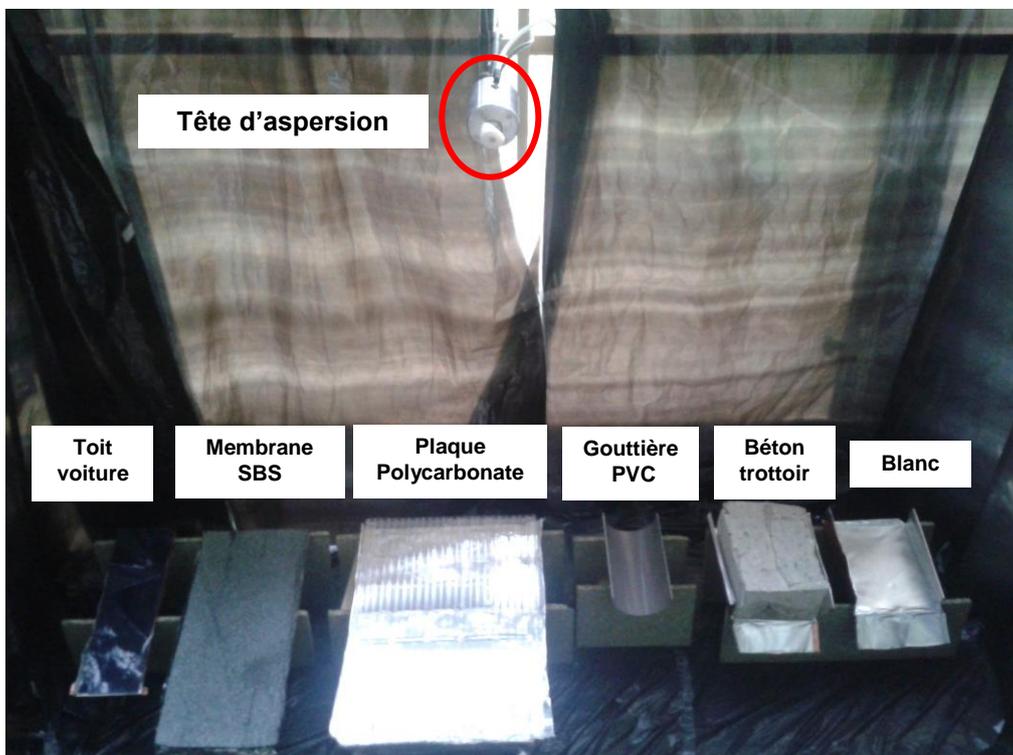
### **Montage expérimental**

La Figure 20 illustre la mise en place des matériaux placés en condition de simulation de pluie.

La tête de simulation est placée à une hauteur de 0,935 m au sol, et avec une inclinaison de 7,25°. Pour mener les tests, les matériaux (nettoyés préalablement à l'eau du robinet et à l'eau osmosée) ont été disposés dans une enceinte de simulation, alignés en léger retrait par rapport à la tête d'aspersion. Chaque matériau a été posé sur une plaque en aluminium qui à son tour a été disposée sur un support en bois. Le support en bois permet d'obtenir un angle d'exposition. Pour les tests conduits ici l'angle d'exposition a été de 10°. Lors de chaque essai, un blanc a été réalisé afin d'évaluer les éventuels apports en AP et BPA par le système de simulation de pluie et son environnement extérieur. Pour cela, une plaque en aluminium posée sur un support en bois a été disposée dans l'enceinte de simulation en même temps que les matériaux à tester.

La récupération de l'eau de ruissellement a été effectuée à l'aide de récipients en verre placés au bas des matériaux. Pour empêcher l'entrée de l'eau de pluie émise par la tête de simulation dans le récipient de collecte, des caches en aluminium ont été mis dans les espaces du bac non protégés par le matériau.

Chaque test a été réalisé en duplicat.



**Figure 20. Montage expérimental pour les essais de simulation de pluie**

Une fois le dispositif installé, les paramètres du simulateur ont été ajustés afin de générer une taille de goutte comprise entre 0,8 et 1,2 mm. Cette gamme de valeurs correspond aux tailles de goutte prépondérantes pour des d'intensités de pluies 5 et 20 mm/h (Van de Voorde, 2012).

Dans un système de simulation de pluie, la taille des gouttes dépend du débit d'alimentation du disque et de sa vitesse de rotation. Pour le simulateur de pluie utilisé dans cette étude, la relation liant la taille des gouttes au débit et à la vitesse de rotation du disque est donnée par l'équation suivante :

Avec :  $D_g$  le diamètre des gouttes ( $\mu\text{m}$ ),  
 $Q$  le débit d'alimentation du système (L/h),  
 $N$  la vitesse de rotation du disque (rpm)

Le Tableau 26 présente les valeurs de débit et de rotation du disque choisies, ainsi que les caractéristiques des gouttes formées.

**Tableau 26. Paramètres du simulateur et caractéristiques des gouttes formées**

Débit de la pompe (L/h)	Rotation du disque (rpm)	Diamètre des gouttes (mm)	Vitesse en sortie de disque (m/s)
9,0	2000	0,981	3,7

### **Traitement de l'échantillon**

Les eaux de ruissellement et le blanc ont été traités en suivant le même protocole employé pour les éluats obtenus lors des essais de lixiviation à l'eau (protocole décrit dans la section 1.2.4).

## **B.2.6 ESSAIS COMPLEMENTAIRES**

### **Analyse des fluides automobiles**

L'analyse des fluides automobiles a été réalisée en passant d'abord par une étape d'extraction de l'échantillon.

Pour les lave-glaces et les liquides de refroidissement, 10 mL de l'échantillon préalablement dilués en 90 mL d'eau ultrapure ont été extraits sur des cartouches Oasis® HLB et à l'aide d'une Visiprep DL (Supelco) en suivant le protocole décrit dans la Figure 21. La dilution effectuée dans l'eau a eu comme objectif de diminuer les effets de la matrice de l'échantillon, « s'il y en a », sur la cartouche d'extraction. En effet, le protocole que nous avons employé a été validé pour l'extraction des AP et BPA en la phase dissoute des échantillons d'eau de ruissellement et d'eaux pluviales. Nous n'avons donc aucun recul sur le comportement du support solide de la cartouche (octadécylsilane - C18) lors de l'extraction des matrices si différentes et complexes comme c'est le cas des liquides de refroidissement.

Pour les liquides de frein, la purification a été effectuée sur 1 mL d'un échantillon préalablement dilué (dilution de 1000). Le protocole de purification suivi est celui décrit dans la Figure 21.

### **Analyse des substrats des toitures végétalisées**

L'analyse des AP et du BPA dans les substrats de toitures végétalisées a été effectuée à partir d'une extraction par micro-ondes à l'aide du Multiwave 3000 (Anton Paar). Cette technique est employée au Leesu pour extraction des micropolluants se trouvant dans la phase particulaire des eaux. Le protocole employé est décrit dans le paragraphe suivant.

Environ 250 mg d'échantillon sont pesés et transférés dans des bombes en téflon (PTFE-TFM, polytétrafluoroéthylène-tetrafluorométhoxyl) préalablement pesés. 20 mL d'un mélange de dichlorométhane/méthanol (40/60, v/v) sont ajoutés, ainsi que 50  $\mu\text{L}$

d'étalons internes d'extraction AP et BPA. En suite les échantillons sont placés dans le Multiwave 3000 (Anton Paar) pour extraction. Le cycle de l'extraction est de 30 minutes. Il débute par une montée en température à 100 °C en 5 minutes, en suite il atteint un palier à 100 °C pendant 10 minutes (7,3 bars et 1200 W maximum), enfin la descente en température s'effectue en 15 minutes. Une fois le cycle d'extraction par micro-ondes terminé, les bombes sont pesées afin de vérifier s'il y a eu ou pas de fuites pendant le cycle. Les échantillons sont ensuite filtrés sur filtres plissés (préalablement lavés au dichlorométhane par sonication pendant 10 minutes et conservés à l'étuve). Le filtrat récupéré est par la suite évaporé à l'évaporateur rotatif (Rotavap WaterBath B-480, Buchi) jusqu'à un volume final d'environ 2 mL.

Avant la purification, l'échantillon est évaporé à sec sous flux d'azote et repris dans 500 µL d'un mélange méthanol/eau (50/50, v/v). Le protocole de purification suivi est similaire à celui employé pour la purification des échantillons lors des essais de lixiviation au méthanol (voir description du protocole section 1.2.3). L'extrait obtenu est conservé au congélateur jusqu'à analyse au LC-MS/MS.

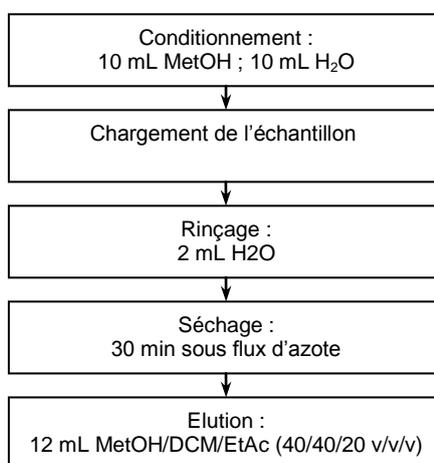


Figure 21. Protocole d'extraction SPE des AP et BPA

### B.2.7 ANALYSE DES ECHANTILLONS PAR LC/MS/MS

Avant analyses, les extraits sont dopés avec un étalon interne d'injection employé pour la quantification. Cet étalon est composé de 4 molécules : le BPA-d16, le n-NP, le n-NP2EC et le n-NP1EO. Ensuite, les extraits sont évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 1 mL d'un mélange eau/méthanol (50/50, v/v) (phase mobile). Enfin, les échantillons sont analysés par chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse en tandem, LC-MS/MS (AQUITY UPLC®/TQD, Waters). Les AP, BPA et composés deutérés sont élués par une colonne AQUITY UPLC/BEH C18 (diamètre : 2,1 mm ; longueur : 100 mm ; diamètre des particules : 1,7 µm). La phase mobile utilisée comprend une phase aqueuse (eau osmosée) et une phase organique (méthanol). Dans chacune des deux phases, de 0,05 % en volume, soit 4,5 mMol/L de l'hydroxyde d'ammonium sont ajoutés. L'injection est réalisée en mode « full loop », avec une boucle d'injection de 10 µL. La colonne est préalablement chauffée à 40 °C puis elle est équilibrée à 0,4 mL/min avec un mélange de phase mobile eau osmosée + NH4OH/méthanol + NH4OH (50/50, v/v). Le débit de la phase mobile est maintenu à 0,4 mL/min pendant l'analyse. L'ionisation se fait par électrospray, en mode positif (ESI +) pour les composés éthoxylés qui forment un adduit de type  $[M+NH_4]^+$  et en mode négatif (ESI -) pour les AP, le NP1EC et le BPA, lesquels forment un adduit de type  $[M-H]^-$ . L'analyse est réalisée en mode Multiple Reaction Monitoring (MRM). Deux transitions sont suivies : une permettant la quantification, l'autre employée pour la qualification (Gilbert, 2011).

**Tableau 27. Liste récapitulative des matériaux testés en lixiviation au méthanol, lixiviation à l'eau et en simulation de pluie.**

N°	Type de matériau	Marque ou distributeur ou lieu de collecte	Lixiviation au méthanol	Lixiviation à l'eau	Simulation de pluie
1	Gouttière PVC neuve 1	Donnée par un particulier	X	X	
2	Gouttière PVC neuve 2	Acheté au Leroy Merlin	X	X	
3	Gouttière PVC neuve 3	Projet TVGEP	X	X	X
4	Gouttière PVC usagé 1	Récupérée à la déchetterie	X	X	
5	Gouttière PVC usagé 2	Récupérée à la déchetterie	X	X	
6	Canalisation PVC usagé	Récupérée à la déchetterie	X		
7	Volet PVC neuf	Acheté au Leroy Merlin	X	X	
8	Volet PVC usagé	Récupérée à la déchetterie	X	X	
9	Béton trottoir 1	Donné par le chantier d' ENPC	X		
10	Béton trottoir 2	Récupérée à la déchetterie	X	X	X
11	Béton trottoir 3	Récupérée à la déchetterie	X	X	
12	Béton trottoir 4	Récupérée à la déchetterie	X	X	
13	Béton construction 1	Récupérée à la déchetterie	X		
14	Béton construction 2	Récupérée à la déchetterie	X		
15	Béton construction 3	Récupérée à la déchetterie	X		
16	Béton construction neuf	Donné par le chantier d'ENPC	X		
17	Béton de réseau	Récupérée à la déchetterie	X		
18	Béton armé	Récupérée à la déchetterie	X		
19	Dalle en béton	Acheté au Leroy Merlin	X		
20	Tuile en béton usagée	Donnée par un particulier	X		
21	Panneau en polycarbonate	Acheté au Leroy Merlin		X	X
22	Membrane d'étanchéité 1	Marque Sopralene Flam	X	X	X
23	Membrane d'étanchéité 2	Marque Sopralene Flam	X		
24	Revêtement d'étanchéité	Marque Protec Fondation®	X	X	
25	Pneumatique moto	Marque Hankook	X		
26	Pneumatique voiture 1	Marque Pirelli	X	X	
27	Pneumatique voiture 2	Marque América	X	X	
28	Pneumatique voiture 3	Marque Vee Rubber	X		
29	Plaque en acier	Donné par le chantier d'ENPC	X	X	
30	Portière voiture	Voiture Ford	X	X	
31	Toit voiture	Voiture Corsa	X	X	X
32	Capot voiture	Voiture Ford	X	X	
33	Couche de drainage Nidarroof	Marque Nidarroof	X	X	
34	Natte de drainage	Marque Optigreen	X		
35	Couche drainage polystyrène	Marque Sopradrain	X	X	
36	Géotextile	Marque Soprafiltre	X	X	

### B.3 RESULTATS ET INTERPRETATION

Ce chapitre s'articule autour de 3 parties. La partie 1 présente les résultats obtenus en lixiviation au méthanol et le choix des matériaux soumis aux essais de lixiviation à l'eau. La deuxième partie présente les résultats relatifs aux tests menés en lixiviation à l'eau, une comparaison avec les résultats obtenus en lixiviation au méthanol et enfin le choix de matériaux testés en simulation de pluie. La partie 3 est consacrée à l'exploitation des résultats obtenus en simulation de pluie. Dans cette partie, les données sont comparées aux valeurs reportées dans la littérature pour les eaux de ruissellement et les eaux pluviales.

Avant l'exploitation des résultats, nous avons effectué un traitement des données analytiques. Pour cela, nous avons établis des critères de qualité tout en nous basant sur les rendements d'extraction obtenus lors de l'analyse de chaque échantillon. Les critères de qualité sont illustrés par la Figure 22.

Mauvaise	Médiocre	Moyenne	Qualité bonne		Moyenne	Médiocre	Mauvaise	N.D
Supérieur à 160%	140-160%	120-140%	100-120%	100-80 %	80 - 60%	60 - 40%	Inférieur à 40%	Non déterminé

Figure 22. Critères de qualité établis à partir des rendements d'extraction

Une fois le traitement des données effectué, l'analyse des résultats est réalisée en se basant sur les conditions suivantes :

- Pour les échantillons ayant un rendement d'extraction supérieur à 160% ou inférieur à 40% (mauvaise qualité), nous signalons la présence ou absence des composés. En cas de détection du composé, nous nous limiterons à donner une tendance d'émission des AP et du BPA vis-à-vis des autres échantillons analysés. Les concentrations obtenues sont alors reportées en annexe.
- Les concentrations des composés obtenues avec des rendements d'extraction médiocre (entre 140 et 160 % et entre 60 et 40 %) sont prises en compte pour l'exploitation des résultats. Nous tenons compte toutefois de la surestimation ou de la sous-estimation des concentrations lors de l'interprétation des résultats.
- Les valeurs de concentration obtenues pour les échantillons dont le rendement d'extraction de composés est classé de moyenne qualité seront analysées et interprétés de la même manière que les valeurs de concentration de composants ayant un bon taux de récupération.

#### B.3.1 RESULTATS DE LIXIVIATION AU METHANOL EN CONDITIONS STATIQUES

Au total, 35 matériaux ont été testés en lixiviation au méthanol en conditions statiques. Ces matériaux se regroupent en 5 groupes :

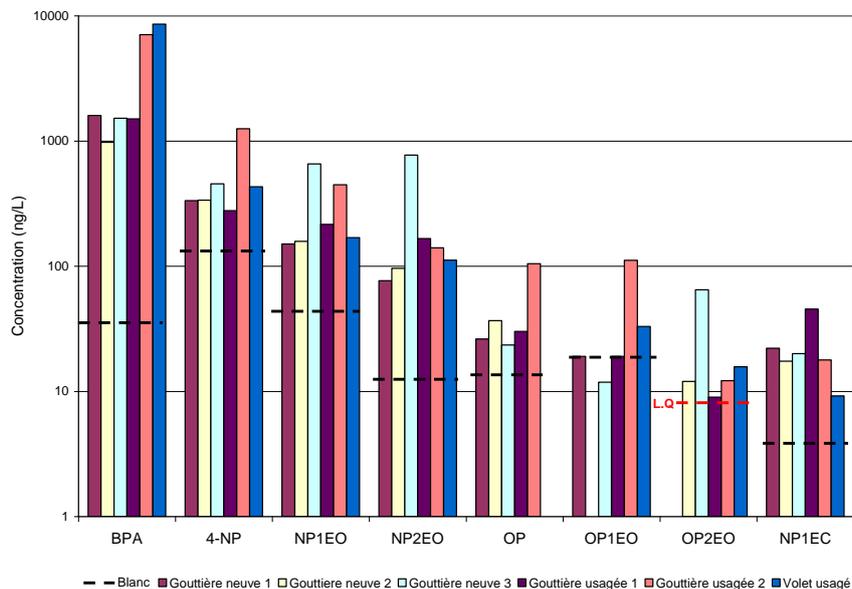
- Matériaux en PVC.
- Matériaux en béton.
- Matériaux fabriqués à base de caoutchouc synthétique.
- Matériaux métalliques peints.
- Matériaux synthétiques pour toiture végétalisées.

Dans les paragraphes suivants sont présentés par groupe de matériau les teneurs en AP et BPA relarguées. Les résultats sont exprimés en nano-gramme par litre d'éluat et en nano-gramme par gramme de matériau à l'état sec.

#### **Matériaux en PVC**

Huit matériaux en PVC ont été testés. Les concentrations pour chaque composé analysé et pour chaque matériau sont présentées dans l'annexe I. La Figure 23 illustre les valeurs de concentration obtenues pour 6 des 8 échantillons. Pour la canalisation usagée et pour

le volet neuf, les concentrations ne sont pas exploitées à cause du manque d'information sur le rendement d'extraction dans ces échantillons (voir annexe I).



**Figure 23. Concentrations en AP et BPA dans l'éluat obtenu lors des tests de lixiviation au méthanol pour les matériaux en PVC.**

Nous constatons la présence des alkylphénols et du bisphénol-A dans les matériaux en PVC. Pour les composés analysés, le BPA est le composé majoritaire suivi du NP et des NPEO. A l'exception de la gouttière usagée 2 pour laquelle de fortes teneurs en OP et OP1EO sont observés, l'OP, les OPEO et le NP1EC se trouvent à l'état de traces avec des concentrations proches de celles mesurées dans le blanc.

Ces résultats sont en accord avec les informations rapportées dans la littérature. En effet, la ECB, 2003a signale l'emploi du BPA dans le domaine de production du PVC en tant que :

- antioxydant dans le traitement du PVC,
- constituant d'un pack d'additif pour le traitement du PVC,
- agent antioxydant dans la production de plastifiants utilisés dans la transformation du PVC, et
- agent inhibiteur pendant la phase de polymérisation du PVC (avant 2003).

En ce qui concerne les NPEO, la littérature rapporte leur utilisation en tant qu'additifs dispersants lors de la fabrication du PVC polymérisé en émulsion. Enfin, l'usage de NP comme stabilisant des matières plastiques a été rapporté (ECB 2002b).

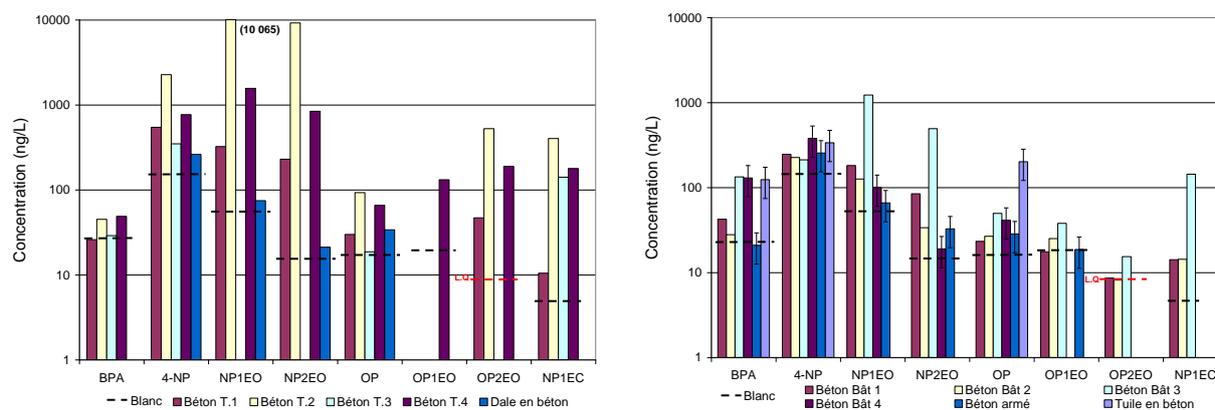
Les concentrations relarguées dans l'éluat (différence de concentration entre la concentration mesurée dans l'échantillon et la concentration du blanc) se trouvent entre 950 et 8500 ng/L pour le BPA, 180 et 1100 ng/L pour le NP, 95 et 602 ng/L pour le NP1EO, 62 et 755 ng/L pour le NP2EO, < L.Q et 88 ng/L pour l'OP, < L.Q et 92 ng/L pour l'OP1EO, < L.Q et 65 ng/L pour le OP2EO et 4 et 40 ng/L pour le NP1EC.

L'âge du matériau ne semble pas avoir d'influence sur la lixiviation des AP et du BPA. Les différences de concentrations lixiviées semblent plutôt liées au type de matériaux (gouttière, canalisation ou volet) et au traitement qu'a pu subir le matériau lors de son utilisation (exemple : couche de peinture à la surface extérieure de la gouttière). Ainsi, les concentrations en BPA relarguées par le volet usagé et par la gouttière peinte sont respectivement de 5 à 9 et de 4 à 7 fois supérieures à celles mesurées dans les autres échantillons de gouttières testées. Pour le NP, l'OP et l'OP1EO, les concentrations les plus

fortes ont été mesurées dans l'éluat de la gouttière peinte. Ces concentrations sont respectivement de 4 à 9, de 4 à 14 et de 7 à 12 fois plus importantes que celles relarguées pour les autres matériaux en PVC. L'utilisation des APEO en tant qu'émulsifiants lors de la fabrication de peintures et leurs polymères a été largement rapportée dans la littérature (Hellgren et al. 1999, ECB 2002b, INERIS 2005a, INERIS 2006, Mansson et al. 2008, OSPAR. 2003).

### **Matériaux en béton**

Au total 12 matériaux en béton ont été soumis aux essais de lixiviation au méthanol. Le domaine d'emploi des bétons testés sont la route (béton de trottoir et dalle en béton), le bâtiment (béton armé, béton préfabriqué, béton conventionnel et tuile en béton) et le réseau d'assainissement. La Figure 24 illustre les résultats obtenus. Les valeurs des concentrations sont présentées dans l'annexe I.



**Figure 24. Concentrations en AP et BPA dans l'éluat obtenu lors des tests de lixiviation au méthanol pour les bétons de route (à gauche) et de bâtiment (à droite).**

La figure présentée ci-dessus met en exergue une forte variabilité des concentrations en AP et BPA relarguées par les différents échantillons de béton testés en lixiviation au méthanol sous conditions statiques. Les NPEO et le NP sont de loin les composés relargués à de plus fortes concentrations. Ensuite se trouvent l'OP, les OPEO, le NP1EC, et enfin le BPA.

L'utilisation des NPEO lors de la fabrication du béton en tant qu'adjuvant « entraîneur d'air » a été largement rapporté dans la littérature (ECB 2002b, Ramachandran 1995, INERIS 2005a, Togero 2006, Mansson et al. 2008). À notre connaissance, pour les autres composés, aucune information n'a été publiée sur leur usage dans le domaine de production des bétons. Leur présence peut donc être attribuée d'une part à la dégradation des NPEO en condition aérobie (pour le NP et le NP1EC), et d'autre part aux apports de l'environnement extérieur (absorption des composés se trouvant dans l'air et/ou la pluie).

L'analyse détaillée des résultats montre que pour les bétons de trottoir et la dalle en béton (Figure 24 à gauche) les concentrations en BPA et OP mesurées dans les éluats sont du même ordre de grandeur, voire inférieures à la concentration dans le blanc. La même tendance est observée pour les concentrations en NP, à l'exception du béton de trottoir 2 dont la concentration relarguée est d'un ordre de grandeur supérieur.

Pour les APEO, les valeurs de concentration relarguées dans les éluats sont très variables entre les différents échantillons. Ainsi, pour le NP1EO, le NP2EO, l'OP1EO et l'OP2EO elles se situent respectivement entre 20 et 10 010 ng/L, 6 et 9 225 ng/L, <L.Q et 113 ng/L et <L.Q et 526 ng/L. Les plus fortes concentrations en NP1EO, NP2EO et OP2EO sont relarguées par le béton de trottoir 2. L'OP1EO a été détecté en 2 des 5 échantillons et quantifié uniquement dans l'échantillon correspondant au béton de trottoir 4.

Par rapport au NP1EC, les concentrations relarguées par les bétons de trottoir sont deux ordres de grandeurs plus importantes que celles mesurées dans le blanc. Par contre, pour la dalle en béton la concentration reste inférieure à la limite de quantification (5 ng/L).

En ce qui concerne les bétons de bâtiment, les concentrations en NP, OP, OP1EO et OP2EO mesurées dans les éluats restent du même ordre de grandeur que les concentrations dans le blanc. La même tendance est observée pour les concentrations en BPA, NP1EO, NP2EO et NP1EC mesurées dans les éluats du béton armé et du béton conventionnel pour bâtiment 2. Le béton conventionnel pour bâtiment 3 montre un relargage significatif en BPA, NPEO et NP1EC. Les valeurs des concentrations relarguées sont : 107 ng/L pour le BPA, 1173 ng/L pour le NP1EO, 478 ng/L pour le NP2EO et 139 ng/L pour le NP1EC. Par rapport aux résultats obtenus pour le béton préfabriqué (béton bâtiment 1) et le béton conventionnel de bâtiment 4 (bloc de béton neuf), nous observons que seul le BPA (pour le béton de bâtiment 4) et les NPEO (pour le béton bâtiment 1) sont présents dans les éluats à des concentrations considérablement supérieures de la valeur mesurée dans le blanc. La concentration en BPA relarguée pour le béton de bâtiment 4 est de 104 ng/L. Pour le béton préfabriqué, les concentrations en NP1EO et NP2EO dans l'éluat sont respectivement de 268 et 215 ng/L.

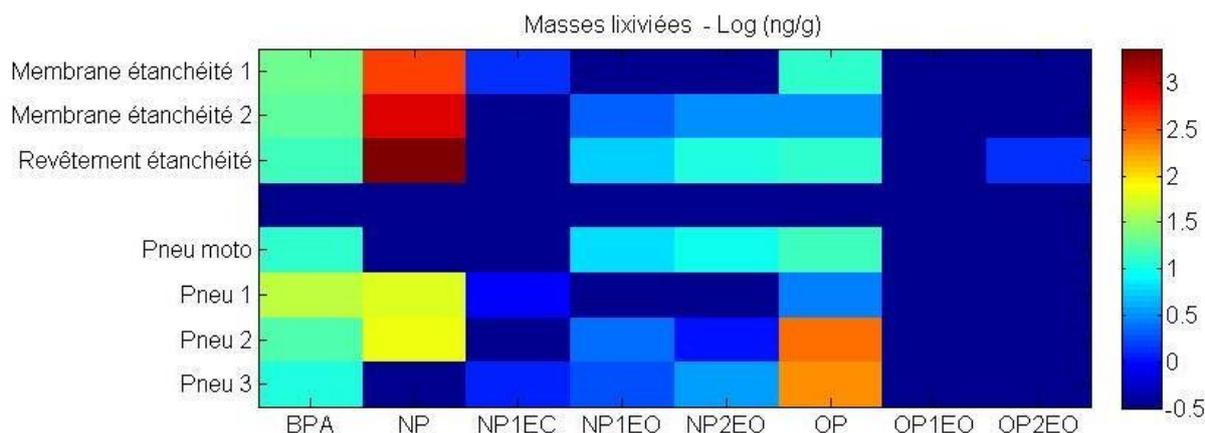
Pour la tuile en béton, nous observons que hormis le NP1EC tous les composés ciblés ont été relargués dans du méthanol (voir valeurs annexe I). Cependant, l'évaluation des données (effectuée à partir des critères de qualité établis) a mis en évidence un effet matrice important qui surestime les valeurs de concentration pour les NPEO et les OPEO. Pour les composés restants la Figure 11 (à droite) montre clairement que vis-à-vis du blanc, la concentration en NP relarguée reste du même ordre de grandeur tandis que les concentrations en BPA et OP sont d'un ordre de grandeur supérieur.

Enfin, par rapport au béton du réseau d'assainissement, les concentrations des NPEO, des OPEO et du NP1EC dans l'éluat sont similaires, voire inférieures aux concentrations dans le blanc (annexe I). Le BPA, le NP et l'OP ont été détectés dans l'éluat. Les concentrations mesurées bien que sous-estimées (taux de récupération des composés inférieur au 40%) restent proches des valeurs rapportées pour blanc (annexe I).

### **Matériaux fabriqués à base de caoutchouc synthétique**

Dans cette catégorie, nous avons regroupé deux types de matériaux : les pneumatiques (fabriqués à base de caoutchoucs naturels et synthétiques - principalement SBR-) et les membranes/revêtements d'étanchéité (composées principalement d'un mélange de bitume et de polymères thermoplastiques SBS). Au total, 7 matériaux ont été soumis aux tests de lixiviation au méthanol en conditions statiques (4 pneumatiques, 2 membranes d'étanchéité et 1 revêtement d'étanchéité). Les concentrations mesurées sont présentées dans l'annexe II. Ces résultats sont présentés uniquement à titre indicatif en raison des mauvais rendements d'extractions obtenus ou de l'absence de données sur le rendement d'extraction. Cet effet est provoqué par les interférences présentes dans les matrices analysées, lesquelles ont altéré la détection des composés et conduit à une suppression du signal.

Malgré l'impossibilité d'obtenir de valeurs de concentrations fiables pour les pneumatiques et les membranes d'étanchéité, nous constatons la présence de BPA, NP, NP1EO, NP2EO et OP pour l'ensemble des échantillons. Pour les pneumatiques, l'OP semble être le composé majoritairement relargué. En revanche, pour les membranes d'étanchéité, c'est le NP. La Figure 25 illustre le profil de relargage des AP et BPA par ces matériaux.



**Figure 25. Profil de relargage des AP et du BPA par les membranes d'étanchéité (à gauche) et les pneumatiques (à droite) lors des essais de lixiviation au méthanol en conditions statiques (masse lixiviée par gramme de matériau).**

L'utilisation des AP et du BPA dans le domaine de production des pneumatiques est largement citée dans la littérature (ECB 2002b, OSPAR 2003, EA 2005, INERIS 2005a, Edeskar 2006, DEFRA 2006, ECB 2010). L'OP est employé en tant qu'intermédiaire dans la fabrication des résines phénoliques. Ces résines sont utilisées comme agents d'adhérence dans le caoutchouc des pneumatiques (SBR, EPDM, BR). Elles sont ajoutées au caoutchouc à hauteur de 1,5%, ce qui correspond à une concentration maximale d'OP dans les pneus de 0,3% (OSPAR 2003). Le NP intervient dans la production des résines phénoliques en tant que matière première « monomère » et, dans la production du trinonylphénol phosphite (TNPP) qui à son tour est utilisé comme stabilisateur pour les caoutchoucs synthétiques (SBR, EPDM). On peut donc supposer que le NP présent dans les pneumatiques est donc celui n'ayant pas réagi lors de la polymérisation de la résine, celui présent à l'état d'impureté dans le TNPP (à l'hauteur de 3%) (ECB 2002b) et celui formé par hydrolyse du TNPP (ECB 2002b, ECB 2008).

Les NPEO sont employés comme additifs dispersants lors de la fabrication des caoutchoucs polymérisés en émulsion (caoutchouc SBR) (ECB 2002b). Pour le BPA, le rapport publié par le ECB, 2010 rapporte leur utilisation comme antioxydant dans la matrice de polymère de pneus.

Dans le domaine de production des membranes d'étanchéité SBS, le NP est employé pour la synthèse de sulfates d'éther de nonylphénol. Ce dernier intervient comme émulsifiant lors de la fabrication du monomère styrène et styrène butadiène (ECB 2010). Pour le BPA, OP et NPEO, la littérature consultée ne rapporte pas d'information sur leur usage dans ce domaine.

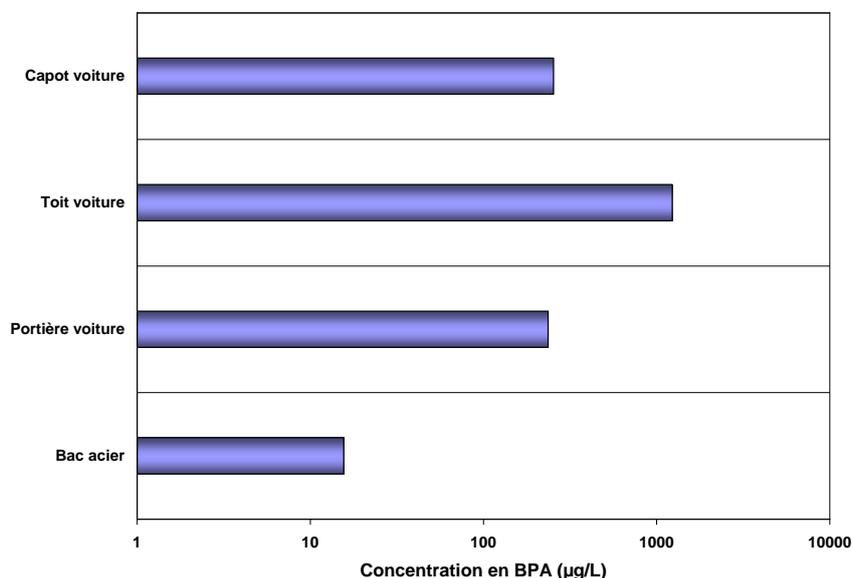
### **Matériaux métalliques peints**

Une plaque en acier et 3 morceaux de carrosserie (portière Ford Escort - couleur bleu -, toit Corsa - couleur bleu - et capot Ford - couleur blanche) ont été testés en lixiviation au méthanol. De fortes concentrations en BPA ont été mesurées dans les éluats. Elles se situent autour de 16 µg/L pour la plaque en acier et varient de 250 à 1200 µg/L pour les morceaux de carrosseries (Figure 26).

Les résultats obtenus pour les AP et les APEO sont de qualité « mauvaise » en raison du faible taux de récupération des étalons internes d'extraction (les concentrations et les rendements d'extraction sont présentés en annexe II). Toutefois, dans les éluats obtenus des carrosseries, nous remarquons la présence de NPEO et OP pour l'ensemble des échantillons. Le NP est détecté sur 2 des 3 morceaux de carrosseries testés (toit et capot) de la même manière que l'OP2EO et le NP1EC (portière et capot). L'OP1EO est détecté uniquement dans l'échantillon correspondant au capot de voiture. Parmi les AP et APEO analysés, les NPEO sont de loin les composés majoritaires. Nous pouvons estimer

que les concentrations relarguées sont de l'ordre de quelques microgrammes à quelques dizaines de microgrammes par litre.

En ce qui concerne la plaque en acier, on constate la présence majoritaire du NP suivie des NPEO, de l'OP et de l'OP2EO.



**Figure 26. Concentration du BPA dans les éluats issus des essais de lixiviation au méthanol pour la plaque en acier et les carrosseries d'automobile (Blanc < LQ).**

Bien que ces résultats soient uniquement qualitatifs, nous observons qu'ils sont en accord avec les informations cités dans la littérature (ECB 2002b, INERIS 2005a, ANSES 2011). Ainsi, le rapport publié récemment par l'ANSES (2011) mentionne l'usage du BPA dans les durcisseurs des peintures, et dans la synthèse de polyols. Les polyols sont employés pour la fabrication des résines polyuréthane lesquelles sont souvent utilisées dans les bases pigmentées et les vernis appliqués dans la couche de finition des carrosseries (LAOUT 2012). La présence du BPA dans nos échantillons peut être attribuée principalement à l'usage direct du BPA dans les durcisseurs des peintures.

Les NPEO sont utilisés dans les laques et vernis comme agents mouillants, émulsifiants et dispersants (ECB 2002b, INERIS 2005a). On peut donc supposer que ces applications sont l'origine des NPEO dans nos échantillons. En ce qui concerne le NP et le NP1EC, leur présence peut être expliquée par la dégradation des NPEO. En effet, en condition aérobie les NPEO sont transformés en NP et de NP1EC (Maguire 1999).

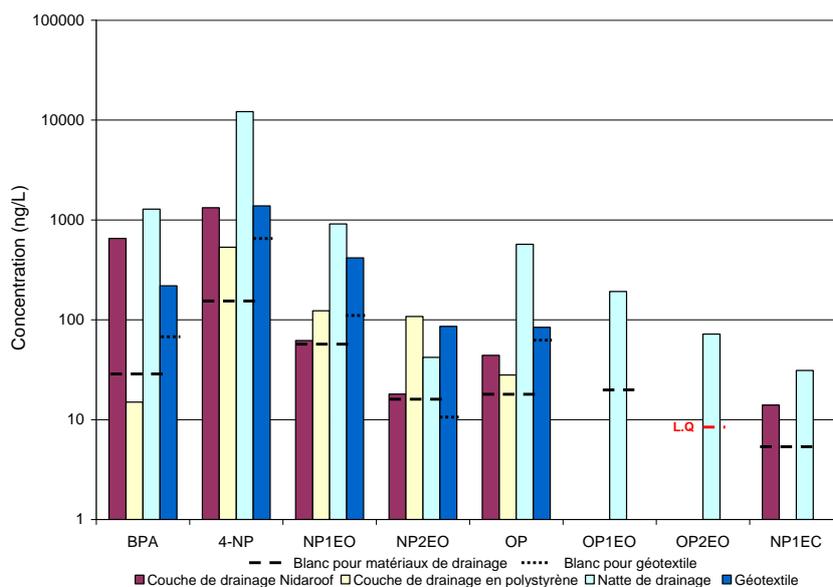
Aucun usage direct d'OP et OPEO dans l'industrie des vernis et des laques n'est rapporté dans la littérature. L'origine de sa présence dans les éluats des carrosseries et de la plaque en acier est inconnue.

### **Matériaux pour toitures végétalisées**

Un géotextile, une natte de drainage et deux couches de drainages employés dans le domaine des toitures végétalisées ont été soumis aux tests de lixiviation au méthanol. La Figure 27 met en évidence la présence des AP et/ou du BPA dans les différents matériaux testés.

Les composés relargués et les concentrations mesurées dans les éluats varient d'un échantillon à l'autre. Toutefois, le NP reste de loin le composé relargué aux plus fortes concentrations (382 ng/L pour la couche de drainage en polystyrène, 739 ng/L pour le

géotextile, 1173 ng/L pour la couche de drainage Nidarooft et 12005 ng/L pour la natte de drainage). Ces résultats ne sont pas surprenants. En effet, les principales applications du NP et de ses dérivés sont liées à l'industrie des plastiques. Ainsi, le NP est employé en tant que stabilisant de matières plastiques, dans la fabrication des NPEO, qui sont à leur tour employés comme additifs dispersants lors de la fabrication des matières plastiques polymérisées par émulsion. Il est également utilisé dans la production du TNPP (trinonylphénol phosphite) lequel sert comme antioxydant secondaire dans les formulations de polymères (polyéthylène, polystyrène, PVC ...) et comme stabilisateur pour certains polymères (vinyliques, polyoléfine, polystyrène, polycarbonate). Nous pouvons toutefois supposer que la contribution en NP par le TNPP et les NPEO est nettement inférieure à celle apportée par son usage direct en tant que stabilisant.



**Figure 27. Concentrations en AP et BPA dans l'éluat obtenu lors des tests de lixiviation au méthanol pour des matériaux employés dans les toitures végétalisées.**

Le BPA est relargué uniquement par 3 des 4 matériaux analysés. Il s'agit de la couche de drainage Nidarooft, la natte de drainage et le géotextile. Les concentrations en BPA sont respectivement de 625, 1256 et 154 ng/L. Ces matériaux sont constitués majoritairement par des produits synthétiques polymériques (voir section 1.1). Plusieurs rapports scientifiques signalent l'utilisation du BPA en tant que monomère dans la synthèse de polymères (polyester carbonate, polyarylates, polysulfones, polyols, entre autres) (ECSC 2008, INERIS 2010, ANSES 2011, Nelson, A.M and Long, T.E 2012). Nous supposons donc que les polymères constitutifs du géotextile, la couche de drainage et la natte de drainage sont à l'origine du relargage du BPA.

L'OP est également détecté dans ces matériaux. Les valeurs de concentrations relarguées restent cependant du même ordre de grandeur que le blanc (11 ng/L pour la couche de drainage en polystyrène, 19 ng/L pour le géotextile, 27 ng/L pour la couche de drainage Nidarooft) à l'exception de la natte de drainage qui présente une concentration lixiviée de 552 ng/L. En regard des concentrations mesurées en NP, la proportion d'OP relarguée est de l'ordre de 2 à 5%. La littérature rapporte la production non volontaire d'OP lors de la synthèse du NP commercial à une hauteur de 3 à 5% (OSPAR 2003). Nous supposons donc que dans ces matériaux, l'OP est apporté exclusivement par l'emploi du NP dans la fabrication des matières plastiques.

Enfin, les NPEO sont présents dans les couches de drainage, le géotextile et dans la natte de drainage. Dans cette dernière les OPEO sont également observés. La littérature rapporte l'utilisation des OPEO en tant qu'agents émulsifiants pour la synthèse de

polymères et, des NPEO comme additifs dispersants lors de la fabrication des matières plastiques polymérisés par émulsion.

### **Comparaison et sélection de matériaux**

Dans le but d'effectuer une comparaison strictement qualitative de l'ensemble des matériaux soumis aux essais de lixiviation au méthanol et de sélectionner les matériaux à tester en lixiviation à l'eau, nous avons construit un profil de relargage des AP et du BPA pour chacun des matériaux considérés à partir des masses de BPA, NP, OP, NPEO, OPEO et NP1EC lixiviées par gramme de matériau sec (voir annexe III). La Figure 15 illustre ce profil de relargage.

Dans la Figure 15, seuls les résultats obtenus pour les carrosseries et la plaque en acier n'ont pas été pris en compte. En effet, l'étude de lixiviation effectuée pour ces matériaux a été réalisée en prenant en compte la surface de matériau mis en contact avec le méthanol. Par conséquent, ces résultats ne sont pas directement comparables avec ceux obtenus pour les matériaux restants dont les concentrations relarguées sont fonction de la masse de matériau à l'état sec.

Le profil de relargage des AP et du BPA met en exergue que :

- Les matériaux en PVC, en caoutchouc synthétique, la natte de drainage, la couche de drainage Nidarrof et le géotextile sont source de BPA. Toutefois, les concentrations relarguées en BPA par les gouttières et le volet en PVC restent supérieures.
- Les membranes d'étanchéité contiennent et relarguent de fortes teneurs en NP. Ensuite se trouvent les pneumatiques, les matériaux synthétiques pour toiture végétalisée, et à une moindre mesure les matériaux en PVC et en béton.
- Les NPEO sont relargués principalement par le béton de trottoir 2. Les matériaux synthétiques pour toiture végétalisée, le béton de trottoir 4, le béton de bâtiment 4 et certains matériaux fabriqués à base de caoutchouc synthétique (pneu moto et revêtement d'étanchéité) et en PVC (gouttière neuve 3) se révèlent également sources d'émission des NPEO.
- L'OP est relargué majoritairement par les pneumatiques. Avec des concentrations moindres, l'OP est également relargué par les membranes d'étanchéité et la natte de drainage.
- A l'exception de la tuile en béton, les concentrations émises en OPEO par les matériaux testés sont faibles, voire nulles.
- Pour l'ensemble des matériaux testés, les teneurs mesurées en NP1EC sont faibles, et dans certains cas nulles.

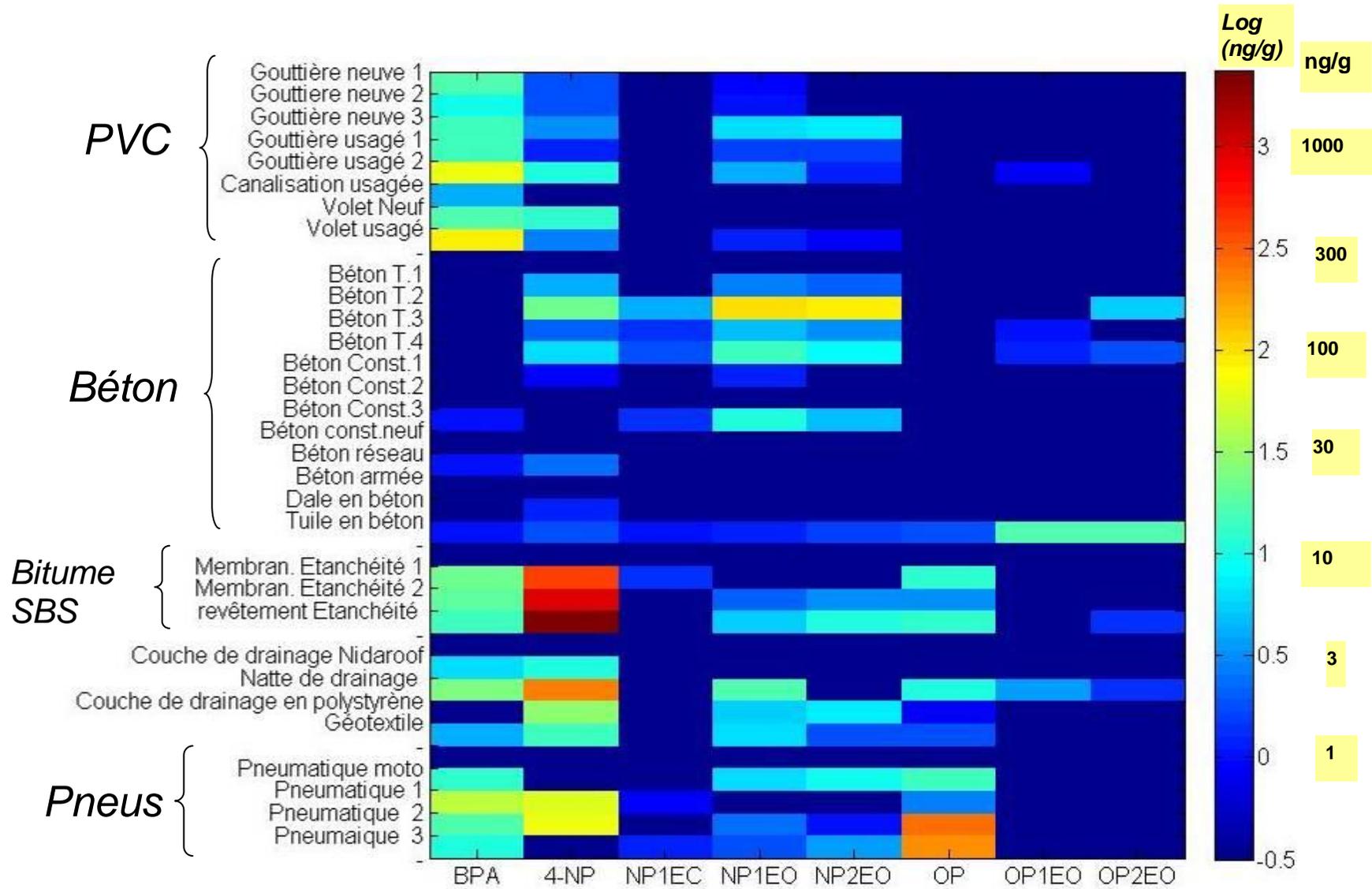


Figure 28. Profil de relargage dans du méthanol des AP et du BPA par gramme de matériau à l'état sec. (Log de concentration exprimée en ng/g)

La forte variabilité des teneurs de BPA et des AP relargués dans le méthanol par les matériaux testés, nous a conduits à effectuer une sélection large des matériaux à tester en lixiviation à l'eau. Ainsi, selon le groupe de matériaux (PVC, béton, caoutchoucs synthétiques, matériaux synthétiques pour toiture végétalisée et matériaux métalliques peints) nous avons choisi entre 2 et 6 matériaux en prenant en compte, bien sûr, ceux dont les plus fortes valeurs de concentration de BPA et/ou des AP ont été relarguées. Dans le Tableau 28 sont rapportés les matériaux sélectionnés.

**Tableau 28. Sélection des matériaux à tester en lixiviation à l'eau en conditions statiques.**

<b>Groupe</b>	<b>Type de matériau</b>
Matériaux en PVC	Gouttière PVC neuve 1
	Gouttière PVC neuve 2
	Gouttière PVC neuve 3
	Gouttière PVC usagé 1
	Gouttière PVC usagé 2
	Volet PVC neuf
	Volet PVC usagé
Matériaux en béton	Béton de trottoir 2
	Béton de trottoir 4
Matériaux à base de caoutchouc synthétique	Membrane d'étanchéité 1
	Revêtement d'étanchéité
	Pneumatique voiture 1 Pneumatique voiture 2
Matériaux métalliques peints	Plaque en acier
	Portière voiture
	Toit voiture
	Capot voiture
Matériaux pour toiture végétalisée	Couche de drainage Nidarroof
	Couche de drainage en polystyrène
	Géotextile

### B.3.2 RESULTATS DE LIXIVIATION A L'EAU EN CONDITIONS STATIQUES

Les essais de lixiviation à l'eau en conditions statiques ont été réalisés sur 21 matériaux. Pour 20 des 21 matériaux testés, la présence des AP et/ou du BPA avait été confirmée préalablement par des tests menés en lixiviation au méthanol pendant 24h (matériaux rapportés dans le Tableau 28). Le matériau restant est un panneau sandwich en polycarbonate. Pour la sélection de ce matériau, nous nous sommes basés exclusivement sur les données rapportées dans la littérature. En effet, plusieurs études ont mis en évidence le relargage du BPA par les matériaux en polycarbonate (Yamamoto & Yasuhara 1999, Le et al. 2008, Kubwabo et al. 2009, Cooper et al. 2011). Yamamoto & Yasuhara 1999, ont étudié le relargage du BPA dans l'eau par les compact discs en polycarbonate. Les auteurs estiment l'émission du BPA à 23,3 ng par gramme de matériau. Les études conduites par Le et al. 2008, Kubwabo et al. 2009 et Cooper et al. 2011 évaluent l'émission du BPA dans l'eau par des conteneurs de liquides (bouteilles, biberons) en polycarbonate. Les résultats publiés par ces études mettent en évidence la migration du BPA dans l'eau. Ainsi, Le et al. 2008 estiment que à température ambiante et pendant 7 jours d'incubation de l'eau dans les bouteilles, la concentration en BPA migrant du polycarbonate varie entre 0,34 et 1,33 µg/L. Kubwabo et al. 2009 déterminent la migration du BPA par des biberons en polycarbonate en utilisant de l'eau à 40°C. Le BPA migrant dans l'eau à partir des biberons est mesuré au bout de 8, 24 et 240h d'incubation. Les concentrations mesurées sont respectivement de 0,11, 0,12 et 1,88 µg/L. Le travail mené par Cooper et al. 2011 sur la migration du BPA à partir des

bouteilles réutilisables en polycarbonate estime à 200 et 300 µg/L la migration du BPA dans l'eau, au bout de 120h d'incubation et à température ambiante.

Bien que la plupart des essais de lixiviation à l'eau aient été menés en utilisant un ratio liquide/solide (L/S) de 10, pour les matériaux de faible masse volumique (polystyrène et géotextile) et pour les matériaux métalliques peints (morceaux de carrosseries et plaque en acier), nous avons effectué des modifications sur le ratio afin de mener les tests de lixiviation dans les meilleures conditions possibles. Ainsi, pour le polystyrène et le géotextile les ratios L/S employés ont été de 59 et 50 respectivement. Pour les carrosseries et la plaque en acier nous avons plutôt utilisé un ratio liquide/surface (L/Surf). Le ratio L/Surf employé a été de 8 mL/cm<sup>2</sup>. Compte tenu de ces différences expérimentales, les résultats de concentration exprimés en nano-gramme par litre d'éluat seront donc uniquement comparables entre les essais ayant le même ratio (L/S ou L/Surf). Les résultats des concentrations exprimés en nano-gramme par gramme de matériau sec nous permettront par la suite de comparer les résultats obtenus pour l'ensemble des tests conduits en fonction du ratio liquide/solide. Les résultats obtenus pour les carrosseries et la plaque métallique étant fonction de la surface du matériau seront donc comparés uniquement entre eux.

L'ensemble des essais de lixiviation à l'eau ont été conduits sur 48h. A la fin de chaque essai, nous avons mesuré les paramètres globaux (pH, conductivité et concentration de matière organique dissoute (COD)), l'absorbance à 254 nm, et les concentrations en AP et BPA. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

### *B.3.2.1 Paramètres globaux*

Le pH dans l'éluat correspond à la valeur du pH imposée par le matériau à l'issue du contact de celui-ci avec de l'eau déminéralisée pendant 48h. Dans la Figure 29 sont illustrées les valeurs du pH dans les blancs et dans les éluats.

Les valeurs du pH pour l'eau déminéralisée (blancs) se situent entre 5,4 et 6,8 avec une moyenne de 6,2. Le pH des éluats obtenus suite à la lixiviation réalisée sur les matériaux synthétiques pour toitures végétalisées, les carrosseries, la plaque en acier, la plaque en polycarbonate et les pneumatiques est similaire au pH des blancs. Par contre, nous observons que les gouttières en PVC, les volets en PVC, les bétons de trottoir et les membranes d'étanchéité imposent dans l'eau un pH basique. Les plus fortes valeurs de pH sont mesurées dans les éluats issus de la lixiviation des bétons de trottoir (pH = 12). La mesure de la conductivité apporte une information globale sur la charge minérale relarguée par les différents matériaux soumis aux tests de lixiviation. La Figure 16 illustre les valeurs de conductivité des éluats et des blancs (eau déminéralisée). À partir de ces résultats, nous observons que la conductivité des blancs (comprise entre 2,0 et 16 µS/cm) est modifiée par la plupart des matériaux.

Les matériaux fabriqués à bases de caoutchouc synthétique relarguent les plus fortes concentrations en ions ce qui conduit à de fortes valeurs de conductivité dans l'éluat (entre 60 et 126 µS/cm). Les éluats issus de la lixiviation des matériaux en PVC présentent un relargage moindre d'espèces chargées. Les valeurs de conductivité dans ces éluats se situent entre 32 et 64 µS/cm. La plaque en polycarbonate, les matériaux métalliques, les couches de drainage et le géotextile imposent au milieu une faible conductivité (de 7 à 19 µS/cm) dont un faible relargage des ions. Étonnement, les bétons de trottoir relarguent des concentrations en ions assez faibles. Ainsi, la conductivité mesurée dans les éluats issus de la lixiviation des bétons de trottoir reste similaire à celle mesurée dans l'eau déminéralisée.

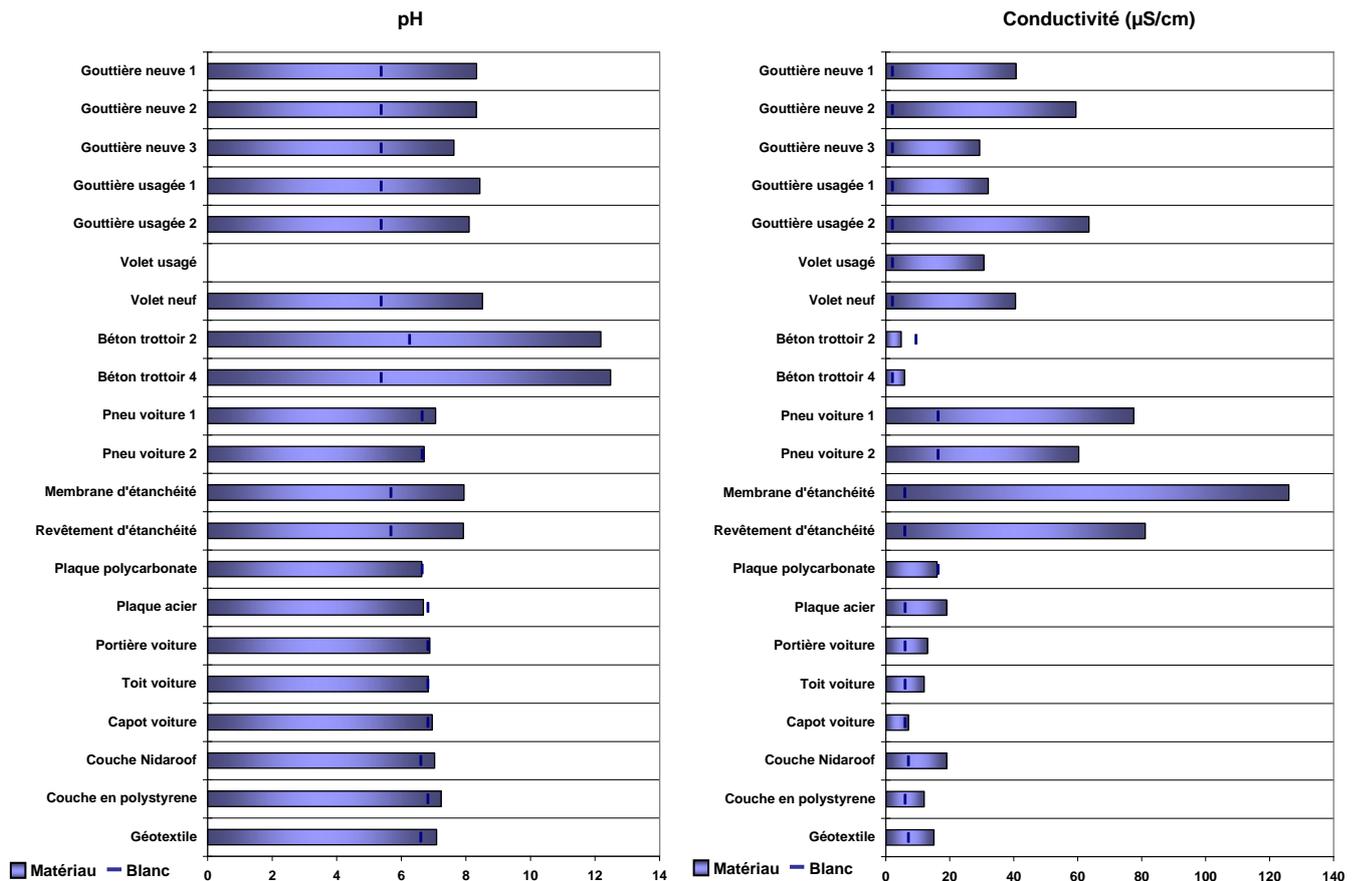
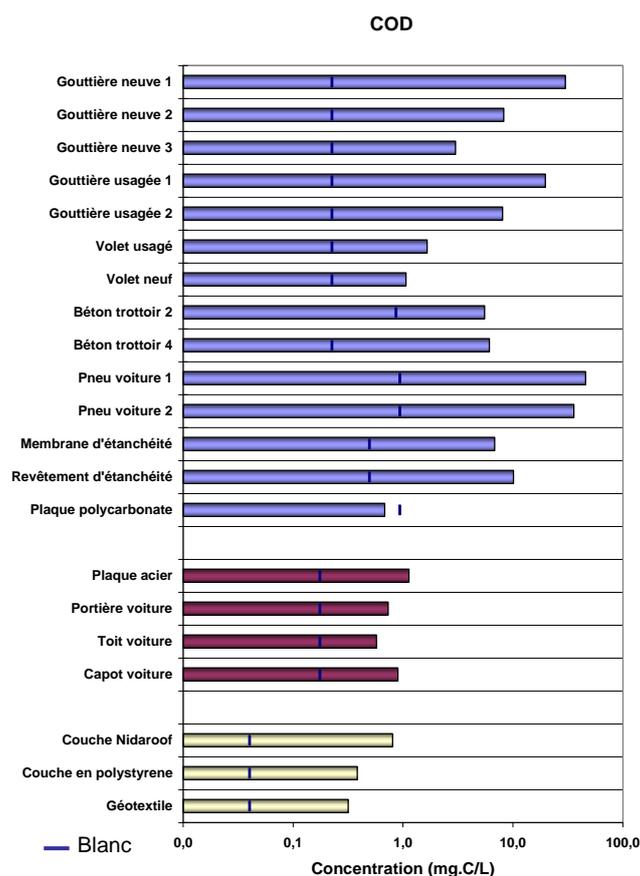


Figure 29. Valeurs du pH (à gauche) et de conductivité (à droite) dans les blancs et les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.

La matière organique relarguée par les différents matériaux testés a été évaluée à partir de la mesure du COD. La Figure 30 présente les résultats obtenus. D'une manière générale, la Figure 30 montre que les matériaux de construction et d'automobile testés en lixiviation à l'eau relarguent de la matière organique. Ainsi, nous observons que les valeurs de COD dans les blancs se situent entre 0,04 (L.Q) et 0,9 mg.C/L, tandis que dans les éluats, le COD varie entre 0,3 et 46 mg.C/L. Malgré le relargage des contaminants organiques par les matériaux métalliques peints et les matériaux synthétiques pour toiture végétalisée, la concentration en carbone organique des éluats correspondants reste faible (autour de 1 mg.C/L). Pour les matériaux en PVC, nous constatons que la pollution organique relarguée par les gouttières est d'une part supérieure à celle relarguée par les volets et d'autre part très variable d'une gouttière à l'autre. Les valeurs de COD mesurées pour les gouttières et les volets varient de 3 à 30 et de 1 à 2 mg.C/L respectivement. La matière organique dissoute relarguée par les pneumatiques est élevée. Elle est comprise entre 36 et 46 mg.C/L. Le COD mesuré dans les éluats issus de la lixiviation des membranes d'étanchéité et des pneumatiques est respectivement de 14 à 21 et de 39 à 50 fois plus importants que le COD mesuré dans les blancs correspondant. Les pneumatiques de voitures sont de manière générale les matériaux relarguant les plus fortes concentrations en matière organique dissoute (entre 36 et 46 mg.C/L).



**Figure 30. Concentration de matière organique dissoute relarguée dans les blancs et les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.**

### B.3.2.2 *Indice SUVA*

À partir des mesures d'absorbance UV à 254 nm et du COD nous avons calculé pour chaque éluat l'indice SUVA. Cet indice est caractéristique de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des molécules organiques. Il augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules (Weishaar et al., 2003, Leenheer and Croué 2003, François et al., 2006). La Figure 31 présente l'indice SUVA déterminé pour chaque éluat et le blanc correspondant.

Les indices SUVA déterminés pour l'ensemble des matériaux sont compris entre 0,1 et 7L/mg.C/m. Les indices SUVA les plus forts sont obtenus pour les éluats issus de la lixiviation du volet neuf, du revêtement d'étanchéité, de la plaque en polycarbonate et des matériaux synthétiques pour toitures végétalisées. Ces résultats indiquent donc la présence de molécules organiques plus aromatiques et plus hydrophobes dans ces échantillons. Pour les matériaux restants (gouttières, bétons, pneus et matériaux métalliques), l'indice SUVA des éluats ne dépasse pas les 2,5 L/mg.C/m.

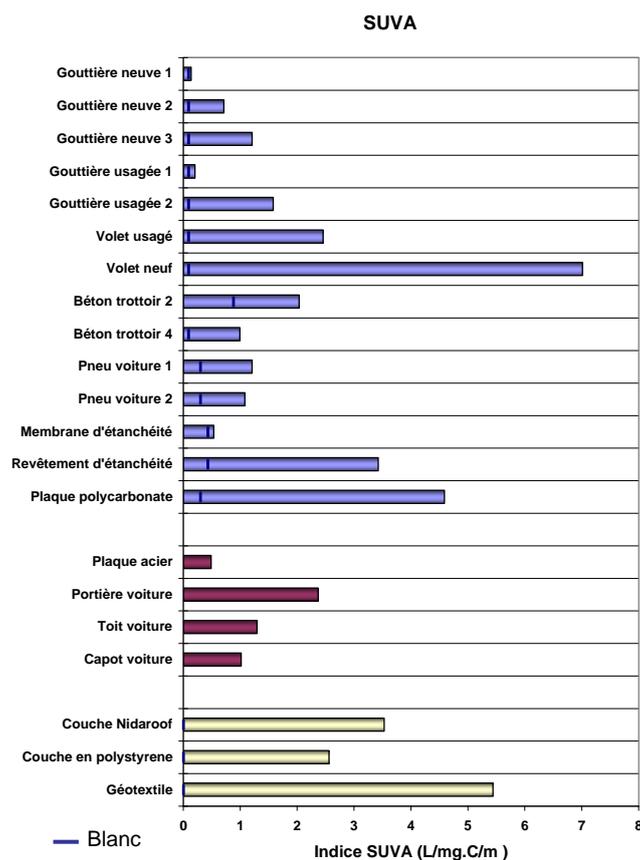


Figure 31. Indice SUVA dans les et les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.

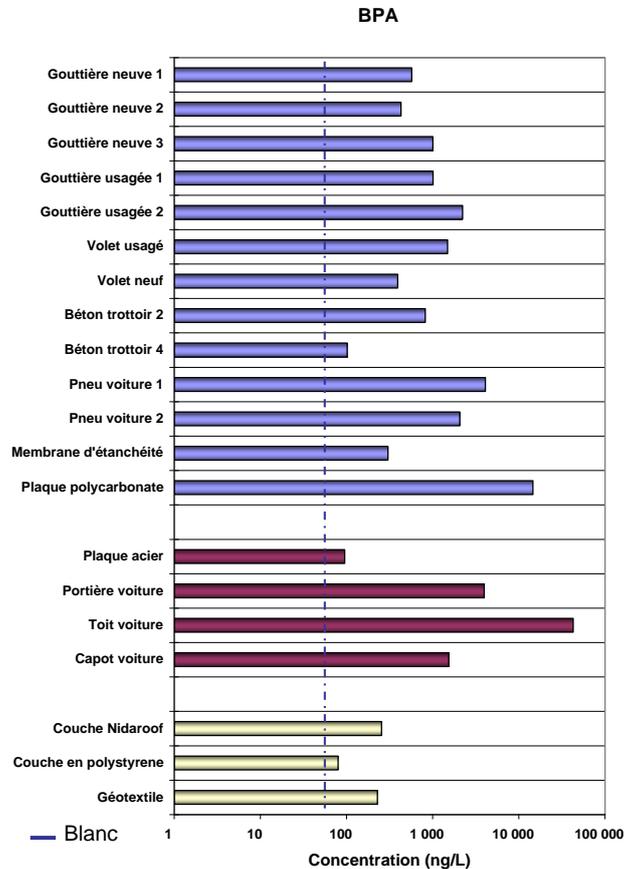
### B.3.2.3 Bisphénol-A et Alkylphénols

La concentration du bisphénol-A et des alkylphénols dans les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau conduits sur les différents matériaux testés sont présentés dans l'annexe IV et dans les Figure 32 à 34. Pour le BPA (Figure 32), seule la concentration mesurée dans l'éluat issu de la lixiviation du revêtement d'étanchéité n'a pas été illustrée à cause du mauvais rendement d'extraction obtenue. Pour la même raison, les concentrations en NP et l'OP mesurées dans les éluats correspondant à la gouttière neuve 1, la gouttière neuve 2, la gouttière usagée 2 et les volets ne sont pas présentés dans la Figure 20. Enfin, dans la Figure 21 sont illustrés les concentrations en NPEO et NP1EC mesurées dans les éluats obtenus pour 19 de 21 matériaux testés. Les résultats exclus dans ce graphique sont ceux obtenus pour la gouttière neuve 3 et pour le toit de voiture.

Comme illustré dans la Figure 32, les concentrations en BPA mesurées dans les différents éluats sont supérieures à la valeur de concentration moyenne du BPA pour les blancs de lixiviation à l'eau (57 ng/L). Ainsi, pour les matériaux en PVC, les concentrations restent entre 7 et 40 fois supérieures. La gouttière usagée 2 et le volet usagé sont les matériaux en PVC qui relarguent le plus du BPA. Les essais de lixiviation au méthanol avaient également mis en évidence le plus fort relargage du BPA par ces deux échantillons.

La concentration en BPA dans les éluats issus de la lixiviation à l'eau des bétons de trottoir 2 et 4 est respectivement de 819 et 102 ng/L. Ces concentrations sont 14 et 2 fois plus fortes que la concentration moyenne des blancs. En termes de tendance au relargage, les résultats obtenus par les essais de lixiviation à l'eau et au méthanol sont

différents. En effet, à l'issue des tests de lixiviation au méthanol, les concentrations relarguées en BPA ont été similaires pour les deux échantillons. La différence entre les essais de lixiviation (eau et méthanol) peut s'expliquer par le rendement d'extraction médiocre (57%) du BPA déterminé à partir de l'analyse de l'éluat obtenu en lixiviation au méthanol pour le béton de trottoir 2.



**Figure 32. Concentration du BPA dans les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.**

Pour la membrane d'étanchéité et les pneumatiques voiture 1 et 2, la concentration en BPA dans les éluats est respectivement 5, 72 et 36 fois supérieures à la valeur moyenne de concentration du BPA dans les blancs. Le pneumatique de voiture 1 est de loin le matériau à base de caoutchouc synthétique relarguant le plus du BPA. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus en lixiviation au méthanol, bien que, pour cette dernière la quantification du BPA a présenté de difficultés en raison des interférences dans les matrices analysées.

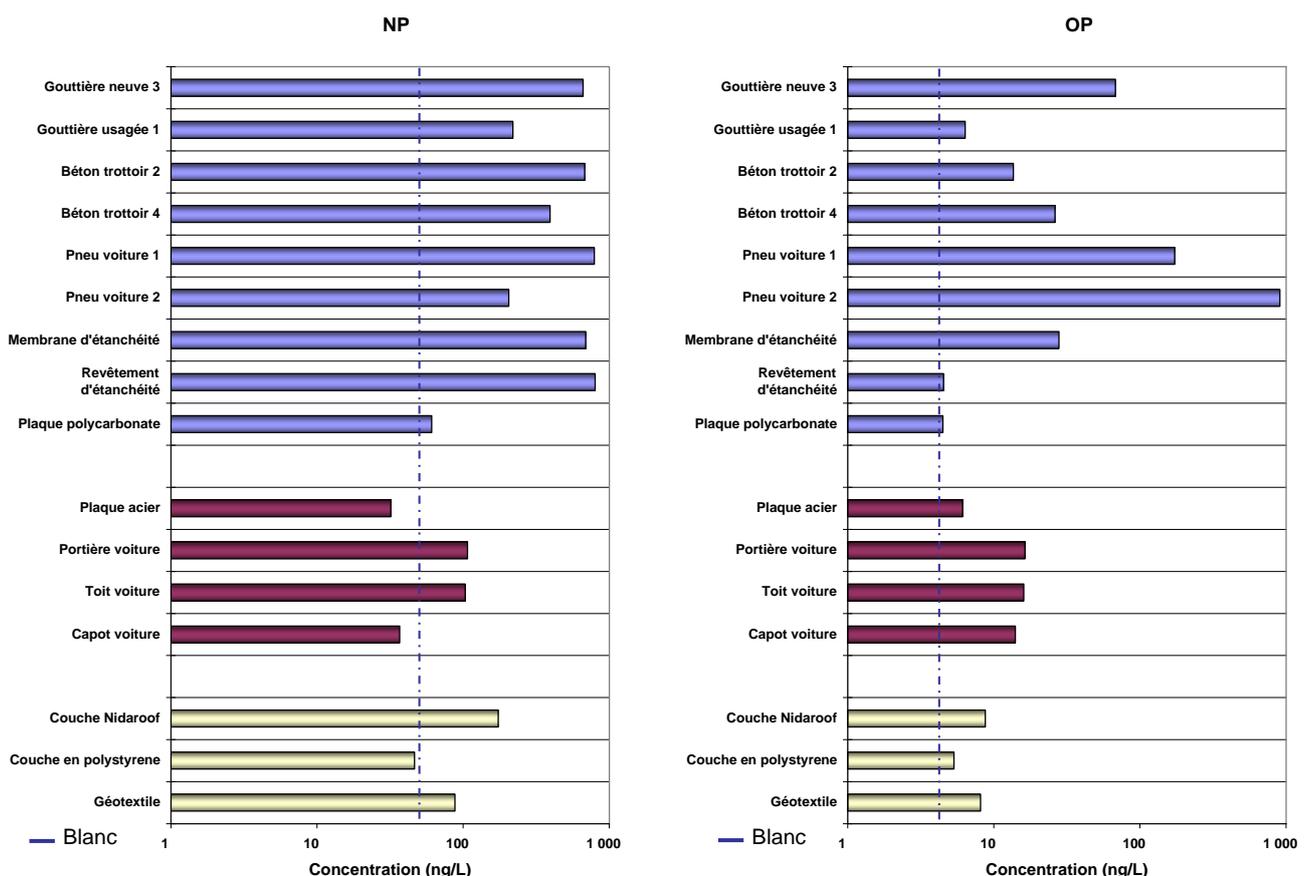
Parmi les matériaux métalliques peints, le toit de voiture est le matériau qui relargue la plus forte concentration en BPA, suivi par le capot de voiture, la portière de voiture et la plaque en acier. La concentration en BPA pour ces matériaux est respectivement 750, 69, 27 et 2 fois plus importante que la moyenne des blancs. La tendance au relargage observée en lixiviation à l'eau est similaire de celle obtenue en lixiviation au méthanol.

En ce qui concerne les matériaux de toiture végétalisée, nous observons d'une part un faible, voire inexistant relargage du BPA par le polystyrène, et d'autre part des concentrations relarguées en BPA par la couche de drainage Nidarroof et par le géotextile 4 fois plus importantes que la valeur de concentration moyenne des blancs. De manière générale, et en termes de tendance au relargage, ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en lixiviation au méthanol.

Enfin, la concentration en BPA dans l'éluat issu de la lixiviation à l'eau de la plaque en polycarbonate est de 14 551 ng/L contre, 57 ng/L pour la moyenne des blancs.

A l'égard du NP, la Figure 33. Concentration de NP et d'OP dans les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau. Figure 33 montre que les concentrations dans l'éluat correspondant à la plaque en polycarbonate, la plaque en acier, le capot de voiture et la couche de drainage en polystyrène sont similaires voire, inférieures à la valeur moyenne de concentration du NP déterminée pour les blancs (51 ng/L). Au contraire, pour les matériaux restants la concentration de NP dans les éluats est de 2 à 18 fois plus importante. La concentration en NP se trouve entre 200 et 660 ng/L pour les matériaux en PVC, entre 390 et 680 ng/L pour les bétons de trottoir et entre 205 et 800 ng/L pour les matériaux à base du caoutchouc synthétique. Quant à la portière et le toit de voiture, la couche de drainage Nidarooof et le géotextile, les concentrations en NP relarguées sont respectivement de 107, 103, 174 et 88 ng/L. Les essais menés en lixiviation au méthanol ont préalablement mis en évidence l'émission du NP par l'ensemble de matériaux ici testés.

La Figure 33 met également en exergue l'émission d'OP par la plupart des matériaux testés. Ainsi, parmi les matériaux testés avec un ratio liquide/solide de 10, les pneumatiques et la gouttière neuve 3 sont de loin les matériaux relarguant les plus fortes concentrations d'OP. Pour les matériaux métalliques peints, seuls les carrosseries semblent relarguer de l'OP dans l'eau. Les concentrations dans l'éluat restent similaires entre les carrosseries testées (entre 14 et 16 ng/L). Pour la plaque en polycarbonate, la plaque en acier et les matériaux pour toiture végétalisée, la concentration en OP dans l'éluat reste du même ordre de grandeur que la valeur moyenne de concentrations des blancs.



**Figure 33. Concentration de NP et d'OP dans les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.**

À propos des NPEO, les concentrations dans les blancs ont été très variables entre les différents essais réalisés (entre 16 et 263 ng/L pour le NP1EO et entre 29 et 147 ng/L

pour le NP2EO). Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans les blancs obtenus par les systèmes d'agitation magnétique. Nous supposons qu'une contamination des barreaux magnétiques peut être l'origine de cette différence. La concentration moyenne en NP1EO et en NP2EO déterminée pour le blanc est de 91 et 59 ng/L respectivement.

En comparaison avec la concentration moyenne des blancs, nous observons qu'à l'exception du capot de voiture et du béton de trottoir 2, les concentrations en NP1EO et en NP2EO dans les éluats sont du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes de concentration des blancs (Figure 34). Pour le capot de voiture, la concentration en NP1EO et en NP2EO dans l'éluat est respectivement 2 et 3 fois supérieure à la moyenne des blancs. Pour le béton de trottoir, la concentration en NP2EO dans l'éluat reste 3 fois plus forte que la valeur moyenne du blanc. Les essais préalablement conduits en lixiviation au méthanol ont mis en exergue les fortes concentrations en NPEO relarguées par le béton de trottoir et les morceaux de carrosseries vis-à-vis des autres matériaux.

Pour ce qui concerne le NP1EC, la Figure 34 montre un fort relargage provenant du béton de trottoir 2, le béton de trottoir 4, les membranes d'étanchéité, le pneumatique de voiture 1 et le capot de voiture. Pour ces matériaux, les concentrations du NP1EC sont de 2 à 3 ordres de grandeurs plus importantes que la valeur moyenne de concentration des blancs. Pour les autres matériaux, les concentrations en NP1EC restent faibles et proches de celles des blancs.

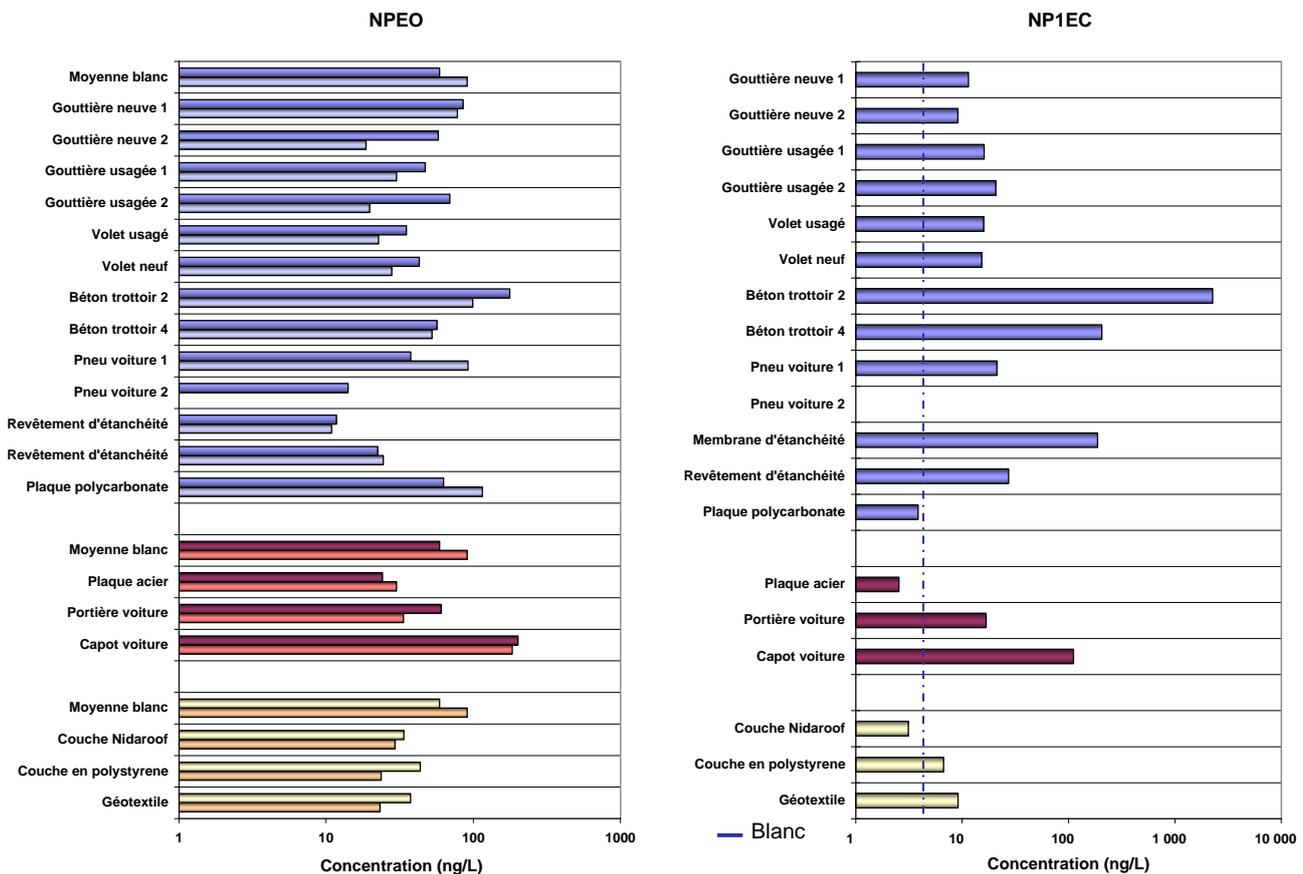


Figure 34. Concentration des NPEO et OPEO dans les éluats issus des essais de lixiviation à l'eau.

Enfin, les OPEO ont été détectés à des concentrations proches de la limite de quantification pour la grande majorité des matériaux (annexe IV). L'OP1EO a été quantifié uniquement dans les éluats correspondant à la portière, au capot, au béton de trottoir 4 et au volet en PVC neuf. Les concentrations mesurées sont respectivement de 40, 8, 9 et 6 ng/L. Les essais conduits en lixiviation au méthanol ont mis en évidence

l'émission d'OP1EO par le béton de trottoir 4 et le capot de voiture. Par contre, dans les éluats issus de la lixiviation du morceau de portière et du volet en PVC, ce composé n'a pas pu être quantifié en raison du fort effet matrice observé. L'OP2EO, a été quantifié à des concentrations supérieures à celles des blancs dans les éluats correspondant à la portière de voiture et au capot de voiture. Les concentrations relarguées sont respectivement 58 et 17 ng/L.

#### *B.3.2.4 Comparaison et sélection des matériaux pour les essais de simulation de pluie*

La Figure 35 illustre le profil de relargage des AP et du BPA pour les matériaux testés en lixiviation à l'eau, hormis des carrosseries et de la plaque en acier. Ce profil a été réalisé en prenant en compte les concentrations en BPA, NP, OP, NPEO, OPEO et NP1EC relarguées par gramme de matériau à l'état sec.

Le profil de relargage présenté dans la Figure 22 montre que :

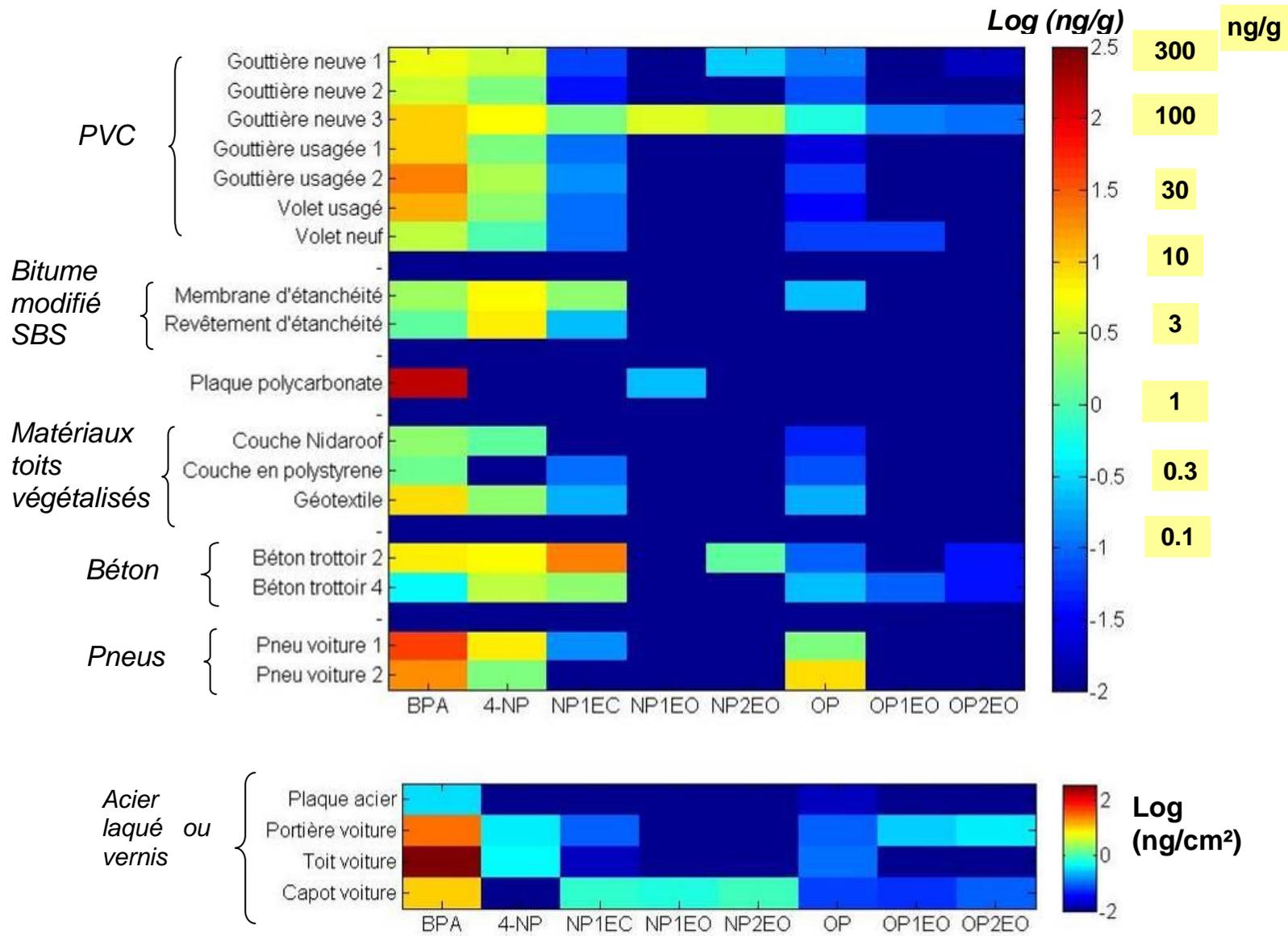
- Le matériau relargant les plus forts teneurs en BPA dans l'eau est la plaque en polycarbonate, et dans une moindre mesure les pneus, les matériaux en PVC, le géotextile et le béton.
- Les matériaux fabriqués à base de caoutchouc synthétique sont source d'émission du NP dans l'eau, ainsi que le béton de trottoir 2, la gouttière neuve 3 et à un degré moindre la gouttière neuve 1 et le béton de trottoir 4.
- A l'exception de la gouttière neuve 3, l'émission dans l'eau en NP1EO et NP2EO pour l'ensemble de matériaux testés est faible, voire nulle.
- Le pneumatique de voiture 2 est de loin le principal émetteur d'OP dans l'eau.
- Les matériaux testés ne semblent pas être source d'émission d'OP1EO ni d'OP2EO.
- Le béton de trottoir 2 se révèle parmi les matériaux étudiés, la principale source d'émission du NP1EC dans l'eau.

En ce qui concerne les matériaux métalliques (voir résultats annexe IV et V), nous constatons que le BPA est le composé majoritairement relargué, et notamment pour les carrosseries. Les concentrations émises dans l'eau en fonction de la surface de contact est de 0,3 ng/cm<sup>2</sup> pour la plaque en acier, de 29 ng/cm<sup>2</sup> pour la portière, de 360 ng/cm<sup>2</sup> pour le toit et de 10 ng/cm<sup>2</sup> pour le capot.

La sélection des matériaux à tester en simulation de pluie a été réalisée en prenant en compte d'une part les résultats obtenus en lixiviation à l'eau (matériaux relargant les plus fortes concentrations de BPA et/ou des AP) et d'autre part, les différents types de matériaux étudiés dans ce travail (matériaux en PVC, matériaux en béton, matériaux fabriqués à base de caoutchouc synthétique, matériaux métalliques peints, matériaux synthétiques pour toitures végétalisées, plaque en polycarbonate). À partir de ces critères, 5 matériaux ont été choisis :

- la gouttière neuve 3 : ce matériau est parmi les matériaux en PVC celui qui relargue dans l'eau les plus fortes teneurs en NP et NP1EO. De plus, la teneur en BPA relarguée par celle-ci (9,4 ng/g) correspond bien à la moyenne relarguée par l'ensemble des matériaux en PVC (9,5 ng/g).
- le béton de trottoir 2 : matériau émetteur des plus fortes teneurs en NP1EC.
- la plaque en polycarbonate : relargue de fortes teneurs en BPA.
- la membrane d'étanchéité 1 : ce matériau est représentatif des matériaux d'étanchéité en terme d'émission des AP et du BPA.
- le toit de voiture : ce matériau relargue du BPA à des teneurs d'un et trois ordres de grandeur supérieurs à ceux relargués par les autres matériaux métalliques peints.

Figure 35. Profil de relargage dans l'eau des AP et du BPA par gramme de matériau sec ou par cm<sup>2</sup> de matériau



### B.3.3 SIMULATION DE PLUIE

Les essais de simulation de pluie ont été réalisés en laboratoire, en conditions contrôlées et sur une sélection de 5 matériaux : une gouttière en PVC, un béton de trottoir, une plaque en polycarbonate, une membrane d'étanchéité et un morceau de carrosserie. Ces matériaux ont été sélectionnés en se basant sur les résultats des essais de lixiviation au méthanol (confirmation de la présence des AP et/ou du BPA) et de lixiviation à l'eau (mis en évidence du relargage dans l'eau des AP et/ou du BPA).

L'ensemble des essais de simulation de pluie ont été conduits sur 2h. Le système de simulation de pluie était alimenté avec un débit de 9 L/h. La rotation du disque était de 2000 rpm. En raison de l'hétérogénéité d'aspersion du système employé (Van de Voorde 2012) et des différences de taille des échantillons de matériaux, une calibration des intensités de pluie reçue pour chacune des surfaces arrosées a été préalablement effectuée. Une fois la calibration des intensités de pluie réalisée, nous avons procédé à l'arrosage des matériaux avec la pluie synthétique (eau minérale « Volvic » diluée 21 fois avec de l'eau osmosée). Par la suite, les eaux de ruissellement et le blanc (pluie synthétique ruisselée sur une plaque en aluminium) ont été récupérés et le volume total d'eau collecté a été mesuré. Sur chaque échantillon nous avons mesuré les paramètres globaux (pH, conductivité et concentration de matière organique dissoute (COD)), l'absorbance à 254 nm et la concentration en AP et BPA. Deux tests de simulation de pluie ont été conduits par type de matériau. Enfin, à partir de résultats obtenus, les masses des AP et du BPA émises par matériau ont été calculées. Dans les paragraphes suivants sont présentés l'ensemble de résultats obtenus.

#### B.3.3.1 Calibration de l'intensité de pluie

Lors des essais de simulation de pluie, un emplacement précis a été attribué à chacun des matériaux. Les emplacements ont été choisis dans la principale bande d'aspersion homogène du système (à l'arrière de la tête d'aspersion) (Figure 36). Ce résultat a été déterminé par Van de Voorde 2012 lors des tests d'étalonnage du simulateur.

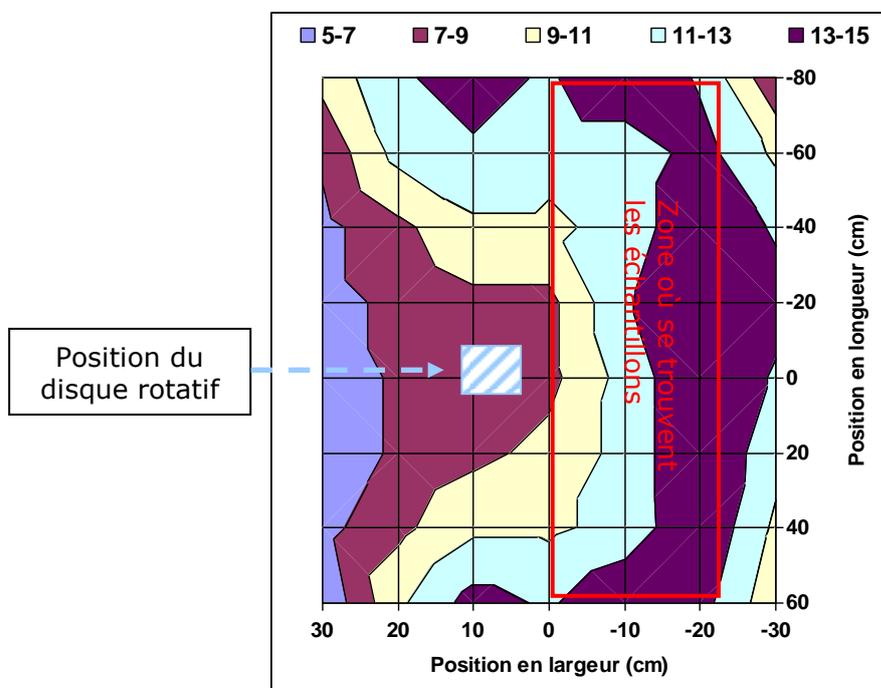


Figure 36. Résultats de l'homogénéité du simulateur (tête d'aspersion en 0;0, en rouge) (Van de Voorde, 2012)

**Tableau 29. Intensité de pluie reçue pour chacun des échantillons testés en simulation de pluie.**

Emplacement pour	Surface projetée (m <sup>2</sup> )	Intensité de pluie (mm/h)	
		Essais 1	Essais 2
Membrane d'étanchéité	0,07	6,9	6,3
Plaque polycarbonate	0,11	5,1	4,5
Gouttière neuve 3	0,02	11,8	11,1
Toit de voiture	0,03	5,7	5,7
Béton de trottoir 2	0,03	10,0	11,3

La calibration de chaque emplacement a été réalisée en remplaçant les matériaux à tester par : un tuyau en plastique de même dimension pour l'emplacement destiné à la gouttière, des plaques en aluminium de même dimension que les échantillons pour les emplacements destinés à la plaque en polycarbonate, au béton, à la carrosserie et à la membrane d'étanchéité. La surface du tuyau en plastique et des plaques en aluminium a été la même que celle des matériaux. L'intensité de pluie reçue a été ensuite calculée en considérant le volume total d'eau ruisselé sur chaque surface pendant la durée de l'essai, et la surface projetée.

Les résultats obtenus (Tableau 29) montrent des intensités de pluie constantes par emplacement mais hétérogène entre eux. Les plus fortes intensités sont observées pour les emplacements proches de la tête d'aspersion (gouttière et béton). Ces résultats restent en accord avec ceux obtenus par Van de Voorde 2012 lors des essais de simulation de pluie conduits sur des tuiles. En effet, Van de Voorde 2012 a montré que les emplacements proches de la tête d'aspersion reçoivent plus d'eau que les positions en périphéries.

### B.3.3.2 Paramètres globaux et indice SUVA

Les valeurs de pH et de conductivité de l'eau de pluie synthétique sont similaires entre les essais et se situent respectivement entre 7,0 et 7,4 et entre 20 et 23  $\mu\text{S/cm}$ . A l'exception des eaux de ruissellement du béton de trottoir, les valeurs de pH et de conductivité mesurées dans les eaux de ruissellement sont similaires à celles mesurées dans le blanc (Tableau 30). Ces résultats montrent la très faible émission d'ions à l'issue du contact de l'eau de pluie synthétique avec les matériaux.

**Tableau 30. Valeurs de pH, conductivité, COD et SUVA dans le ruissellement des matériaux testés en simulation de pluie.**

Echantillon	pH	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	COD (mg/L)	Suva (L/mgC.m)
Eau de pluie synthétique	7,2 (7,0-7,4)	21 (20-23)	0,9 (0,5-1,7)	0,7 (0,3-1,0)
Membrane d'étanchéité	7,1 (7,0-7,2)	23 (22-24)	1,4 (1,4-1,5)	0,8 (0,8-0,9)
Plaque polycarbonate	7,1 (7,1-7,2)	18 (18-19)	0,5 (0,5-0,6)	0,9 (0,9-1,0)
Gouttière neuve 3	7,0 (6,9-7,1)	19 (19-20)	0,5 (0,5)	1,1 (1,1-1,2)
Toit voiture	7,2 (7,2)	25 (24-27)	0,7 (0,7-0,8)	1,3 (1,1-1,4)
Béton trottoir 2	9,4 (8,8-10,0)	95 (90-100)	1,2 (0,9-1,5)	1,5 (1,2-1,8)

Pour les eaux de ruissellement du béton de trottoir le pH varie entre 8,8 et 10. Les essais conduits en lixiviation à l'eau ont montré la tendance du béton à rendre le pH de l'eau basique. Cette tendance explique donc l'augmentation du pH de l'eau de pluie synthétique de 2 unités suite à l'écoulement sur le béton. La conductivité des eaux de ruissellement du béton de

trottoir est comprise entre 90 et 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . En moyenne, la conductivité des eaux de ruissellement du béton de trottoir est 4,5 fois plus importante que celle du blanc. Cette différence dénote une émission d'ions par le béton lors de l'écoulement de l'eau de pluie.

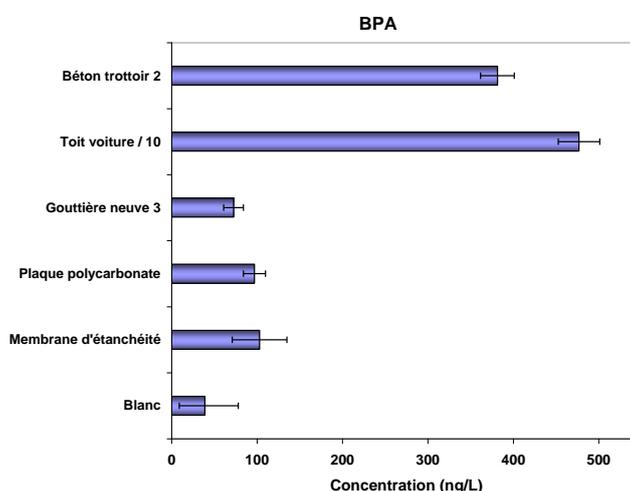
Les concentrations en COD des eaux de ruissellement restent similaires à celles mesurées dans les blancs (Tableau 30). Ces résultats mettent en exergue un faible, voire inexistant relargage de la matière organique dans l'eau de ruissellement par les matériaux de construction testés. La même tendance est observée pour l'indice SUVA, ce qui indique la faible présence des molécules organiques aromatiques et à caractère hydrophobe dans les eaux de ruissellement.

En comparant les résultats de paramètres globaux et indice SUVA obtenus en simulation de pluie (Tableau 30) et en lixiviation dans l'eau (annexe IV) pour les 5 matériaux testés, nous observons que :

- Le relargage des espèces ioniques est plus importante lors des essais de lixiviation à l'eau en raison du temps de contact supérieur entre l'eau et le matériau.
- Les valeurs d'indice SUVA sont similaires entre les essais ce qui confirme la faible présence des matières organiques aromatiques et hydrophobes dans ces matériaux.
- Les concentrations en COD obtenues pour la plaque en polycarbonate et le toit de voiture sont similaires entre les essais. Par contre, le COD dans l'éluat obtenu à l'issue du test de lixiviation à l'eau pour le béton de trottoir, la membrane d'étanchéité et la gouttière neuve 3 est respectivement 4.5, 5 et 6 fois supérieur au COD mesuré dans les eaux de ruissellement de mêmes matériaux.

### B.3.3.3 Concentration du Bisphénol-A et des alkylphénols dans les eaux de ruissellement

Les concentrations en AP et en BPA sont illustrées dans les Figure 37 à 39 et présentées dans l'annexe VI.



**Figure 37. Concentrations en BPA dans les eaux de ruissellement et l'eau de pluie synthétique « blanc » (représentation des concentrations minimale, moyenne et maximale).**

A partir des résultats obtenus nous pouvons constater l'émission du BPA pour l'ensemble de matériaux testés.

Les concentrations moyennes de BPA dans les eaux de ruissellement du toit de voiture, du béton de trottoir, de la membrane d'étanchéité, de la plaque en polycarbonate et de la gouttière neuve 3 sont respectivement 120, 10, 3, 2,5 et 2 fois supérieures à la concentration moyenne de BPA dans le blanc (39 ng/L). Les essais conduits en lixiviation à l'eau ont

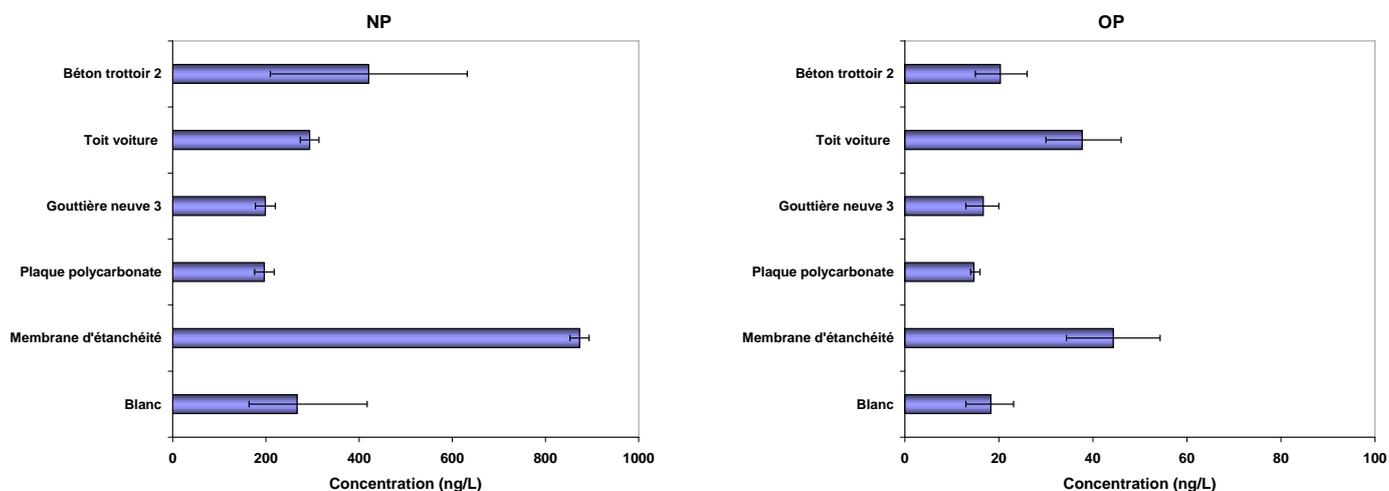
également mis en exergue l'émission du BPA par ces matériaux. Cependant, la tendance d'émission n'est pas tout à fait la même (Tableau 31)

**Tableau 31. Tendance d'émission du BPA pour les essais menés en simulation de pluie et en lixiviation à l'eau par différents matériaux.**

Simulation de pluie	Toit voiture > Béton trottoir 2 >, Memb. Etanchéité ≈ Plaque PC ≥ Gouttière neuve 3
Lixiviation à l'eau	Toit voiture > Plaque PC > Gouttière neuve 3 > Béton trottoir 2 > Memb. Etanchéité

En simulation de pluie comme en lixiviation à l'eau, les plus fortes concentrations en BPA sont émises par le toit de voiture. Cette tendance s'explique d'une part par les fortes teneurs en BPA dans le matériau (voir les résultats obtenus en lixiviation au méthanol) et d'autre part par la disponibilité du BPA à migrer du matériau vers l'eau. En effet, le BPA étant employé comme durcisseur dans les peintures il n'est pas lié chimiquement au produit ce qui rend plus favorable sa migration vers l'environnement extérieur (dans notre cas vers l'eau de ruissellement).

Pour les autres matériaux, nous constatons une inversion dans la tendance d'émission. Ainsi, en simulation de pluie la concentration du BPA dans l'eau de ruissellement du béton de trottoir 2 est en moyenne 4 et 5 fois plus importante que celle des eaux de ruissellement du polycarbonate et de la gouttière. En revanche, lors des essais de lixiviation à l'eau, la concentration du BPA dans l'éluat du béton de trottoir 2 est 14 et 1,2 fois moins importante que celle mesurée dans les éluat correspondant au polycarbonate et à la gouttière. Cette différence s'explique par l'alcalinité de l'eau de ruissellement du béton de trottoir 2 qui favorise l'émission du BPA (Sakamoto et al., 2007).



**Figure 38. Concentrations en NP et OP dans les eaux de ruissellement et l'eau de pluie synthétique « blanc » (représentation des concentrations minimales, moyennes et maximales).**

Concernant le NP et l'OP, la Figure 38 montre que les concentrations dans les eaux de ruissellement de la gouttière et de la plaque en polycarbonate sont similaires voir, inférieures aux concentrations des blancs (entre 164 et 418 ng/L pour le 4-NP et entre < L.Q (13 ng/L) et 23 ng/L pour le OP). En revanche, nous constatons l'émission de NP et d'OP par la membrane d'étanchéité, le béton de trottoir et le toit de voiture. La concentration moyenne en NP et OP dans les eaux de ruissellement est respectivement de 873 et 44 ng/L pour la membrane d'étanchéité, de 294 et 38 ng/L pour le toit de voiture et de 421 et 20 ng/L pour le béton de trottoir. Les essais de lixiviation à l'eau ont préalablement montré l'émission de NP et d'OP pour la membrane d'étanchéité, le béton de trottoir, le toit de voiture et la gouttière neuve 3. Hormis la gouttière neuve 3 pour laquelle une faible émission de NP et OP est observée en

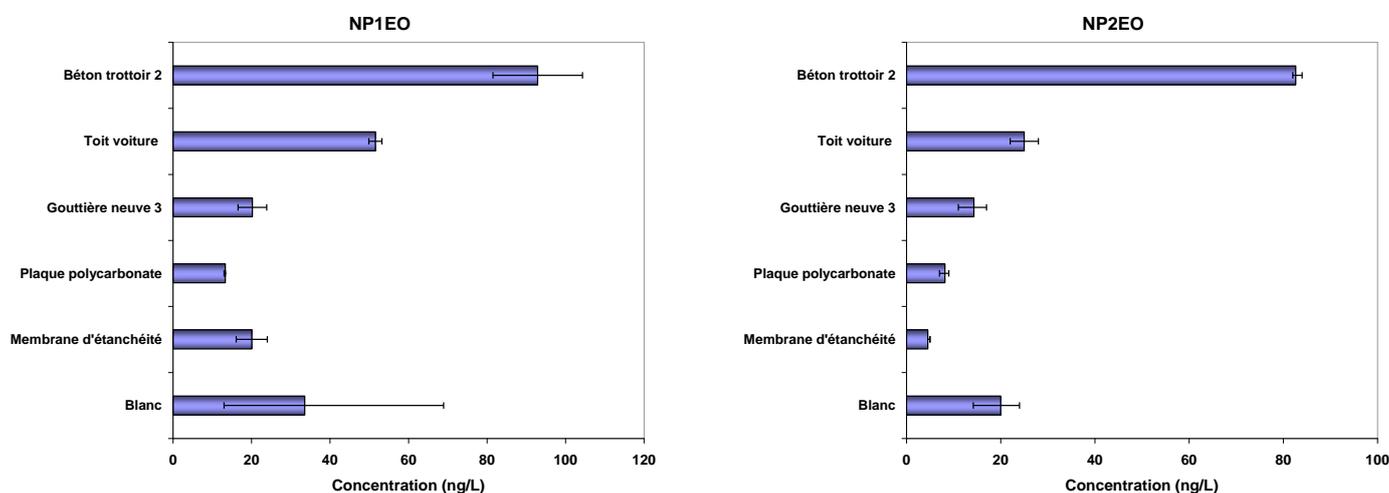
simulation de pluie, nous pouvons constater que la tendance d'émission de ces composés par les autres matériaux émetteurs est similaire entre les deux essais (simulation de pluie et lixiviation à l'eau).

La gamme de concentration en NP et OP mesurée pour les eaux de ruissellement des 3 matériaux émetteurs varie respectivement de 274 à 894 ng/L et de 15 à 54 ng/L. Ces résultats se situent dans la gamme de concentration rapportée par Bressy, 2011 lors d'une étude conduite dans les eaux de ruissellement des bâtiments en Ile de France. Les concentrations obtenues par Bressy, 2011 se situent entre 150 et 750 ng/L pour le NP et entre 20 et 40 ng/L pour l'OP.

A l'égard des NPEOs, nous constatons que parmi les 5 matériaux testés, seul 2 matériaux (le béton de trottoir et le toit de voiture) émettent dans l'eau du NP1EO et du NP2EO (figure 25). Leur concentration moyenne dans les eaux de ruissellement est respectivement de 93 et 83 ng/L pour le béton de trottoir et de 52 et 25 ng/L pour le toit de voiture. Pour les autres matériaux la concentration moyenne reste inférieure à celle déterminée pour le blanc (34 ng/L pour le NP1EO et 20 ng/L pour le NP2EO).

Pour le NP1EC, les résultats obtenus (annexe VI) montrent qu'uniquement la membrane d'étanchéité et le béton de trottoir 2 émettent ce composé dans l'eau. La concentration moyenne est de 12 ng/L dans l'eau de ruissellement de la membrane d'étanchéité et de 72 ng/L dans l'eau de ruissellement du béton de trottoir. Ces concentrations sont respectivement 4 et 24 fois plus importantes que celle du blanc (< LQ (3ng/L)).

A l'exception de la gouttière neuve 3 et du toit de voiture pour lesquels aucun résultat fiable de concentration en NPEO et NP1EC n'a pu être obtenu en lixiviation à l'eau, nous constatons que les résultats d'émission de ces composés en simulation de pluie sont en accord avec ceux obtenus en lixiviation à l'eau. En effet, lors des essais de lixiviation à l'eau, il a été mis en évidence l'émission des NPEO et du NP1EC par le béton de trottoir 2 et, du NP1EC par la membrane d'étanchéité. Ces essais ont également montré l'absence d'émission des NPEO et NP1EC par la plaque en polycarbonate et le toit de voiture.



**Figure 39. Concentrations en NP1EO et NP2EO dans les eaux de ruissellement et l'eau de pluie synthétique « blanc » (représentation des concentrations minimales, moyennes et maximales).**

Enfin, les concentrations en OPEO pour l'ensemble des eaux de ruissellement ont été inférieures voire proches des limites de quantification (annexe VI). Les essais menés en lixiviation à l'eau ont préalablement mis en évidence l'absence d'émission de ces composés par l'ensemble des matériaux ici testés.

### B.3.3.4 Masse du Bisphénol-A et des alkylphénols lessivée par matériau

La masse lessivée en BPA et en alkylphénols par mètre carré de matériau a été calculée en prenant en compte la surface du matériau projetée, la concentration relarguée et le volume total d'eau récupéré à l'issue de l'arrosage. La concentration relarguée en AP et BPA correspond à la différence entre la concentration mesurée dans l'eau de ruissellement et la concentration moyenne déterminée pour le blanc. Les résultats sont présentés dans le Tableau 32. Dans ce tableau les OPEO ne sont pas présentés en raison à l'absence d'émission des ces composées lors des essais de simulation de pluie.

Les résultats obtenus en simulation de pluie (pour une intensité apparente de la pluie simulée variant entre 5 et 11 mm/h selon le matériau) mettent en évidence que les membranes d'étanchéité SBS, les gouttières en PVC, les panneaux sandwich en polycarbonate, le béton de trottoir testé et les peintures de carrosseries sont des sources importantes en BPA. L'apport aux eaux de ruissellement peut varier de 0,5 à 59 µg/m<sup>2</sup> selon le type de matériaux. La peinture de carrosserie est de loin le principal émetteur.

Certaines des matériaux analysés sont également source de contamination en AP et APEO aux eaux de ruissellement. C'est le cas du béton de trottoir, de la membrane d'étanchéité et de la carrosserie (toit de voiture). Hormis l'OP, les teneurs d'émission sont très variables entre matériaux. Ainsi, l'émission du NP est en moyenne de 9 µg/m<sup>2</sup> pour la membrane d'étanchéité (matériau émettant les plus fortes teneurs en NP), de 4 µg/m<sup>2</sup> pour le béton de trottoir et de 0,4 µg/m<sup>2</sup> pour la carrosserie. Pour les NPEO et le NP1EC (majoritairement émises par le béton de trottoir) l'émission se situe entre 0,1 et 1,8 µg/m<sup>2</sup>. Enfin, pour l'OP, une faible émission est observée. L'apport des matériaux émetteurs à la contamination en OP des eaux de ruissellement varie entre 0,1 et 0,5 µg/m<sup>2</sup>.

**Tableau 32. Masses en alkylphénols et en bisphénol-A émises par différents matériaux lors des essais de simulation de pluie (2h d'arrosage).**

Matériaux	Intensité de pluie apparente (mm/h)	Masse lessivée (µg/m <sup>2</sup> )					
		BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	NP1EC
Membrane d'étanchéité	7	0,5 - 1,4	8,5 - 9,1	0,0	0,0	0,2 - 0,5	0,14
Plaque en polycarbonate	5	0,5 - 0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gouttière neuve 3	11	0,5 - 0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Toit de voiture	7	50 - 59	0,1 - 0,6	0,2	0,0 - 0,1	0,1 - 0,3	0,0
Béton de trottoir 2	6	6,5 - 8,0	0,0 - 8,1	1,0 - 1,6	1,2 - 1,4	0,0 - 0,2	1,2- 1,8

### B.3.4 EVALUATION DES TENEURS EN AP ET BPA DANS LES FLUIDES D'AUTOMOBILE ET LES SUBSTRATS DES TOITURES VEGETALISEES.

L'approche complémentaire menée dans cette partie de l'étude a eu pour objectif la détermination de la présence des alkylphénols et/ou du bisphénol-A dans les fluides des automobiles et les substrats de toitures végétalisées en essayant également de quantifier les teneurs dans chacune des matrices analysées. Au total, 11 fluides d'automobiles (4 lave-glaces, 4 liquides de refroidissement et 3 liquides de freins) et 3 substrats de toitures végétalisées ont été analysés. Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableau 33 et Tableau 34.

#### B.3.4.1 Concentrations en alkylphénols et bisphénolA des fluides automobiles

Les résultats présentés dans le Tableau 33 montrent la présence du NP pour l'ensemble des liquides analysés. Les concentrations varient entre 1,12 et 7,46 µg/L pour les liquides de

refroidissement, entre 2,21 et 5,13 µg/L pour les lave-glaces et entre 2 375 et 3 926 µg/L pour les liquides de freins. La présence de BPA est également constatée dans certains échantillons : un liquide de refroidissement (tous moteurs (-20) de la marque Carrefour), un lave-glace (lave-glace écologique de la marque Total) et les trois liquides de freins. Dans les autres échantillons la concentration mesurée en BPA reste proche de la concentration mesurée dans le blanc (10 mL d'eau osmosée extraite sur cartouche Oasis® HLB et analysée en suivant le protocole décrit dans la section 1.2.6). Les liquides de freins sont comme prévu les fluides ayant les plus fortes concentrations en BPA (entre 0,287 et 5 500 mg/L). En effet, le BPA est parfois ajouté à de faibles concentrations (< 1%) à des liquides de freins en tant que antioxydant (Anses, 2011).

**Tableau 33. Concentration en alkylphénols et bisphénol-A (µg/L) dans différents fluides d'automobile.**

Echantillon	Description de l'échantillon	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO
Limite de quantification		0,06	0,14	0,16	0,06	0,13	1,00	0,05
Blanc		0,14	0,40	0,20	0,20	< L.D	<L.D	0,06
Liquides de refroidissement	Tous moteurs (-30°C). Carrefour.	0,12	1,12	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.D
	Toutes saisons. Holts.	0,45	1,42	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.D
	Tous moteurs (-20°C). Carrefour.	1 679	6,13	4,40	4,17	56	<L.Q	7,98
	Tous moteurs (-25°C), anticorrosion. Carrefour.	0,40	7,46	<L.D	<L.Q	0,54	<L.Q	<L.Q
Lave-glace	Sans méthanol. Holts.	0,39	2,21	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.D
	Toutes saisons. Carrefour	0,35	5,13	<L.D	<L.Q	1,10	<L.Q	<L.D
	Premier Prix. Carrefour.	< L.Q	3,51	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.D
	Ecologique. Total	2,43	3,22	<L.D	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.D
Liquide de freins	DOT 4. Bendix.	5,5*10 <sup>6</sup>	2 537	<L.D	<L.D	4 081	<L.Q	<L.D
	HBF4. Total.	5,3*10 <sup>6</sup>	3 926	<L.D	228	<L.Q	<L.Q	<L.D
Liquide de freins et d'embrayage	Ferodo	287*10 <sup>3</sup>	2 375	<L.D	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.Q

L'OP est détecté dans : le lave-glace toutes saisons de la marque Carrefour, le liquide de frein DOT 4 de la marque Bendix, le liquide de refroidissement tous moteurs (-25°C), anticorrosion de la marque Carrefour et dans le liquide de refroidissement tous moteurs (-20°C) de la marque Carrefour. Dans ce dernier échantillon le NP1EO, le NP2EO et l'OP2EO sont également observées (Tableau 12). Enfin, le NP2EO a été détecté dans le liquide de freins HBF4 de la marque Total.

Aucun usage direct de NP, OP, NPEO et OPEO dans les fluides d'automobile ni du BPA dans les lave-glaces et liquides de refroidissement n'est rapporté dans la littérature. Nous avons donc mené des enquêtes auprès des fabricants et commerçants de ces produits (Norauto, Durand production, Carrefour, Total, Michelin, Euromaster, Shell), et consulté de nombreuses fiches de données de sécurité (FDS) des liquides d'automobile dans le but déterminer l'origine des ces substances dans les liquides analysés (Annexe VII et VIII et IX). Cependant, aucune information complémentaire n'a pu être obtenue. A partir des connaissances actuelles nous ne

pouvons donc pas expliquer la présence des OP et APEO dans certains d nos échantillons, ni du BPA dans le liquide de refroidissement tous moteurs (-20) et le lave-glace écologique.

### B.3.4.2 Teneurs en alkylphénols et bisphénolA des substrats de toitures végétalisée

A l'égard des substrats de toitures végétalisées, nous constatons que les concentrations en OP, OPEO et NP1EC sont inférieures aux limites de quantification. Pour les NPEO les concentrations restent proches de la concentration mesurée dans le blanc d'analyse. De la même manière que la concentration du BPA pour les substrats SFI966 et SFX964 et la concentration du NP dans les substrats SFI966 et Gravifloor. En revanche, la concentration en NP pour le substrat SFX964 et la concentration en BPA pour le substrat Gravifloor sont respectivement 14 et 3,5 fois supérieures aux concentrations mesurées dans le blanc (Tableau 34).

A partir de ces résultats nous pouvons considérer que l'apport des substrats à la contamination en AP et BPA transporté dans les eaux de ruissellement des toitures végétalisés est très faible voire inexistant. Cependant, une deuxième analyse des AP et BPA dans ces échantillons s'avère nécessaire afin de valider ces résultats.

**Tableau 34. Concentration en alkylphénols et bisphénol-A (µg/g) dans les substrats de toitures végétalisées.**

Echantillon	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC
L.Q	0,005	0,003	0,002	0,001	0,005	0,003	0,002	0,003
Blanc	0,008	0,030	0,008	< L.Q				
SFI966	0,008	0,050	0,007	0,005	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
SFX964	0,008	0,103	< L.Q	0,008	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Gravifloor	0,115	0,030*	0,004*	0,007*	< L.Q*	< L.Q*	< L.Q*	< L.Q*

\*Rendement d'extraction inférieur au 40%.

## C CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les alkylphénols (AP), les polybromodiphényléther (PBDE) et le bisphénol-A (BPA) sont des molécules de synthèse qui ne sont pas présentes à l'état naturel. Leur présence dans l'air, les sols et l'eau est donc le résultat d'émissions générées par des activités anthropiques. Les études épidémiologiques conduites sur ces molécules mettent en évidence leur potentiel toxicologique en tant que perturbateurs endocriniens chez l'homme et chez l'animal.

Depuis quelques années la réduction d'exposition de l'homme aux substances cataloguées en tant que perturbateurs endocriniens est devenue un sujet d'intérêt au sein de l'Union Européenne. De ce fait, la mise en place de nouvelles réglementations et la réalisation d'accords volontaires avec les industriels sont en train de conduire à une diminution progressive voire à la restriction d'utilisation de certaines de ces substances. C'est le cas du NP et du NPEO dont l'utilisation a été interdite par la Directive Européenne 2003/53/CE à une concentration supérieure à 0,1% pour différents usages (produits de nettoyage, traitement des textiles ...). Pour les PBDE, la Directive 2003/11/CE préconise une restriction de l'usage du penta-DBE et d'octa-BDE (CE 2003b). La quantité de ces composés ne doit pas dépasser le 0,1 % de la masse de chaque produit manufacturé mis sur le marché ou en tant que substance, constituant de substances ou préparations. En ce qui concerne le BPA, depuis le premier avril 2011 la fabrication de biberons en polycarbonate (matériaux fabrique à base de BPA) est interdite ainsi que leur importation et mise sur le marché depuis le premier juin 2011 (règlement (UE) 321/2011). Enfin, le nonylphénol, octylphénol et penta-BDE sont inscrits sur la liste des substances prioritaires de la Directive cadre sur l'Eau 2000/60/EC. Le BPA est inscrit au sein de l'annexe III de cette même directive comme substance soumise à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (CE 2000).

Malgré ces efforts, les secteurs d'application notamment pour les AP, le déca-BDE et le BPA restent relativement nombreux, et leurs émissions dans l'environnement sont donc loin d'être supprimées.

L'occurrence des AP, PBDE et BPA dans les eaux de ruissellement est très peu documentée. Une seule étude a été répertoriée dans la littérature pour les PBDE et le BPA. Pour les AP, nous avons recensées environ une dizaine de travaux. Les valeurs de concentrations des AP rapportées varient considérablement entre les études et sont généralement supérieures aux Normes de Qualité Environnemental (NQE) fixées à  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le nonylphénol et à  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le octylphénol (CE 2008).

La caractérisation des eaux pluviales réalisée au cours du projet INOGEV au niveau de trois bassins versants a mis en évidence une contamination significative des eaux pluviales urbaines en alkylphénols (APs), bisphénol A (BPA) et PBDE, contamination imputable pour la majeure partie à des émissions endogènes aux bassins versants.

Les sources potentielles de ces contaminants dans les eaux ruissellement sont les activités du bassin versant, et en particulier l'activité automobile, ainsi que le lessivage des matériaux constituant l'enveloppe du bâti et des infrastructures urbaines. Une analyse bibliographique détaillée a permis de suspecter la présence des alkylphénols et du bisphénolA dans divers consommables automobiles, ainsi que dans des matériaux fréquemment utilisés dans le secteur de la construction et entrant en contact avec l'eau de pluie. Cependant, compte tenu de la diversité de formulation des matériaux en fonction de leur usage et du caractère très général des données de la littérature, il est très difficile de caractériser le risque effectif d'émission de ces composés dans le ruissellement. Dans le cas des PBDE, la synthèse bibliographique montre que leur utilisation dans le secteur de la construction/bâtiment et de l'automobile concerne essentiellement les équipements d'intérieurs, et très rarement les éléments extérieurs. C'est pourquoi la suite du travail s'est focalisée sur une évaluation expérimentale du potentiel d'émission dans l'eau des AP et BPA pour une sélection de matériaux et consommables urbains pour lesquels la présence de ces composés était suspectée.

27 échantillons de matériaux, neufs et usagés, appartenant à 6 grandes familles de matériaux de construction (bétons, PVC, acier laqué, polycarbonate, étanchéité en bitume modifié SBS, matériaux de drainage) ont été collectés. Ces matériaux ont fait l'objet d'essais de lixiviation au méthanol, pour identifier la présence ou non d'APs et BPA extractibles, puis pour une sélection d'entre eux d'essais de lixiviation à l'eau. Les analyses ont porté sur le nonylphénol (NP), le mono et le di éthoxylates de nonylphénol (NP1EO et NP2EO), le nonylphénol mono carboxylé (NP1EC), l'octylphénol (OP), le mono et le di éthoxylates d'octylphénol ainsi que le bisphénolA. La contribution potentielle du secteur automobile a été abordée par des essais de lixiviation sur des échantillons de pneumatiques (4) et de carrosserie (3), ainsi que l'analyse directe de la composition de différents fluides automobiles (3 liquides de frein, 4 liquides refroidissement, 4 laves glace). Les bitumes, les carburants et les huiles moteurs, bien qu'identifiés comme sources potentielles d'AP et BPA non pas pu être étudiés au cours de ce travail du fait de difficultés analytiques.

Les essais de lixiviation ont permis de détecter la présence d'au moins un des composés recherchés à des niveaux significativement supérieurs aux blancs dans la plupart des échantillons testés, démontrant la présence ubiquiste de ces composés dans les matériaux urbains. Les composés émis le plus fréquemment lors de la lixiviation à l'eau, et avec les taux d'émission les plus élevés sont le bisphénol A et le nonylphénol. Les émissions de bisphénolA les plus importantes (de 10 à 300 ng/g) ont été mesurées pour le polycarbonate, les pneumatiques, certaines carrosseries de voiture et les PVC (gouttières, volets). Le nonylphénol a été lixivié en quantités importantes (1 à 10 ng/g) pour les PVC, certains bétons, les étanchéités en bitume modifié et les échantillons de carrosserie. Les pneumatiques sont les seuls matériaux lixiviés présentant de fortes émissions en octylphénol (1 à 10 ng/g).

L'analyse des fluides automobiles a permis de confirmer la présence de bisphénolA et de nonylphénol dans la composition des liquides de frein et d'embrayage : 0.3 à 5.5 g/l pour le BPA, 2.3 à 3.9 mg/l pour le NP. Le BPA a également été quantifié en concentration significative (1.7 mg/l) dans un des liquides de refroidissement. BPA et APs ont été quantifiés à l'état de traces (0 à 7 µg/l) dans les autres liquides de refroidissement et les liquides lave-glace.

Ces résultats permettent d'identifier les principales sources primaires pouvant expliquer la contamination des eaux de ruissellement en alkylphénol et en bisphénolA. Les conditions d'essai de la lixiviation sont cependant très différentes des conditions de ruissellement lors d'une pluie (surface de contact et temps de contact lors d'une pluie beaucoup plus faible que dans le cas de la lixiviation) et ne permettent pas de préjuger des concentrations pouvant être émises dans le ruissellement. Une première tentative de quantification des concentrations pouvant être émises dans des conditions proches de celles de la pluie a été réalisée en appliquant une pluie synthétique simulée sur 5 échantillons de matériaux, sélectionnés parmi les plus émissifs à la lixiviation : plaque de polycarbonate, carrosserie de voiture, membrane d'étanchéité en bitume modifié, gouttière en PVC, béton de trottoir. Les résultats en simulation de pluie confirment le potentiel de contamination du ruissellement même avec un temps de contact très court mais montrent un comportement des matériaux assez différent de celui observé en lixiviation et demanderaient à être étayés par un plus grand nombre d'essais.

## D RÉFÉRENCES

### Références consultées pour la synthèse bibliographique

- Aabøe, R., A. O. Håøya & T. Edeskär (2004) Leaching of phenols from tire shreds in a noise barrier. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Waste Management and Recycling: Used/Post-Consumer Tyres.*, 251-260.
- AgenceSuisse (2002) Selected polybrominated flame retardants PBDEs and TBBPA. *In Environmental (ed.), Series No 338.*
- Alexander, H. C., D. C. Dill, L. W. Smith, P. D. Guiney & P. Dorn (1998) Bisphenol A: Acute aquatic toxicity. *Environ Toxicol Chem*, **7**(1), 19-26.
- ANSES (2011) Connaissances relatives aux usages du bisphénol A. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.
- Ballschmitter, K., R. Bacher, A. Mennel, R. Fischer, U. Riehle & M. Swerev (1992) The determination of chlorinated biphenyls, chlorinated dibenzodioxins, and chlorinated dibenzofurans by GC-MS. *Journal of High Resolution Chromatography*, **15**(4), 260-270.
- Bardonnnet, P. (1992) Résines époxydes (EP) : Mise en oeuvre et applications. *Techniques de l'Ingénieur.*
- Becouze-Lareure, C. (2010) Caractérisation et Estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA Lyon, France,.
- Bendig, P. & W. Vetter (2010) Photolytical Transformation Rates of Individual Polybrominated Diphenyl Ethers in Technical Octabromo Diphenyl Ether (DE-79). *Environmental Science & Technology*, **44**(5), 1650-1655.
- Birnbaum, L. S. & D. F. Staskal (2004) Brominated flame retardants: Cause for concern? *Environ Health Perspect* **112**, 9-17.
- Bjorklund, K., A. P. Cousins, A. M. Stromvall & P. A. Malmqvist (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. *Science of the Total Environment*, **407**(16), 4665-4672.
- Bressy, A., M. C. Gromaire, C. Lorgeoux & G. Chebbo (2011) Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. *Water Science and Technology*, **63**(4), 671-679.
- CE (2000) Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- CE (2001) Décision N° 2455/2001/CE du Parlement Européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.
- CE (2003a) Directive 2002/96/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).
- CE (2003b) Directive 2003/11/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 février 2003 portant vingt-quatrième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (pentabromodiphényléther, octabromodiphényléther).
- CE (2003c) Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment).
- CE (2004) Règlement No 648/2004 du Parlement européen et du Conseil du 31 mars 2004 relatif aux détergents *Journal officiel des Communautés européennes.*
- CE (2006) Règlement (CE) no 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).
- CE (2008) Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- CE (2011a) Règlement (UE) N° 10/2011 de la Commission Européenne du 14 janvier 2011.

- CE (2011b) Règlements d'exécution (UE) N° 321/2011 de la Commission Européenne du 1er avril 2011.
- Corsi, S. R., D. H. Zitomer, J. A. Field & D. A. Cancilla (2003) Nonylphenol ethoxylates and other additives in aircraft deicers, antiicers, and waters receiving airport runoff. *Environmental Science & Technology*, **37**(18), 4031-4037.
- Davis, E. F. & H. M. Stapleton (2009) Photodegradation Pathways of Nonabrominated Diphenyl Ethers, 2-Ethylhexyltetrabromobenzoate and Di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: Identifying Potential Markers of Photodegradation. *Environmental Science & Technology*, **43**(15), 5739-5746.
- DEFRA (2006) 4-tert-Octylphenol Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks. Final report. DEFRA. Department for Environment, Food and Rural Affairs. August 2006. 97 p.
- DEFRA. (2002) Octabromodiphenyl ether: Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks. Final report. DEFRA. Department for Environment, Food and Rural Affairs. Risk and Policy Analysts Limited, June 2002.
- Deng, D. Y., J. Guo, G. P. Sun, X. J. Chen, M. D. Qiu & M. Y. Xu (2011) Aerobic debromination of deca-BDE: Isolation and characterization of an indigenous isolate from a PBDE contaminated sediment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **65**(3), 465-469.
- Dumont, J.-M. (2007) Polycarbonates. *Techniques de l'Ingénieur*.
- EA (2005) Environmental Risk Evaluation. Report: 4-tert-Octylphenol. Environment Agency
- ECB (2000) European Union Risk Assessment Report: Diphenyl ether, pentabromo derivative. 1st Priority List. European Chemicals Bureau
- ECB (2002a) European Union Risk Assessment Report : Bis(pentabromophenyl) ether, Final report, Ispra. European Chemicals Bureau
- ECB (2002b) European Union Risk Assessment Report: 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. European Chemicals Bureau
- ECB (2003a) European Union Risk Assessment Report :4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A). European Chemicals Bureau
- ECB (2003b) European Union Risk Assessment. Report: Diphenyl ether, octabromo derivative. European Chemicals Bureau
- ECB (2007) Review on production process of décaBDE used in polymeric applications in EEE and assessment of the availability of potential alternatives to décaBDE. 1st Priority List. European Chemicals Bureau
- ECB (2010) European Union Risk Assessment Report. 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol-A). European Chemicals Bureau.
- ECSC (2008) Évaluation préalable finale pour le Défi concernant le Phénol, 4,4' -(1-méthyléthylidène)bis (Bisphénol-A) Environnement Canada. Santé Canada.
- Edeskar (2006) Use of Tyre Shreds in Civil Engineering Applications. *Technical and Environmental Properties*. Thesis of Luleå University of Technology.
- Eriksson, E., A. Baun, P. S. Mikkelsen & A. Ledin (2007) Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination*, **215**(1-3), 187-197.
- Ferguson, P. L., C. R. Iden & B. J. Brownawell (2001) Distribution and Fate of Neutral Alkylphenol Ethoxylate Metabolites in a Sewage-Impacted Urban Estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **35**(12), 2428-2435.
- Frederiksen, M., K. Vorkamp, M. Thomsen & L. E. Knudsen (2009) Human internal and external exposure to PBDEs - A review of levels and sources. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **212**(2), 109-134.
- Fries, E. & W. Puttmann (2004) Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow. *Atmospheric Environment*, **38**(13), 2013-2016.
- Gilbert-Pawlik, S. (2011) Devenir des Polybromodiphenylethers et des alkylphenols dans les filières de traitement des eaux usées. These de doctorat. Université Paris-Est, Paris.
- Hellgren, A.-C., P. Weissenborn & K. Holmberg (1999) Surfactants in water-borne paints. *Progress in organic coatings*, **35**, 79-87.
- INERIS (2004) PBDE dans les boues et sédiments : Mise en place d'une méthode d'extraction automatisée (ASE). Institut national de l'environnement industriel et des risques.

- INERIS (2005a) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols et éthoxylates. Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- INERIS (2005b) Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques. Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- INERIS (2006) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Octylphénols. Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- INERIS (2010) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A. Institut national de l'environnement industriel et des risques.
- INRS (2002) Dermatoses professionnelles aux résines époxy. *Documents pour le médecin du travail*.
- INRS (2010) Fiche toxicologique FT 279. Bisphénol-A. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- Kueh, C. S. W. & J. Y. C. Lam (2008) Monitoring of toxic substances in the Hong Kong marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **57**(6-12), 744-757.
- Lachambre, M. & C. Fisson (2007) La contamination chimique : Quel risque en estuaire de Seine ? . Fiche substance : Alkylphénol éthoxylates et Alkylphénols. . GIP. Sein-Aval.
- Maguire, R. J. (1999) Review of the persistence of nonylphénol and nonylphenol ethoxylates in aquatic environments. *Water Qual. Res. J. Canada*, **34**(1), 37-78.
- Mansson, N., L. Sörme, C. Wahlberg & B. Bergbäck (2008) Sources of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in wastewater - A substance flow analysis in Stockholm, Sweden. *Water Air Soil Pollut*, **8**, 445-456.
- Muresan, B. (2009) Impact sanitaire potentiel des retardateurs de flammes de type polybromés diphenyles éthers (PBDE) en Région Île-de-France. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. CERREVE., Paris.
- Muresan, B., C. Lorgeoux, J. Gasperi & R. Moilleron (2010) Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Science and Technology*, **62**(4), 822-828.
- Nohra, Y. (2010) Toitures terrasses et toitures terrasses végétalisées : risques de contamination des eaux de ruissellement par les matériaux de construction. Rapport du stage. Université Libanaise. Ecole Doctorale science et technologie.
- OSPAR. (2003) Octylphenol. *ISBN 1-905859-00-7*. OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the north-East Atlantic.
- OSPAR. (2004) Certain Brominated Flame Retardants - Polybrominated Diphenylethers, Polybrominated Biphenyls, Hexabromo Cyclododecane. *ISBN 0 946956 70 7*. OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the north-East Atlantic
- Pardos, F. (2002) Polycarbonates (PC): Aspects économiques. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Peng, X., C. Tang, Y. Yu, J. Tan, Q. Huang, J. Wu, S. Chen & B. Mai (2009) Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China. *Environment International*, **35**(2), 303-309.
- Posner, S. (2004) Survey and technical assessment of alternatives to decabromodiphenyl ether (decaBDE) in textile applications. *Stockholm: Swedish. Chemicals Inspectorate*
- Posner, S. & L. Böras (2005) Survey and technical assessment of alternatives to decabromodiphenyl ether (decaBDE) in plastics. *Stockholm: Swedish. Chemicals Inspectorate*.
- Rahman, F., K. H. Langford, M. D. Scrimshaw & J. N. Lester (2001) Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The Science of the Total Environment*, **275**, 1-17.
- Ramachandran, V. S. (1995) *Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science, and Technology*.
- Rule, K. L., S. D. W. Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos & R. Rautiu (2006) Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment - trace organic chemicals. *Chemosphere*, **63**(4), 581-591.
- SC (2006) Rapport sur l'état des connaissances scientifiques sous-jacentes à une évaluation préalable des effets sur la santé. Polybromodiphényléthers (PBDE). [congénères tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-]. SC. Santé Canada.

- Sjödin, A., O. Päpke, E. McGahee, J.-F. Focant, R. S. Jones, T. Pless-Mulloli, L.-M. L. Toms, T. Herrmann, J. Müller, L. L. Needham & D. G. Patterson Jr (2008) Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere*, **73**(1, Supplement 1), S131-S136.
- SOCOPSE (2009) Source Control of Priority Substances in Europe. An Inventory and Assessment of Options for Reducing Emissions: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs).
- Söderström, G., U. Sellstrom, C. A. De Wit & M. Tysklind (2004) Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environmental Science & Technology*, **38**(1), 127-132.
- Sohoni, P., C. R. Tyler, K. Hurd, J. Caunter, M. Hetheridge, T. Williams, C. Woods, M. Evans, R. Toy, M. Gargas & J. P. Sumpter (2001) Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol A in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Sci Technol* **35**, 2917-2925.
- Stapleton, H. M., B. Brazil, R. D. Holbrook, C. L. Mitchelmore, R. Benedict, A. Konstantinov & D. Potter (2006) In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp. *Environmental Science & Technology*, **40**(15), 4653-4658.
- Stapleton, H. M. & N. G. Dodder (2008) Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**(2), 306-312.
- Stapleton, H. M., R. J. Letcher & J. E. Baker (2004) Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Science and Technology*, **38**(4), 1054-1061.
- Stockholm (2007) Projet d'évaluation de la gestion des risques concernant : le pentabromodiphényléther commercial. Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.
- Stockholm (2008) Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa quatrième réunion. 4<sup>ème</sup> réunion. Genève, 13-17 octobre 2008. Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.
- Thale, S. W., O. Plesser & J. Lund (2004) Potential health and environmental effects linked to artificial turf systems - final report. Norwegian Building Research Institute byggforsk, Oslo, Norway.
- Tissier, C., C. Morvan, G. Bocquéné, H. Grossel, A. James & M. Marchand (2005) Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Fiches de synthèse. Ifremer.
- Togero, A. (2006) Leaching of hazardous substances from additives and admixtures in concrete. *Environmental Engineering Science*, **23**(1), 102-117.
- Van de Voorde, A. (2012) Impacts des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement. *En redaction*. Ecole des Ponts ParisTech.
- Wang, Y. W., G. B. Jiang, P. K. S. Lam & A. Li (2007) Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review. *Environment International*, **33**, 963-973.
- Witier, P., G. Platret, H.-T. Huynh, F. Farcas, V. Bouteiller, D. André & Y. Mouton (1999) Analyse et caractérisation de matériaux de construction. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Ying, G. G., B. Williams & R. LKookana (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International*, **28**(3), 215-226.
- Zgheib, S. (2009) Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Université Paris-Est.

### **Sites web**

BelgoChlor 2006. Le livre blanc du chlore. Novembre, 2006.

[http://www.belgochlor.be/fr/PDF\\_FR/WITBOEKF.PDF](http://www.belgochlor.be/fr/PDF_FR/WITBOEKF.PDF)

Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA)

[www.defra.gov.uk](http://www.defra.gov.uk)

Environnement Canada. (2010). Rapport d'évaluation environnementale préalable des polybromodiphényléthers (PBDE) - Ébauche pour commentaires du public.

<http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Fr&n=DF7DE982-1&offset=3>

Eurobitume

<http://www.eurobitume.eu/fr/national/benelux/types-de-bitume-preparations-et-liants-bitumineux>

HELCOM. Helsinki Commission. Baltic Sea Marine Protection Commission.

[http://www.helcom.fi/home/en\\_GB/welcome/](http://www.helcom.fi/home/en_GB/welcome/)

Plastics Europe (2007). BPA Applications.

<http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA%20applications.pdf>

SRI Consulting. (2007).

<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/619.5000/>

### **Références citées dans les rapports consultés**

- Aarab, N., Lemaire-Gony, S., Unruh, E., Hansen, P.D., Larsen, B.K., Andersen O.K. et Narbonne. J.F. (2006). Preliminary study of responses in mussel (*Mytilus edulis*) exposed to bisphenol A, diallyl phthalate and tetrabromodiphenyl ether . *Aquat Toxicol.* 785, 586-592.
- Ahel, M. et Giger, W. (1993). Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26(8): 1461-1470.
- Atienzar, F. A., Billingham, Z., Depledge, M. H. (2002). 4-n-nonylphenol and 17-beta-estradiol may induce common DNA effects in developing barnacle larvae. *Environ. Pollut.* 120 : 735-738.
- Brian, J.V., Harris, C.A., Scholze, M., Kortenkamp, A., Booy, P., Lamoree, M., Pojana, G., Jonkers, N., Marcomini, A. et Sumpter. J.P. (2007). Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish . *Environ Sci Technol* 4, 337-344.
- Cousins, I.T., Staples, C.A., Klečka G.M. et Mackay. D. (2002). A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment (HERA)*. 8: 1107-1136.
- Darnerud, P. O. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*, 29(6), 841-853.
- Duft, M., Schulte-Oehlmann, U., Weltje, L., Tillmann, M. et Oehlmann, J. (2003). Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. *Aquat Toxicol* 64, 437-449.
- Fowles JR, Fairbrother A, Baecher-Steppan L. et Kerkvliet NI. (1994). Immunologic and endocrine effects of the flame-retardant pentabromodiphenyl ether in mice. *Toxicol. Sci.* 86, 49-61.
- Goto, Y., S. Kitamura, K. Kashiwagi, K. Oofusa, O. Tooi, K. Yoshizato, J. Sato, S. Ohta et A. Kashiwagi. (2006). Suppression of amphibian metamorphosis by bisphenol A and related chemical substances. *J Health Sci* 52(2):160-168.
- Harreus, U.A., Wallner, B.C., Kastenbauer, E.R., Kleinsasser, N.H. 2002. Genotoxicity and cytotoxicity of 4-nonylphenol ethoxylate on lymphocytes as assessed by COMET. *Environ. Anal. Chem.* 82 : 395-401.
- Haubruge, E., Petit, F. et Gage, M.J.G. (2000). Reduced sperm counts in guppies (*Poecilia reticulata*) following exposure to low levels of tributyltin and bisphenol A. *Proc R Soc Lond B Biol Sci* 267(1459), 2333-2337.
- Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J., Matthiessen, P., Sumpter, J. (1996). Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Tox. and Chem.* 15 (2) : 194\_202.
- Kang, J.-H. et Kondo, F. (2005). Bisphenol A degradation in seawater is different from that in river water. *Chemosphere* 60(9), 1288-1292.
- Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Boobis, A.R., Cartmell, E., Pollard, S.J.T., Scrimshaw, M.D. et Lester, J.N., 2008. A sensitive and robust method for the determination of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic acids and their transformation in a trickling filter wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 73(4): 551-556.
- Levy, G., I. Lutz, A. Krüger, W. Kloas. (2004). Bisphenol A induces feminization in *Xenopus laevis* tadpoles. *Environ Res* 94:102-111.
- Lilienthal H, Hack A, Roth-Harer A, Grande SW, Talsness CE. (2006) Effects of developmental exposure to 2,2 ,4,4 ,5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual

- development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environ. Health Perspect.* 114, 194-201.
- Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P. et Torrents, A., 2007. Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 68: 2118-2127.
- Mikula, P., & Svobodova, Z. (2006). Brominated flame retardants in the environment: Their sources and effects (a review). *Acta Veterinaria Brno*, 75(4), 587-599.
- Oram, J. J., McKee, L. J., Werme, C. E., Connor, M. S., Oros, D. R., Grace, R., & Rodigari, F. (2008). A mass budget of polybrominated diphenyl ethers in San Francisco Bay, CA. *Environment International*, 34(8), 1137-1147.
- Park, S. Y. et Choi, J., 2007. Cytotoxicity, genotoxicity and ecotoxicity assay using human cell and environmental species for the screening of the risk from pollutant exposure. *Environment International* 33 (6): 817-822.
- Renner, R., 1997. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environmental Science and Technology* 31: pp 316A-320A.
- Segner, H., Caroll, K., Fenske, M., Janssen, C.R., Maack, G., Pascoe, D. Schäfers, C., Vandenberg, G.F. Watts, M. et Wenzel. A. (2003). Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicol Environ Saf*, 54, 302-314.
- Servos M.R. (1999). Review of the aquatic toxicity estrogenic responses and bioaccumulation of AP and APE. *Water. Qual. Res. J. Canada*, 34.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. et Lester, J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7): 1033-1049.
- Sonnenschein, C. et Soto, A.M., 1998. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 65(1-6): 143-150.
- Stoker TE, Laws SC, Crofton KM, Hedge JM, Ferrell JM. et Cooper RL. (2004). Assessment of DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether (PBDE) mixture, in the EDSP male and female pubertal protocols. *Toxicol. Sci.* 78, 144-155
- Stoker, C., F. Rey, H. Rodriguez, J.G. Ramos, P. Sirosky, A. Larriera, E.H. Luque et M. Muñoz-de-Toro. (2003). Sex reversal effects on *Caiman latirostris* exposed to environmentally relevant doses of the xenoestrogen bisphenol A. *Gen Comp Endocrinol* 133:287-296.
- Suter, M., 2002. Risk Factors in Water. How Does the Pill Affect Fish? , *EAWAG news*. 2 p.
- Tian, C., Wang, J. T. et Song, X. (2009). Sediment-Water Interactions of Bisphenol A Under Simulated Marine Conditions. *Water Air Soil Pollut.* 199, 301-310.
- White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P. et Parker, M.G., 1994. Environmentally
- Ying, G.G., 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32(3): 417-431.
- Zhou T, Taylor MM, DeVito MJ. et Crofton KM. (2002). Developmental exposure to brominated diphenyl ethers results in thyroid hormone disruption, *Toxicol. Sci.* 66, 105-116.

### **Références citées dans la partie expérimentale**

- Cooper, J. E., E. L. Kendig & S. M. Belcher (2011) Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles. *Chemosphere*, 85(6): 943-947.
- ECB (2008). European Union Risk Assessment. Report: Tris(nonylphenyl)phosphate. European Chemicals Bureau.
- François V., Feuillade G., Skhiri N., Lagier T and Matejka G. (2006). Indicating the parameters of the state of degradation of Municipal Solid Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2) : 1008-1015.
- Gilbret -Pawlik, S. (2011) Devenir des Polybromodiphénylethers et des Alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées. Thèse de doctorat. Université Paris-Est, Paris.
- Kubwabo, C., I. Kosarac, B. Stewart, B. R. Gauthier, K. Lalonde & P. J. Lalonde (2009) Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 26(6): 928-937.

- Le, H. H., E. M. Carlson, J. P. Chua & S. M. Belcher (2008) Bisphenol A is released from polycarbonate drinking bottles and mimics the neurotoxic actions of estrogen in developing cerebellar neurons. *Toxicology Letters*, 176(2): 149-156.
- Leenheer JA, Croué J-P (2003) Characterized aquatic dissolved organic matter. *Environ Sci Technol* 37(1):19-26.
- Legret, M., L. Odie, D. Demare & A. Jullien (2005) Leaching of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from reclaimed asphalt pavement. *Water Research*, 39(15), 3675-3685.
- Schiopu, N. (2007) Caractérisation des emission dans l'eau des produits de construction pendant leur vie en ouvre. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Van de Voorde, A. (2012) Impacts des pratiques d'entretien des toitures sur la qualité des eaux de ruissellement. Thèse de doctorat. Université Paris-Est, Paris.
- Vahcic, M., R. Milacic, A. Mladenovic, S. Murko, T. Zuliani, M. Zupancic & J. Scancar (2008) Leachability of Cr(VI) and other metals from asphalt composites with addition of filter dust. *Waste Manage.*, 28(12), 2667-2674.
- Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Farm M.S., Fujii R. and Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4702-4708.
- Yamamoto, T. & A. Yasuhara (1999) Quantities of bisphenol A leached from plastic waste samples. *Chemosphere*, 38(11): 2569-2576.

## E ANNEXES

### Annexe 0

Tableau 1. Liste des substituts pour le déca-BDE (SOCOPSE 2009)

Products	Substitutes	Products	Substitutes
Polyethylene (PE), Polypropylene (PP)	Tetraethyl dithiopyrophosphate Ammonium polyphosphates Melamine derivatives (- phosphate, -cyanurate,-borate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate	Polycarbonate (PC) / Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)	Phosphates (tert-butylphenyl diphenyl-, diphenyl octyl-, diphenyl cresyl-, triphenyl-) Bisphosphate (resorcinol-, bisphenol-A-) Ammonium polyphosphates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate
High-impact polystyrene (HIPS) / Polyphenylene oxide (PPO)	Phosphates (diphenyl octyl-, diphenyl cresyl-, tributyl-, tricresyl-, tris(isopropylphenyl)-, trixylenyl-) Bisphosphate (resorcinol-, bisphenol-A-) Ammonium polyphosphates Melamine derivatives (- phosphate, -cyanurate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate	Epoxy (EP)	Phosphates (tert-butylphenyl diphenyl-, diphenyl octyl-, diphenyl cresyl-, tributoxyethyl-, tributyl-, tricresyl-, tripropylphenyl-, trixylenyl-) Ammonium polyphosphates Melamine derivatives (- phosphate, -borate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate
Phenolic resin	Phosphates (diphenyl cresyl-, triphenyl-)	Polyacrylonitrile (PAN)	Red phosphorus
Polyphenylene oxide (PPO)	Phosphates (diphenyl cresyl-, tricresyl-, triphenyl-)	Polycarbonate (PC)	Ammonium polyphosphates Red phosphorus Bisphenol-A Potassium diphenyl sulphone sulphonate Calcium sulphate
Products	Substitutes	Products	Substitutes
Polyvinyl chloride (PVC)	Phosphates (tert-butylphenyl diphenyl-, diphenyl octyl-, isodecyl diphenyl-, diphenyl cresyl-, tributoxyethyl-, tricresyl-, triethyl-, tris(isopropylphenyl)-, trioctyl-, triphenyl-, trixylenyl-) Ammonium polyphosphates Melamine derivatives (- phosphate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide	Polyamide (PA)	Ammonium polyphosphates Melamine and melamine derivatives (-phosphate, -cyanurate) Red phosphorus Magnesium hydroxide Ferric oxide Zinc borate

	<p>Molybdcic oxide Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate Magnesium carbonate</p>		
Polyurethane (PUR)	<p>Phosphates (tert-butylphenyl diphenyl-, diphenyl octyl-, diphenyl cresyl-, tricresyl-, triethyl-, tris(isopropylphenyl)-) Di-(polyoxoethylene) hydroxymethyl phosphonate Ammonium polyphosphates Melamine and melamine derivatives (-phosphate, -cyanurate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide Molybdcic oxide Sodium antimonite Barium metaborate Zinc borate</p>	Unsaturated polyester (UPE)	<p>Di-(polyoxoethylene) hydroxymethyl phosphonate Ammonium polyphosphates Melamine and melamine derivatives (-phosphate, -cyanurate) Neoalkoxy titanates Red phosphorus Hydrated alumina Magnesium hydroxide Molybdcic oxide Sodium antimonite Barium metaborate Calcium sulphate Magnesium carbonate</p>
Rubber	<p>Red phosphorus Magnesium hydroxide</p>		

## Annexe I

Résultats des essais de lixiviation au méthanol conduits en conditions statiques sur des matériaux en PVC et en béton.

Matériaux en PVC	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	13	14	16	4	10	8	8	5			
<b>Moyenne des blancs</b>	27	151	55	15	17	19	< L.Q	5			
Gouttière neuve 1	1598	334	150	77	26	19	< L.Q	22	97	89	77
Gouttière neuve 2	975	337	158	96	37	<L.Q	12	17	65	55	66
Gouttière neuve 3	1520	455	657	770	23	12	65	20	88	57	94
Gouttière usagée 1	1503	278	216	166	30	19	9	45	75	40	51
Canalisation usagée	417	170	< L.Q	38	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	N.D	N.D	N.D
Gouttière usagée 2*	7073**	1252	447	140	105	111	12	18	101	68	70
Volet PVC neuf	1761	1349	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.Q	N.D	N.D	N.D
Volet PVC usagé	8587	431	169	112	<L.Q	33	16	9	68	89	50

\* Matériaux recouvert en surface par une couche de peinture.

\*\* La concentration réelle doit être supérieur à la valeur ici reportée

Matériaux en béton	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	13	14	16	4	10	8	8	5			
<b>Moyenne des blancs</b>	27	151	55	15	17	19	< L.Q	5			
Béton trottoir 1	26	546	323	230	30	<L.Q	47	10	57	81	56
Béton trottoir 2	45	2270	10065	9240**	93	< L.Q	526	403	57	63	99
Béton trottoir 3	29	349	605	319	19	34	< L.Q	141	137	183	126
Béton trottoir 4	49	769	1570	843	66	132	189	179	72	121	152
Béton bâtiment 1 (préfabriqué)	43	247	182	85	23	18	9	14	93	120	71
Béton bâtiment 2	28	226	126	34	27	25	8	14	84	87	57
Béton bâtiment 3	134	213	1228	493	50	38	15	144	132	138	125
Béton bâtiment 4 (neuf)	130	379	100	19	41	< L.Q	< L.Q	< L.Q	69	56	60
Béton armé	21	255	66	33	29	19	< L.Q	< L.Q	58	78	70
Béton réseau	21	113	53	17	17	< L.Q	< L.Q	< L.Q	30	49	35
Dale en béton	32	262	75	21	34	< L.Q	< L.Q	< L.Q	38	41	55
Tuile en béton	124	337	189	177	202	1765	1721	< L.Q	85	176	60

\*\* La concentration réelle doit être supérieur à la valeur ici reportée

### Critères de qualité établis à partir des rendements d'extraction

Mauvaise	Médiocre	Moyenne	Qualité bonne		Moyenne	Médiocre	Mauvaise	N.D
Supérieur à 160%	140-160%	120-140%	100-120%	100-80 %	80 - 60%	60 - 40%	Inférieur à 40%	Non déterminé

## Annexe II

Résultats des essais de lixiviation au méthanol conduits en conditions statiques sur des matériaux à base de caoutchouc synthétique, des matériaux métalliques et des matériaux employés dans le domaine des toitures végétalisées.

Matériaux à base de caoutchouc synthétique	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	13	14	16	4	10	8	8	5			
<b>Moyenne des blancs</b>	27	151	55	15	17	19	< L.Q	5			
Membrane d'étanchéité 1	2316	39746	80	< L.Q	1192	< L.Q	54	141	37	N.D	N.D
Membrane d'étanchéité 2	2029	89380	192	310	297	< L.Q	< L.Q	< L.Q	52	N.D	N.D
Revêtement d'étanchéité	1365	233861	533	1146	1312	< L.Q	131	< L.Q	39	N.D	N.D
Pneumatique moto	1320	< L.Q	598	951	1474	< L.Q	< L.Q	72	N.D	N.D	N.D
Pneumatique voiture 1	4379	5856	< L.Q	87	291	< L.Q	< L.Q	93	N.D	N.D	N.D
Pneumatique voiture 2	1693	6482	256	108	27750	< L.Q	51	< L.Q	N.D	N.D	N.D
Pneumatique voiture 3	1130	< L.Q	173	352	19702	< L.Q	< L.Q	122	N.D	N.D	N.D

Matériaux métalliques	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	65	35	25	10	65	40	25	40			
<b>Blanc</b>	< L.Q	640	105	< L.Q							
Plaque en acier	15628	1384	150	72	91	< L.Q	26	< L.Q	103	33	63
Portière voiture	236449	< L.Q	23740	16798	2298	< L.Q	42	4931	47	59	N.D
Toit voiture	1232900**	4966	17603	15612	172	< L.Q	< L.Q	< L.Q	103	6	8
Capot voiture	254000**	4393	592	575	543	440	946	517	110	4	11

\*\* La concentration réelle doit être supérieure à la valeur ici reportée

Matériaux de drainage pour toitures végétalisées	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	13	14	16	4	10	8	8	5			
<b>Blanc matériaux de drainage</b>	27	151	55	15	17	19	< L.Q	5			
Couche de drainage NidarooF	652	1324	62	18	44	< L.Q	< L.Q	14	99	46	71
Couche de drainage en polystyrène	15	533	123	108	28	< L.Q	< L.Q	< L.Q	82	77	110
Natte de drainage	1283	12156	912	42	569	192	72	31	77	58	73
<b>Couche filtrante</b>											
<i>Limite de quantification</i>	65	35	25	10	65	40	25	40			
<b>Blanc</b>	< L.Q	640	105	< L.Q							
Géotextile	219	1379	417	86	84	< L.Q	< L.Q	< L.Q	86	69	84

### Critères de qualité établis à partir des rendements d'extraction

Mauvaise	Médiocre	Moyenne	Qualité bonne		Moyenne	Médiocre	Mauvaise	N.D
Supérieur à 160%	140-160%	120-140%	100-120%	100-80 %	80 - 60%	60 - 40%	Inférieur à 40%	Non déterminé

### Annexe III

Résultats des essais de lixiviation au méthanol conduits en conditions statiques sur l'ensemble des matériaux testés. Concentrations en AP et BPA relarguées par gramme de matériau sec (ng/g).

Matériaux	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC
Gouttière neuve 1	16	1,8	1,0	0,6	0,1	< L.Q	< L.Q	0,2
Gouttière neuve 2	9	1,8	1,0	0,8	0,2	< L.Q	0,1	0,1
Gouttière neuve 3	15	3,0	6,0	7,5	0,1	< L.Q	0,6	0,1
Gouttière usagée 1	15	1,3	1,6	1,5	0,1	< L.Q	0,1	0,4
Gouttière usagée 2	70	10,9	3,9	1,2	0,9	0,9	0,1	0,1
Canalisation usagée	4	0,2	< L.Q	0,2	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Volet neuf	17	12,0	< L.Q					
Volet usagé	85	2,8	1,1	1,0	< L.Q	0,1	0,2	0,0
Béton trottoir 1	< L.Q	3,9	2,7	2,2	0,1	< L.Q	0,5	0,1
Béton trottoir 2	0	21,4	101,1	93,2	0,8	< L.Q	5,3	4,0
Béton trottoir 3	0	2,0	5,5	3,1	0,0	0,2	< L.Q	1,4
Béton trottoir 4	0	6,1	15,0	8,2	0,5	1,1	1,9	1,7
Béton de bâtiment 1	0	1,0	1,3	0,7	0,1	< L.Q	0,1	0,1
Béton de bâtiment 2	0	0,8	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Béton de bâtiment 3	1	0,6	11,7	4,8	0,3	0,2	0,2	1,4
Béton de bâtiment 4	1	2,3	0,4	0,0	0,2	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Béton réseau	< L.Q	< L.Q	0,0	0,0	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Béton armé	< L.Q	1,0	0,1	0,2	0,1	0,0	< L.Q	< L.Q
Dale en béton	< L.Q	1,1	0,2	0,1	0,2	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Tuile en béton	1	1,9	1,3	1,6	1,8	17,5	17,2	< L.Q
Membrane d'étanchéité 1	23	393,5	0,8	< L.Q	11,8	< L.Q	0,5	1,4
Membrane d'étanchéité 2	20	902,8	1,9	3,1	3,0	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Membrane d'étanchéité 3	14	2338,6	5,3	11,5	13,1	< L.Q	1,3	< L.Q
Pneumatique moto	13	< L.Q	6,0	9,5	14,7	< L.Q	< L.Q	0,7
Pneumatique voiture 1	43	58,0	< L.Q	0,9	2,9	< L.Q	< L.Q	0,9
Pneumatique voiture 2	17	64,2	2,5	1,1	274,8	< L.Q	0,5	< L.Q
Pneumatique voiture 3	11	< L.Q	1,7	3,5	195,1	< L.Q	< L.Q	1,2
Couche de drainage Nidaroo	6	11,7	0,1	0,0	0,3	< L.Q	0,1	0,1
Natte de drainage	25	240,1	17,1	0,5	11,0	3,5	1,4	0,5
Couche de drainage en polystyrène	< L.Q	30,6	5,4	7,4	0,9	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Géotextile	4	14,8	6,2	1,7	1,7	< L.Q	< L.Q	< L.Q

## Annexe IV

Résultats des essais de lixiviation à l'eau conduits en conditions statiques sur l'ensemble des matériaux testés.

Echantillon	pH	Conductivité	Abs	COD	Suva	% Aromaticité
		(µS/cm)	(λ=254nm)	(mg/L)	(L/mgC.m)	SUVA
Blanc agitation magnétique	5,37	2,0	0,0002	0,23	0,09	4,18
Blanc agitation magnétique	6,25	9,4	0,0076	0,86	0,88	9,34
Blanc agitation magnétique	6,82	6,0	0,0041	0,17	2,35**	18,86**
Blanc agitation mécanique	6,60	7,0	0,0047	<LQ	N.D	N.D
Blanc agitation mécanique	5,67	5,9	0,0021	0,49	0,43	6,37
<b>Moyenne blanc</b>	<b>6,14</b>	<b>6,06</b>	<b>0,0037</b>	<b>0,44</b>	<b>0,94</b>	<b>9,69</b>
Gouttière neuve 1	8,33	40,7	0,0412	29,92	0,14	4,50
Gouttière neuve 2	8,32	59,4	0,0585	8,23	0,71	8,22
Gouttière neuve 3	7,63	29,3	0,0362	3,00	1,21	11,45
Gouttière usagée 1	8,43	32,0	0,0398	19,69	0,20	4,91
Gouttière usagée 2	8,10	63,5	0,1267	8,04	1,58	13,85
Volet usagé	---	30,6	0,0406	1,65	2,45	19,56
Volet neuf	8,51	40,5	0,0744	1,06	7,01	49,16
Béton trottoir 2	12,18	4,8	0,1122	5,52	2,03	16,81
Béton trottoir 4	12,48	5,8	0,0606	6,10	0,99	10,06
Pneu voiture 1	7,06	77,5	0,552	45,75	1,21	11,44
Pneu voiture 2	6,70	60,3	0,3865	35,82	1,08	10,61
Membrane d'étanchéité	7,94	126,0	0,0362	6,80	0,53	7,06
Revêtement d'étanchéité	7,92	81,1	0,3451	10,08	3,42	25,84
Plaque polycarbonate	6,63	16,0	0,0243	0,53	4,58	33,40
Plaque acier	6,68	19,0	0,0055	1,13	0,49	6,76
Portière voiture	6,88	13,0	0,0173	0,73	2,37	18,98
Toit voiture	6,83	12,0	0,0074	0,57	1,29	12,01
Capot voiture	6,95	7,0	0,0091	0,90	1,02	10,20
Couche Nidarof	7,03	19,0	0,0283	0,80	3,53	26,52
Couche en polystyrene	7,23	12,0	0,0098	0,38	2,56	20,22
Géotextile	7,09	15,0	0,0172	0,32	5,44	38,94

N.D : Non déterminé. \*\* Valeurs aberrantes.

Echantillon	Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>	2	2	4	4	1	2	1	2			
Blanc agitation magnétique	26	112	16	17	5	<L.Q	<L.Q	3	117	91	70
Blanc agitation magnétique	50	24	107	62	5	<L.Q	2	12	133	147	52
Blanc agitation magnétique	87	23	263	147	5	<L.Q	5	6	110	143	45
Blanc agitation mécanique	64	30	41	40	3	<L.Q	1	3	93	128	57
Blanc agitation mécanique	58	67	28	29	4	<L.Q	<L.Q	3	80	69	92
<b>Moyenne blanc</b>	57	51	91	59	4	<L.Q	3	5			
Gouttière neuve 1	569	416	78	85	17	<LQ	5	11	101	140	38
Gouttière neuve 2	428	221	19	58	12	<LQ	1	9	102	84	35
Gouttière neuve 3	1 001	662	502	386	68	12	14	176	103	232	57
Gouttière usagée 1	1 009	219	30	47	6	<LQ	2	16	115	70	66
Gouttière usagée 2	2 216	306	20	69	11	<LQ	2	21	157	93	39
Volet usagé	1 488	253	23	35	7	<LQ	2	16	79	68	N.D
Volet neuf	392	152	28	43	10	6	3	15	160	90	18
Béton trottoir 2	819	679	99	177	14	<LQ	7	2264	85	65	140
Béton trottoir 4	102	393	52	57	26	9	7	206	89	144	89
Pneu voiture 1	4 088	788	92	38	173	<L.Q	<L.Q	21	95	84	92
Pneu voiture 2	2 062	205	<L.Q	14	905	<L.Q	<L.Q	<L.Q	77	44	66
Membrane d'étanchéité	302	689	11	12	28	<LQ	3	187	79	54	50
Revêtement d'étanchéité	176	800	24	22	5	<LQ	1	27	190	61	66
Plaque polycarbonate	14 551	61	115	63	4	<L.Q	2	4	88	84	92
Plaque acier	95	32	30	24	6	<LQ	1	3	80	101	65
Portière voiture	3 951	107	33	60	16	40	58	17	84	67	68
Toit voiture	42 750	103	68	47	16	<LQ	2	7	94	35	67
Capot voiture	1 530	37	184	201	14	8	17	111	91	64	64
Couche Nidarof	254	174	29	34	9	<LQ	2	3	116	70	80
Couche en polystyrene	80	46	24	44	5	<LQ	2	7	116	67	69
Géotextile	228	88	23	37	8	<LQ	2	9	112	80	87

### Critères de qualité établis à partir des rendements d'extraction

Mauvaise	Médiocre	Moyenne	Qualité bonne		Moyenne	Médiocre	Mauvaise	N.D
Supérieur à 160%	140-160%	120-140%	100-120%	100-80 %	80 - 60%	60 - 40%	Inférieur à 40%	Non déterminé

## Annexe V

Résultats des essais de lixiviation à l'eau conduits en conditions statiques sur l'ensemble des matériaux testés.

Concentrations en AP et BPA relarguées par gramme de matériau sec (ng/g).

Echantillon	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC
Gouttière neuve 1	5,1	3,6	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1
Gouttière neuve 2	3,7	1,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Gouttière neuve 3	9,4	6,1	4,1	3,2	0,6	0,1	0,1	1,7
Gouttière usagée 1	9,4	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Gouttière usagée 2	21,3	2,5	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2
Volet usagé	14,2	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Volet neuf	3,3	1,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
Béton trottoir 2	7,6	6,3	0,1	1,2	0,1	0,0	0,0	22,5
Béton trottoir 4	0,4	3,4	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	2,0
Pneu voiture 1	38,8	7,1	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	0,2
Pneu voiture 2	19,9	1,5	0,0	0,0	8,9	0,0	0,0	0,0
Membrane d'étanchéité	2,4	6,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	1,8
Revêtement d'étanchéité	1,2	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Plaque polycarbonate	143,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Couche Nidaroo	2,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Couche en polystyrene	1,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Géotextile	8,7	1,9	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2

Concentrations en AP et BPA relarguées par la surface de l'échantillon (ng/cm<sup>2</sup>).

Echantillon	BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC
Plaque en acier	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Portière voiture	29,3	0,4	0,0	0,0	0,1	0,3	0,4	0,1
Toit voiture	360,3	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Capot voiture	10,2	0,0	0,6	1,0	0,1	0,1	0,1	0,7

## Annexe VI

### Résultats des essais de simulation de pluie.

Echantillon		Concentration (ng/L)								Rendement d'extraction		
		BPA	4-NP	NP1EO	NP2EO	OP	OP1EO	OP2EO	NP1EC	BPA-d6	NP1EO-d2	n-OP-d17
<i>Limite de quantification</i>		8	8	13	5	13	10	3	3			
Blanc	Min	9	164	<L.Q	14	<L.Q	15	<L.Q	<L.Q			
	Max	78	418	69	24	23	15	4	5			
	Moyenne	<b>39</b>	<b>267</b>	<b>34</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>&lt; L.Q</b>			
Membrane d'étanchéité	Essai 1	71	853	16	5	34	< L.Q	< L.Q	12	88	60	75
	Essai 2	135	894	24	<L.Q	54	< L.Q	<L.Q	12	115	86	143
	Moyenne	<b>103</b>	<b>873</b>	<b>20</b>	<b>5</b>	<b>44</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>12</b>			
Plaque polycarbonate	Essai 1	84	218	<L.Q	9	16	< L.Q	< L.Q	< L.Q	97	84	86
	Essai 2	110	176	13	7	14	< L.Q	< L.Q	< L.Q	91	85	79
	Moyenne	<b>97</b>	<b>197</b>	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>15</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>&lt; L.Q</b>			
Gouttière neuve 3	Essai 1	84	178	17	17	20	< L.Q	< L.Q	4	87	76	69
	Essai 2	61	220	24	11	13	< L.Q	<L.Q	4	86	97	95
	Moyenne	<b>73</b>	<b>199</b>	<b>20</b>	<b>14</b>	<b>17</b>	<b>&lt;L.Q</b>	<b>&lt;L.Q</b>	<b>4</b>			
Toit de voiture	Essai 1	4526	274	50	28	46	< L.Q	4	9	100	77	84
	Essai 2	5012	314	53	22	30	< L.Q	5	6	115	85	100
	Moyenne	<b>4769</b>	<b>294</b>	<b>52</b>	<b>25</b>	<b>38</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>4</b>	<b>7</b>			
Béton de trottoir 2	Essai 1	362	210	82	82	15	< L.Q	5	62	89	73	88
	Essai 2	401	632	104	84	26	< L.Q	4	83	97	82	106
	Moyenne	<b>381</b>	<b>421</b>	<b>93</b>	<b>83</b>	<b>20</b>	<b>&lt; L.Q</b>	<b>5</b>	<b>72</b>			

## Annexe VII

### FDS Lave-glaces

Nom FDS	Société	Composition	Source
rain-x ec windshield washer additive	Shell	Ethanol (30,00 - 60,00 %) et Ethylène-glycol (1,00 - 5,00 %)	<a href="http://www.epc.shell.com/Docs/GS_AP_msds_00093930.PDF">http://www.epc.shell.com/Docs/GS_AP_msds_00093930.PDF</a>
lave glace été	Total	water based	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-42154-20316-017163.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-42154-20316-017163.pdf</a>
lave glace hiver	Total	propan-2-ol (2,5-9 %) et Ethylene glycol (10-24 %)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-42283-28842-014134.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-42283-28842-014134.pdf</a>
lave glace – 20° c	Lubexcel	alcool éthylique (85/90) et éthylène-glycol (<5)	<a href="http://www.lubexcel.com/uploads/divers/lave_glace/lubexcel_lave_glace_hiver_fds.pdf">http://www.lubexcel.com/uploads/divers/lave_glace/lubexcel_lave_glace_hiver_fds.pdf</a>
lave glace antigel	Autosmart	méthanol (60-100%)	<a href="http://www.autosmart.co.uk/images/PDF%20Folder/Autosmart%20COSHH%20sheets/FRENCH/Lave%20Glace%20Antigel%20-%20SDS10703%20-%20FRA.pdf">http://www.autosmart.co.uk/images/PDF%20Folder/Autosmart%20COSHH%20sheets/FRENCH/Lave%20Glace%20Antigel%20-%20SDS10703%20-%20FRA.pdf</a>
lave glace – 10° c	Dubreuil carburants	alcool éthylique (85/90) et éthylène-glycol (<5)	<a href="http://www.flamino.fr/fds/lave_glace_10.pdf">http://www.flamino.fr/fds/lave_glace_10.pdf</a>
total lave glace demoustiqueur	Lescot	éthanol (0-1,5 %)	<a href="http://www.lescot.fr/wdbox/datas/lescot/totallaveglacedemoustiqueur_v3.2%28fr%29_20100201_105357.pdf">http://www.lescot.fr/wdbox/datas/lescot/totallaveglacedemoustiqueur_v3.2%28fr%29_20100201_105357.pdf</a>
lave glace tt saisons - 20°c	Durand production	ethanol	Durand Production
exopro lave-glace concentre sans methanol	Exopro (groupe starexcel)	ethanol (<80), sodium (<1) et ethylhexyl sulfate	<a href="http://www.exopro.net/FDS/EXOPRO_LAVE-GLACE_CONCENTRE_SANS_METHANOL.pdf">http://www.exopro.net/FDS/EXOPRO_LAVE-GLACE_CONCENTRE_SANS_METHANOL.pdf</a>
elf lave glace hiver	Lescot	éthanol (10-25 %)	<a href="http://www.lescot.fr/wdbox/datas/lescot/elflaveglacehiver-20%C2%B0c_v2.3%28fr%29.pdf">http://www.lescot.fr/wdbox/datas/lescot/elflaveglacehiver-20%C2%B0c_v2.3%28fr%29.pdf</a>
clinoto lave glace concentre	Lescot	alcool ethylique (50 <= x % <100) et ethylene-glycol (0 <= x % <2.5)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-60411-05997-010883.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-60411-05997-010883.pdf</a>
clinoto lave glace toutes saisons -15°c	Lescot	éthanol (25-50 %)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-60503-22501-015402.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-60503-22501-015402.pdf</a>
elf lave glace degivrant	Lescot	alcool ethylique (25 <= x % <50) et ethylene-glycol (2.5 <= x % <10)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-61128-28924-012688.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-61128-28924-012688.pdf</a>
elf lave glace demoustiqueur concentre	Lescot	n-oxyde de n,ndiméthyldécylamine (2.5 - 10), fatty acid amido alkyl betaine (0 - 2.5) et 2-aminoéthanol (0 - 2.5)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-61262-05997-018211.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-61262-05997-018211.pdf</a>
lescot lave glace ete	Lescot	alcool ethylique (0 <= x % <2.5) et propane-2-ol (0 <= x % <2.5)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16222-61405-22501-011468.pdf">http://www.quickfds.com/out/16222-61405-22501-011468.pdf</a>

## Annexe VIII

### FDS de liquides de freins

Nom FDS	Société	Contient	Commentaires	Source
shell advance brake plus	Shell	diisopropanolamine (1,00 - 2,00 %) et <b>4,4'-isopropylidènediphénol (0,10 - 0,90 %)</b>	Mélange de monoalkyléthers de polyalkylène glycol et de leurs dérivés ester. contient un inhibiteur de corrosion et une formulation d'antioxydant.	<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00106828.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00106828.pdf</a>
shell brake & clutch fluid dot 4 esl	Shell	éther de triéthylèneglycol et de monobutyle (1,00 - 5,00%) et 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (1,00 - 5,00%)	mélange de monoalkyléthers de polyalkylène glycol et de leurs dérivés ester. contient un inhibiteur de corrosion et une formulation d'antioxydant.	<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00204275.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00204275.pdf</a>
shell brake and clutch fluid dot 4 ultra	Shell	diisopropanolamine (1,00 - 5,00 %) et <b>4,4'-isopropylidènediphénol (0,10 - 0,50 %)</b>		<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00192034.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00192034.pdf</a>
brake fluid dot 4	Total lubrifiants	<b>4,4'-isopropylidènediphénol (&lt;0,9 %)</b> et 1,1'-iminodipropan-2-ol (<5 %)	mixture of glycoether, polyglycols with anticorrosion and antioxidation additives.	<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-55434-25554-012131.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-55434-25554-012131.pdf</a>
disc brake fl dot 4	total lubrifiants	<b>4,4'-isopropylidènediphénol (&lt;0,9 %)</b> et 1,1'-iminodipropan-2-ol (<5 %)	mixture of glycoether, polyglycols with anticorrosion and antioxidation additives.	<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-55519-09213-010087.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-55519-09213-010087.pdf</a>
disc brake fluid dot 4	Total lubrifiants	diethylene-glycol (<20), triethylene glycol, monobutyl ether (<20), et 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (<5), diethylene glycol monomethyl ether (<5) et diisopropanolamine (<1.5)	<b>contains bisphenol A.</b>	<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-55556-26465-015981.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-55556-26465-015981.pdf</a>
hbf 4	Total lubrifiants	diethylene-glycol (<20), triethylene glycol, monobutyl ether (<20), et 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (<5), diethylene glycol monomethyl ether (<5) et diisopropanolamine (<1.5)	<b>contains bisphenol A.</b>	<a href="http://www.quickfds.com/out/16231-53244-22854-018524.pdf">http://www.quickfds.com/out/16231-53244-22854-018524.pdf</a>
moto brake fluid dot 5.1	Total lubrifiants	diéthylène glycol (<5) et 2,2'-(octylimino)biséthanol (<5)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16231-54311-08555-010233.pdf">http://www.quickfds.com/out/16231-54311-08555-010233.pdf</a>
esso brake fluid dot 4	Esso	2,2-oxybis-ethanol (<25%) et 2-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-ethanol (<30%)		
mobil brake fluid dot 4	Esso	2,2-oxybis-ethanol (<25%) et 2-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-ethanol (<30%)		
liquide de frein bendix 55 + dot 4	Honeywell aftermarket europe-france	[...] et <b>bishenol A</b> (0,3%)		<a href="http://fichesdedonneesdesecurite.com/fds/3306430000236.pdf">http://fichesdedonneesdesecurite.com/fds/3306430000236.pdf</a>

## Annexe IX

### FDS de liquides de freins

Nom fds	Société	Contient	Commentaires	Lien
shell advance coolant	Shell	éthylène-glycol (40,00 - 60,00 %) et 2-éthylhexanoate de sodium (1,00 - 3,00 %)	Mélange de monoéthylène glycol et d' <b>inhibiteur</b> .	<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00106827.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00106827.pdf</a>
hd premium n antifreeze/coolant pre-diluted 50/50	Shell	éthylène-glycol (25,00 - 60,00 %)	Mélange de monoéthylène glycol et d' <b>inhibiteur</b> .	<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099685.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099685.pdf</a>
liquide de refroidissement xs-791 - 35°	Durand production	éthylène-glycol (20 à 50 %)		
moto coolant mineral	Total lubrifiants	monoethyleneglycol (30-60%) et disodium tetraborate pentahydrate (0.1-1%)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-52363-09213-018417.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-52363-09213-018417.pdf</a>
moto coolant organic	Total lubrifiants	glycol (30-60%)	this product contains an approved repellent (bitter)	<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-52588-09213-013769.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-52588-09213-013769.pdf</a>
antigel/antifreeze	Total lubrifiants	monoethylene-glycol (<100)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-52820-26465-017093.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-52820-26465-017093.pdf</a>
nevastane antifreeze	Total lubrifiants	1,2-propanediol (60-100 %)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-52920-26465-019242.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-52920-26465-019242.pdf</a>
shell antifreeze - 38	Shell	éthylène-glycol (50,00 - 75,00 %), hydroxyde de sodium (0,10 - 0,90 %) et tétraborate de disodium anhydre (0,10 - 0,90 %)	mélange de monoéthylène glycol et d' <b>inhibiteur</b>	<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099805.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099805.pdf</a>
shell antifreeze concentrate	Shell	éthylène-glycol (80,00 - 100,00 %) et tétraborate disodique (1,00 - 5,00 %)		<a href="http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099197.pdf">http://www.epc.shell.com/docs/gsap_msds_00099197.pdf</a>
antigel_archive	Total lubrifiants	monoethylene-glycol (<100)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-53571-26465-017533.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-53571-26465-017533.pdf</a>
elf liquide de refroidissement - 35°c / anti freeze - coolant	Lescot	ethane-1,2-diol (25 - 50%) et sodium 2-éthylhexanoate (0 - 2.5%)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-53934-09213-011713.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-53934-09213-011713.pdf</a>
elf liquide de refroidissement - 25°c / anti freeze - coolant	Lescot	ethane-1,2-diol (25 - 50%) et sodium 2-éthylhexanoate (0 - 2.5%)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-54050-06270-019852.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-54050-06270-019852.pdf</a>
lescot liquide de refroidissement concentre vag	Lescot	ethylene-glycol (50 <= x % <100) et 2-ethylhexanoate de sodium (0 <= x % <5)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-54151-06270-010183.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-54151-06270-010183.pdf</a>
lescot liquide de refroidissement - 35°c (organique)	Lescot	ethylene-glycol (50 <= x % <100) et 2-ethylhexanoate de sodium (0 <= x % <5)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-54229-25554-010619.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-54229-25554-010619.pdf</a>
clinoto liquide de refroidissement - 35°c mineral	Lescot	ethane-1,2-diol (50 - 100%) et tétraborate de disodium anhydre (0 - 2.5%)		<a href="http://www.quickfds.com/out/16223-54350-26465-018216.pdf">http://www.quickfds.com/out/16223-54350-26465-018216.pdf</a>

