

CHLOROFORME

Dernière mise à jour : 28/04/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERT AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : aurelien.gouzy@ineris.fr

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
chloroforme, DRC-14-136877-04843A, 41 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou
<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

CHLOROFORME

RESUME

Le chloroforme est un composé organique halogéné de formule chimique CHCl_3 et de numéro CAS 67-66-3, d'origines naturelle et anthropique. Néanmoins, ses émissions dans l'environnement sont, avant tout, dues à des sources naturelles. Dans l'environnement, la quasi-totalité du chloroforme se trouve dans le compartiment atmosphérique en raison de sa grande volatilité et de sa faible capacité d'adsorption.

Le chloroforme peut également être produit industriellement. Dans l'Union européenne, en 2012, la production de chloroforme était de 184 000 tonnes. Il est ensuite transformé à plus de 90 % en chlorodifluorométhane. Cette molécule utilisée comme fluide frigorigène (HCFC-22) sert également à la synthèse de fluoropolymères comme le Teflon® (PTFE). Ainsi, même si le HCFC-22 sera définitivement interdit d'utilisation en 2020 dans le cadre de la protection de la couche d'ozone stratosphérique, la demande en chloroforme reste constante à cause de l'augmentation de la demande en fluoropolymères. En France, la production de chloroforme reste constante à 90 000 t/an et est issue des usines du groupe Solvay à Tavaux et Arkema à Lavéra.

Par ailleurs, le chloroforme et les trihalométhanes se forment par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surfaces. Ainsi, les principales sources anthropiques de chloroforme ont pu être, jusqu'à récemment, les divers traitements de l'eau (potabilisation, circuits de refroidissements) ou de désinfection industrielle au chlore.

Ce phénomène est aujourd'hui mieux pris en compte dans les installations qui sont susceptibles de traiter l'eau par le chlore et de nouveaux procédés peuvent être mis en place (pré-traitement de l'eau, substitutions des procédés au chlore...).

De même, les procédés de traitement des COV (composés organiques volatils) permettent de réduire les émissions de chloroforme des usines produisant ou utilisant cette substance. La généralisation de l'ensemble de ces améliorations techniques pourrait permettre de réduire les rejets de chloroforme encore très importants. En 2012, ils représentaient en France 2 tonnes/an de rejets dans les milieux aquatiques. Le remplacement du PTFE (par ailleurs source de problèmes sanitaires et environnementaux) est également un moyen d'action significatif.

CHLOROFORME

ABSTRACT

Chloroform is a halogenated organic compound, its molecular formula is CHCl_3 , its CAS number is 67-66-3 and its origin is both natural and anthropogenic. Its main emissions to environment are due to natural sources. In environment, nearly all chloroform is in the atmospheric compartment because of its high volatility and its low adsorption.

It can also be produced industrially. In European Union, in 2012, chloroform production was 184 000t. More than 90% of the produced chloroform is then converted in chlorodifluoromethane. This molecule is used as a refrigerant (HCFC-22) and in synthesis of fluoropolymers such as Teflon® (PTFE). So even if HCFC-22 will be definitively banned from use in 2020 under the protection of stratospheric ozone layer, the chloroform demand remains constant due to the increasing demand in fluoropolymers. In France, chloroform production remains constant at 90 000t/year and comes from the plants of Solvay Group in Tavaux and Arkema in Lavéra.

Moreover, chloroform and trihalomethanes are formed by the action of chlorine on the organic material primarily in the surface waters. Thus, the main anthropogenic sources of chloroform were the various treatments water (drinking water, cooling circuits) or industrial chlorine disinfection.

Nowadays the phenomenon is taken into consideration by installations which could treat water with chlorine and new processes could be implemented (water pre-treatment, chlorine substitution...).

VOC (volatile *organic* compounds) treatments processes reduce chloroform emissions in plants producing or using this substance. All this technical improvements reduce chloroform rejects still very high. In 2012, 2 tons have been rejected to the aquatic milieu in France. PTFE is also a sanitary and environmental issue and its replacement is a significant way to act.

CHLOROFORME

SOMMAIRE

Résumé	2
Abstract	3
1 Généralités	6
1.1 Définition et caractéristiques principales	6
1.2 Réglementations	6
1.3 Valeurs et normes appliquées en France	9
1.4 Autres textes	9
1.5 Classification et étiquetage	10
1.6 Sources naturelles de chloroforme	11
1.7 Sources non-intentionnelles de chloroforme	11
2 Production et utilisations	13
2.1 Production et vente	13
2.2 Utilisations	14
3 Rejets et présence dans l'environnement	18
3.1 Emissions anthropiques totales	18
3.2 Emissions atmosphériques	20
3.3 Emissions vers les eaux	21
3.4 Emissions vers les sols	24
3.5 Pollutions historiques et accidentelles	24
4 Devenir et présence dans l'environnement	27
4.1 Comportement dans l'environnement	27
4.2 Présence dans l'environnement	28
5 Perspectives de réduction des rejets	30
5.1 Produits de substitution	30
5.2 Réduction des émissions de chloroforme	33
5.3 Aspects économiques	37

CHLOROFORME

6	Conclusions	38
7	Références.....	39
7.1	Sites Internet consultés	39
7.2	Bibliographie.....	40

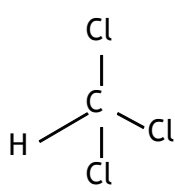
CHLOROFORME

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Le chloroforme est un composé organique de formule CHCl_3 ; son code SANDRE est le 1135. Cette substance est fréquemment dénommée trichlorométhane. Le Tableau 1 ci-après présente ses principales caractéristiques.

Tableau 1. Caractéristiques du chloroforme.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
chloroforme CHCl_3 	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane	Liquide volatil, limpide et incolore qui dégage une odeur éthérée.

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Le chloroforme est une molécule issue des réactions d'halogénéation et sa présence dans l'environnement est due pour 90 % à des émissions non anthropiques. Elle peut être également utilisée industriellement pour la synthèse du chlorodifluorométhane également appelé HCFC-22, mais est aussi synthétisée involontairement lors des traitements de désinfection de l'eau. Cette substance bien que sous forme liquide dans les conditions ambiantes, est très volatile (INERIS, 2011).

1.2 Réglementations

1.2.1 Textes généraux

Le règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH) oblige les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement. Ces substances sont ensuite, pour certaines d'entre elles, évaluées. Par la suite, leur usage peut être soumis à autorisation. Le chloroforme est concerné par le règlement REACH.

CHLOROFORME

Le chloroforme a été enregistré dans REACH et les restrictions suivantes lui sont appliquées :

- il ne peut être mis sur le marché, ni utilisé en tant que substance ou constituant d'autres substances ou dans des mélanges, à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en poids, si les substances ou les mélanges sont destinées à la vente au grand public ou aux applications conduisant à une diffusion, telles que le nettoyage des surfaces et le nettoyage des tissus ;
- les industriels veillent à ce que, avant la mise sur le marché, l'emballage de cette substance ou mélanges qui en contient en concentration supérieure ou égale à 0,1 % en poids porte la mention ci-après, inscrite de manière visible, lisible et indélébile : « Réserve aux installations industrielles ».

Le chloroforme est cité dans la liste de l'annexe I du règlement (CE) 649/2012 relatif à l'export et l'import des substances dangereuses identifiées par ce texte. Il est soumis à notification d'exportation.

1.2.2 Directive-Cadre sur l'Eau

Le chloroforme est cité dans la directive n°2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Il est listé en tant que substance prioritaire mais pas en tant que substance prioritaire dangereuse.

La directive précédemment citée fixe une norme de qualité environnementale (NQE) pour le chloroforme :

- NQE moyenne annuelle : 2,5 µg/L de chloroforme pour les eaux de surfaces.

1.2.3 Seuils de rejets pour les installations classées

L'arrêté du 26 décembre 2012 modifiant l'arrêté du 31 janvier 2008 concerne le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. L'exploitant de l'installation doit déclarer ces rejets dès lors que les seuils d'émissions décrits dans l'annexe II de cet arrêté sont dépassés. Les seuils de rejets pour le chloroforme sont :

- de 500 kg/an dans l'air ;
- de 10 kg/an ou de 20 g/j dans l'eau.

CHLOROFORME

L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation prévoit les valeurs limites suivantes :

Rejets des eaux résiduaires dans le milieu naturel

Le Tableau 2 ci-après regroupe les valeurs limites de rejets dans le milieu naturel en concentration et en flux spécifique pour le chloroforme.

Ce même texte, précise également que « les dispositifs de rejet des eaux résiduaires sont aménagés de manière à réduire autant que possible la perturbation apportée au milieu récepteur, aux abords du point de rejet, en fonction de l'utilisation de l'eau à proximité immédiate et à l'aval de celui-ci, et à ne pas gêner la navigation ».

Tableau 2. Valeurs limites de rejets de chloroforme.

Secteur d'activité	Valeurs limites	
	Concentration	Flux spécifiques ¹
1. Production de chlorométhane à partir du méthanol ou d'une combinaison de méthanol et de méthane	1 mg/L	10 g/t de capacité de production de chlorométhane
2. Production de chlorométhane par chloration du méthane	1 mg/L	7,5 g/t de capacité de production de chlorométhane
3. Autres secteurs	1 mg/L	

Pollution de l'air

Rejets total de composés organiques volatils à l'exclusion du méthane : si le flux horaire total des composés organiques (dont fait partie le chloroforme) dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite d'émission de la concentration globale de l'ensemble de ces composés est de 20 mg/m³.

Dans le cas de mélange de composés à la fois visés et non visés par cet arrêté, la valeur limite de 20 mg/m³ ne s'impose qu'aux composés visés à l'annexe III et une valeur de 110 mg/m³, exprimée en carbone total, s'impose à l'ensemble des composés.

1.2.4 Concernant le HCFC-22

Le HCFC-22 est un fluide réfrigérant, fabriqué à partir de chloroforme, soumis au protocole de Montréal sur la réduction des émissions de frigorigènes responsables de la destruction de la couche d'ozone. La production de HCFC-22 est autorisée jusqu'au 31 décembre 2019 et il

¹¹ Le flux spécifique est la quantité de matière pouvant être rejetée pour un secteur d'activité donné.

CHLOROFORME

est autorisé dans les équipements de réfrigérations et de climatisation jusqu'au 31 décembre 2014. Néanmoins par dérogation le HCFC-22 peut être produit, mis sur le marché et utilisé en tant qu'intermédiaire de synthèse, agent de fabrication ou en laboratoire à des fins d'analyse.

1.3 Valeurs et normes appliquées en France

1.3.1 Valeurs utilisées en milieu de travail

D'après l'INRS (2012), la valeur limite d'exposition professionnelle est :

- V.L.E.² (France) : 50 ppm ou 250 mg/m³.

D'après cette même source, la valeur moyenne d'exposition professionnelle est :

- V.M.E.³ (France) : 2 ppm ou 10 mg/m³.

1.3.2 Valeurs utilisées pour la population générale

Le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles fixe une teneur maximale en trihalométhanes (dont le chloroforme) à 100 µg/L.

1.4 Autres textes

1.4.1 Action de recherche RSDE

Le chloroforme est cité dans l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2^{ème} phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation. Cette annexe liste les substances dangereuses par secteur d'activité industrielle. Le chloroforme est cité dans la grande majorité des secteurs d'activité.

Le chloroforme appartient aussi à la liste des micropolluants à mesurer dans les stations de traitement des eaux usées traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5/jour (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

² V.L.E. : Valeur Limite d'Exposition.

³ V.M.E. : Valeur Moyenne d'Exposition.

CHLOROFORME

1.4.2 Autres textes

Le chloroforme appartient à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013⁴.

Le chloroforme ne fait pas partie des substances potentiellement préoccupantes définies par la convention OSPAR⁵.

Les composés organohalogénés (dont le chloroforme) sont cités dans la liste des substances et matières nuisibles ou nocives dont le rejet est interdit dans la zone du protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution résultant de l'exploration et de l'exploitation du plateau continental, du fond de la mer et de son sous-sol auquel l'Union européenne a adhéré par la décision n°2013/5/UE du 17 décembre 2012.

1.4.3 Cosmétiques

Au niveau européen, le chloroforme fait partie de la liste des substances interdites dans les produits cosmétiques par le règlement (CE) 2009/1223 relatif à ces produits.

Au Canada, l'article 16 de la Loi sur les aliments et les drogues interdit de « vendre un cosmétique qui, selon le cas, contient une substance susceptible de nuire à la santé de la personne qui en fait usage à des fins et de façon normales ou habituelles ». Santé Canada⁶ a établi en 2005, et révisé en 2007 et 2011, une « Liste critique » qui énumère les substances interdites dans les cosmétiques, dont le chloroforme fait partie.

1.5 Classification et étiquetage

Le règlement (CE) 790/2009 de la Commission européenne du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP⁷ (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage du chloroforme.

⁴ <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html> (consulté en avril 2014).

⁵ http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000 (consulté en avril 2014).

⁶ <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/cosmet-person/hot-list-critique/hotlist-liste-fra.php> (consulté en avril 2014).

⁷ Le règlement (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (Classification, Labelling, Packaging, en français : classification, étiquetage, emballage) modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits et des substances chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation, dans le cadre de la mise en application du SGH (Système Général Harmonisé).

CHLOROFORME



Tableau 3. Codes de danger du chloroforme, d'après l'ECHA.

Code	Signification
H 302	Nocif en cas d'ingestion
H 315	Provoque une irritation cutanée
H 319	Provoque une sévère irritation des yeux
H 331	Toxique par inhalation
H 351	Susceptible de provoquer le cancer
H 361d	Susceptible de nuire au fœtus
H 372	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'exposition répétées ou d'une exposition prolongée

1.6 Sources naturelles de chloroforme

Selon McCulloch (2003), au niveau mondial, le flux de chloroforme dans l'environnement est apparemment constant à environ 660 000 tonnes par an. 90 % de ces émissions sont d'origine naturelle et proviennent pour 360 000 +/- 90 000 t/an de l'eau de mer, 220 000 +/- 100 000 des transformations dans les sols, < 20 000 t/an d'autres sources naturelles (comme les activités géologiques et volcaniques) et 66 000 +/- 23 000 t/an des activités humaines (OMS, 2004).

Le chloroforme présent dans l'eau de mer pourrait être produit par l'oxydation du chlorure de méthyle produit par l'activité des algues.

1.7 Sources non-intentionnelles de chloroforme

Le chloroforme peut être produit involontairement lors de la désinfection de l'eau par des procédés au chlore. Cette production est difficilement estimable mais, selon l'OMS (2004), elle représente une part importante du chloroforme anthropique rejeté dans l'environnement : ce phénomène dépend de nombreux facteurs comme la température, le pH et les procédés de traitements.

CHLOROFORME

Le chloroforme peut également être présent dans les effluents de papeterie (blanchiment au chlore) et les flux rejetés sont importants.

Cette substance est également présente dans les émissions provenant des eaux de refroidissement, auxquelles il peut être ajouté du chlore ou des substances libératrices de chlore (chloramines par exemple), comme biocide (IPPC, 2001b) (cf. paragraphe 3.1).

CHLOROFORME

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

2.1.1 Données économiques

D'après Vignes *et al.* (2014), en 2012, la production de chloroforme dans l'UE était de 184 063 tonnes contre 302 784 tonnes en 2002, soit une réduction de 60 % en dix ans.

La Figure 1 ci-après montre la répartition de la consommation mondiale de chloroforme en 2011.

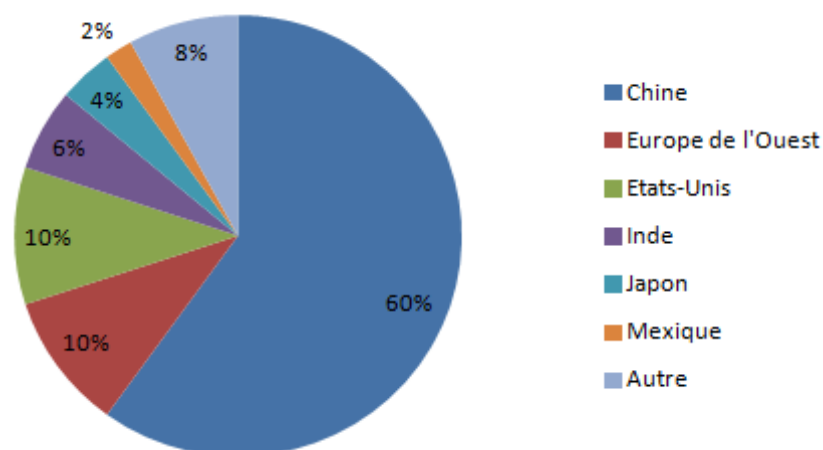


Figure 1. Répartition de la consommation mondiale de chloroforme en 2011, d'après Vignes *et al.* (2014).

Sachant que 184 063 tonnes de chloroforme sont produites en Europe en 2011 et que l'Europe de l'Ouest représente un dixième de la consommation mondiale, une estimation grossière de la production mondiale peut ainsi être proposée à près de 2 000 000 tonnes par an.

La Chine consomme plus de la moitié du chloroforme mondial, avec une consommation de 60 %, tandis que les États-Unis et l'Europe de l'Ouest (UE, Norvège, Suisse et Turquie) représentent chacun 10 % de la consommation mondiale.

CHLOROFORME

2.1.2 Procédés de production du chloroforme

Le chloroforme peut-être produit par chloration directe du méthane. On obtient alors un mélange des 4 chlorométhanés⁸ et de chlorure d'hydrogène. Ces différents composés sont ensuite séparés. Ce procédé est utilisé par le groupe Solvay dans son usine de Tavaux en 2014. Le chloroforme peut également être produit à partir du méthanol. KemOne utilise ce procédé et synthétise l'ensemble des chlorométhanés dans son usine de Lavéra. Sa capacité de production des chlorométhanés est de 130 000 tonnes/an (Vignes *et al.*, 2014).

2.2 Utilisations

2.2.1 Variétés d'utilisation

D'après Vignes *et al.* (2014), le chloroforme est utilisé :

- dans la fabrication du HCFC-22 (ou chlorodifluorométhane CHClF_2 , CAS 75-45-6) employé en réfrigération et dans la synthèse du tétrafluoroéthylène ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, CAS 116-14-3) qui est utilisé comme monomère⁹ dans les polymères fluorés comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène) ;
- comme solvant dans la préparation de médicaments, pesticides et arômes ;
- comme solvant d'extraction de la quinine, de la nicotine et du caprolactame.

L'utilisation principale concerne la fabrication du chlorodifluorométhane (HCFC-22). Selon l'OMS (2004), cette utilisation représenterait entre 90 et 95 % de la consommation de chloroforme. Mais cette proportion est amenée à chuter fortement dans les cinq ans à venir en raison de restrictions sur le HCFC 22 (cf 2.2.3). Le principal enjeu semble désormais être l'utilisation pour le PTFE.

2.2.2 Tétrafluoroéthylène

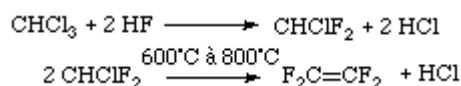
Le tétrafluoroéthylène sert de monomère pour les polymères fluorés et en particulier le polytétrafluoroéthylène (PTFE) commercialement appelé Teflon®.

Il est produit à partir du chloroforme selon l'Équation 1 ci-après. Cette synthèse a lieu en deux temps, avec la formation de chlorodifluorométhane ou HCFC-22 (CHClF_2) comme intermédiaire réactionnel.

⁸ chlorométhane, dichlorométhane (une fiche technico-économique est disponible sur cette substance sur le site <http://www.ineris.fr/substances/fr/>), trichlorométhane et tetrachlorométhane.

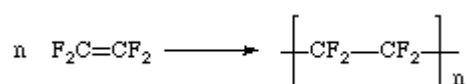
⁹ Un monomère est une substance à la base d'un polymère (assemblage d'un ou plusieurs monomères).

CHLOROFORME



Équation 1. Réaction de formation du tétrafluoroéthylène à partir du chloroforme, d'après Vignes *et al.* (2012).

Le tétrafluoroéthylène est ensuite polymérisé en PTFE (polytétrafluoroéthylène), selon l'Équation 2 ci-après.



Équation 2. Polymérisation du tétrafluoroéthylène en PTFE, d'après Vignes *et al.* (2012).

Le PTFE est un polymère fluoré qui possède de nombreux usages (Vignes *et al.*, 2012) :

- Mécanique, automobile, aviation : il sert à fabriquer des mécanismes qui n'ont pas besoin d'être lubrifiés ainsi que des joints. Il intervient notamment dans l'isolement des accessoires de direction assistée, dans les transmissions automatiques et les absorbeurs de chocs, dans les câbles de commande de freins. Il sert à la fabrication de joints résistants au kérosène, et aux lubrifiants, de tuyauteries de pression et de parties du moteur. A titre d'exemple, précisons qu'une automobile européenne moyenne contient environ 100 g de PTFE.
- Industrie, construction, électricité : on le trouve dans le revêtement intérieur des tuyauteries, dans des pompes destinées aux industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires, dans le revêtement des fibres de verre tissées dans les isolants pour les câbles et les fils.
- Protection de l'environnement : on le retrouve dans les procédés de traitement des gaz (désulfuration des gaz issus des centrales thermiques, filtres à poussières dans les procédés industriels...).
- Médecine : on le trouve dans les implants (ligaments artificiels, cœurs artificiels et soins des brûlures) ainsi que dans divers ustensiles (cathéters, tubes capillaires, seringues hypodermiques).
- Le sport et les loisirs : il sert dans les membranes textiles destinées à l'habillement et comme composant dans les fixations de ski. Le tissu Gore-Tex® est obtenu par collage d'un textile sur une membrane en Teflon® expansé et présente une protection contre les intempéries tout en laissant échapper la vapeur d'eau émise par le corps. A titre d'exemple, on trouve environ 20 g de PTFE dans un anorak de ce type.

CHLOROFORME

- Utilisations domestiques : on en trouve dans les revêtements anti-adhérents pour poêles à frire et autres ustensiles (environ 4 g de PTFE pour une poêle), pour fer à repasser, ...

Il existe d'autres polymères fluorés à base de chloroforme : le FEP (éthylène-propylène fluoré), le PFA (perfluoroalkoxy), le PVDF (polyfluorovinylidène), ETFE (copolymère modifié d'éthylène et de tétrafluoroéthylène) et l'ECTFE (éthylène/chlorotri-fluoroéthylène). En 2010, la production de polymères fluorés s'élevait à 71 487 tonnes dans l'UE, dont 11 734 tonnes en France. La production mondiale de polymères fluorés est d'environ 230 000 tonnes/an, le PTFE est le premier d'entre eux et représentait 60 % de la production en 2008 (Vignes *et al.*, 2012).

A l'échelle mondiale, les principaux producteurs de polymères fluorés sont Du Pont de Nemours (Etats Unis), Solvay (Belgique), Daikin (Japon). En France, Arkema et Solvay produisent du polyfluorovinylidène (Vignes *et al.*, 2012).

Le marché des fluoropolymères et donc du PTFE est orienté à la hausse pour les prochaines années¹⁰.

2.2.3 HCFC-22

En 2007, il a été produit 165 478 tonnes de HCFC-22 dans le monde, hors Chine et Inde, (Schwarz *et al.*, 2011). En 2014, il a été produit ou importé en UE entre 10 000 et 100 000 tonnes/an de HCFC-22, d'après l'ECHA¹¹.

Le chloroforme est utilisé principalement pour la fabrication du chlorodifluorométhane (HCFC-22) destiné à la réfrigération ou à la production de polymères fluorés. Selon l'OMS (2004), ces utilisations représenteraient d'ailleurs entre 90 et 95 % de la consommation de chloroforme, mais cette proportion est amenée à chuter fortement en raison de restrictions sur le HCFC 22.

En effet, la production de HCFC-22 est autorisée jusqu'au 31 décembre 2019 et il est autorisé dans les équipements de réfrigérations et de climatisation jusqu'au 31 décembre 2014. En revanche, les utilisations des HCFC et en particulier du HCFC-22 (chlorodifluorométhane) dans les laboratoires, comme intermédiaire de synthèse et comme agent de fabrication sont autorisées. Ainsi, le chlorodifluorométhane pourra toujours être produit et utilisé comme intermédiaire réactionnel dans la synthèse de polymères fluorés.

¹⁰ <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/fluor-polymer-market-497.html>

¹¹ European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/> (consulté en mai 2014).

CHLOROFORME

2.2.4 Autres utilisations

D'autres utilisations du chloroforme comme notamment les réactifs de laboratoire et les solvants pour l'extraction de produits pharmaceutiques ne représentent qu'une faible fraction de la production (INERIS, 2011).

L'usage du chloroforme comme anesthésiant a été largement répandu dans le passé, mais il est aujourd'hui interdit (INERIS, 2011).

CHLOROFORME

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Emissions anthropiques totales

3.1.1 A l'échelle mondiale

Le Tableau 4 donne les estimations des émissions globales de chloroforme dans l'environnement.

Tableau 4. Estimations des émissions mondiales annuelles de chloroforme dans l'environnement, d'après McCulloch (2003).

Source	Emission (kt/an)	Incertitude (kt/an)
Sources naturelles		
Mer et océan	360	90
Sol	220	100
Contribution géologique	12	3
Fermentation anaérobie	3	1
Sources anthropiques		
Papeteries	34	8
Traitement de l'eau potable	12	7
Traitement de l'eau de refroidissement	9	6
Autres sources industrielles	11	2
Total	660	220

Précisons, qu'à cette échelle mondiale, il n'a pas été possible, lors de la rédaction de cette fiche, d'identifier des données plus récentes que celles présentées dans le tableau ci-dessus : les conclusions qui peuvent en être tirées doivent ainsi être replacées dans le contexte de l'époque.

Néanmoins, selon cette source bibliographique, les principales émissions sont dues à des sources naturelles : à l'échelle mondiale, les sources anthropiques ne représentent que 10 % des émissions totales.

CHLOROFORME

3.1.2 A l'échelle européenne

L'évolution des émissions de chloroforme déclarées dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels, entre 2009 et 2012, est présentée dans le Tableau 6 ci-après. Les données affichées sont issues du registre français des émissions polluantes IREP¹². A titre de comparaison, ce tableau comprend également les valeurs de la base de données E-PRTR¹³ pour les émissions de l'UE 27.

Rappelons que le registre français des émissions polluantes IREP différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice.

De plus, pour l'IREP comme pour l'E-PRTR, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil définit substance par substance) ; ces seuils sont détaillés dans le Tableau 5 ci-après. Les informations issues de ces deux bases de données ne peuvent donc pas être considérées de même nature ni comme exhaustives.

Tableau 5. Seuils de déclarations pour les industriels aux bases de données IREP et E-PRTR.

Seuils	Air (kg/an)	Eau (kg/an)	Eau (g/j)	Sol (kg/an)
IREP (Arrêté du 31/01/2008)	500	10	20	-
E-PRTR (Règlement 2006/166)	500	10	-	-

Tableau 6. Emissions de chloroforme dans l'environnement, d'après IREP et E-PRTR.

Base de données	IREP				E-PRTR	
	France				France	UE 27
Emissions de chloroforme	2009	2010	2011	2012	2012	2012
Air (kg/an)	164 776	113 735	84 020	85 247	83 400	162 000
Eau total (kg/an)	2 794	2 253	1 475	2 088	864	10 900
dont eau direct (kg/an)	821	985	1 289	1 011	-	-
dont eau indirect (kg/an)	1 973	1 268	186	1 077	-	-

¹² Registre Français des Emissions Polluantes : <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php> (consulté en mai 2014).

¹³ European Pollutant Release and Transfer Register : <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (consulté en mai 2014).

CHLOROFORME

La France semble représenter une grande part des émissions de chloroforme mais il apparaît que peu de pays ont déclaré des émissions de chloroforme.

En France, entre 2009 et 2012, les rejets totaux de chloroforme dans l'environnement sont passés de 167 570 kg/an à 87 335 kg/an, soit une diminution de 48 % en 3 ans.

En ce qui concerne les sources anthropiques, le chloroforme peut être relâché dans l'environnement par des processus directs (production, stockage, transfert ou utilisation) ou en raison de sa formation indirecte via d'autres substances, dans les procédés comme le blanchiment du papier avec le chlore et la chloration de l'eau dans des circuits de refroidissement industriel (centrales thermiques notamment). Il est donc cohérent que les quantités rejetées soient plus importantes que les quantités produites indiquées au paragraphe 2.1.1.

Les papeteries et les usines de pâte à papier, les stations d'épuration des eaux usées municipales, les usines de chimie et les incinérateurs de déchets représentent les principales sources anthropiques de chloroforme (OMS, 2004).

3.2 Emissions atmosphériques

Au niveau français, en 2011, d'après l'E-PRTR, les principaux secteurs émettant du chloroforme vers l'atmosphère sont la production industrielle de produits chimiques organiques de base, la production industrielle de produits chimiques inorganiques de base, et la production industrielle de produits pharmaceutiques de base.

La Figure 2, ci-après, donne la répartition des émissions atmosphériques de chloroforme par secteur.

CHLOROFORME

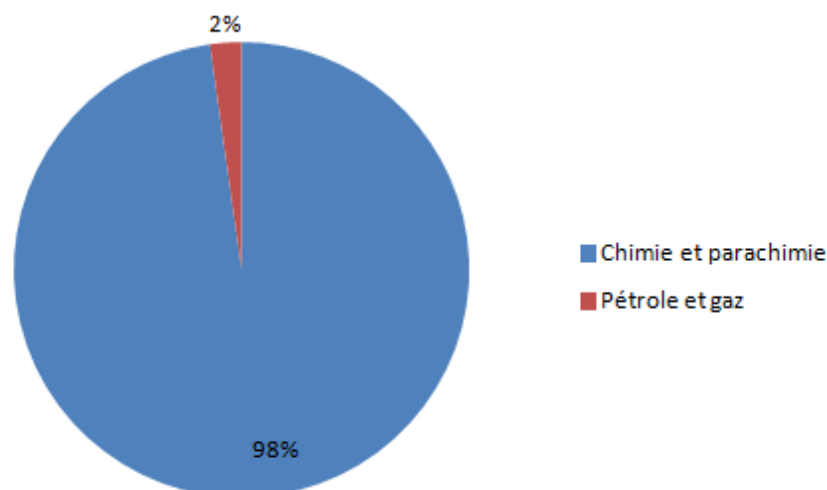


Figure 2. Répartition des émissions atmosphériques de chloroforme par secteur d'activité en France en 2012, d'après l'IREP.

D'après l'E-PRTR, dans l'UE (pour les pays ayant fournis des chiffres), en 2011, la France est le principal émetteur de chloroforme vers l'atmosphère avec 82 tonnes émises, suivie par le Royaume-Uni, le Portugal et l'Estonie avec respectivement 21, 20 et 16 tonnes.

3.3 Emissions vers les eaux

3.3.1 Données RSDE

La Figure 3 ci-après montre les principaux secteurs contributeurs aux flux de chloroforme, d'après les données RSDE¹⁴ du 8 août 2014, de la campagne de mesure 2009-2013.

¹⁴ Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux.

CHLOROFORME

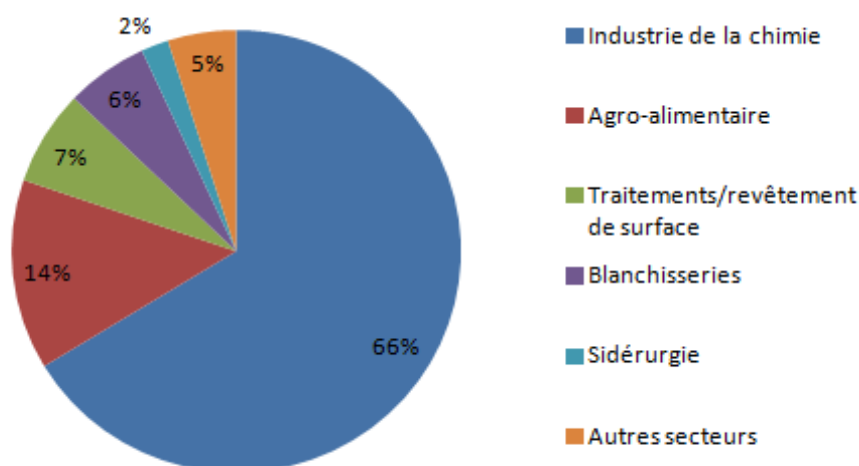


Figure 3. Secteurs contributeurs aux flux de chloroforme vers les eaux, données RSDE 2 (2009-2013).

Le principal secteur d'activité mis en évidence par la Figure 3 est l'industrie de la chimie qui représente près de deux tiers des flux.

3.3.2 Données IREP

D'après IREP, au niveau français, en 2012, les principaux secteurs émettant du chloroforme vers les eaux sont la chimie et parachimie pour les émissions directes et la chimie et parachimie et les déchets et traitements pour les émissions indirectes.

Les Figure 4 et Figure 5 ci-après donnent, pour le chloroforme, la répartition des émissions des sites industriels classés pour la protection de l'environnement vers les eaux (respectivement émissions directes et émissions indirectes) par secteur industriel.

CHLOROFORME

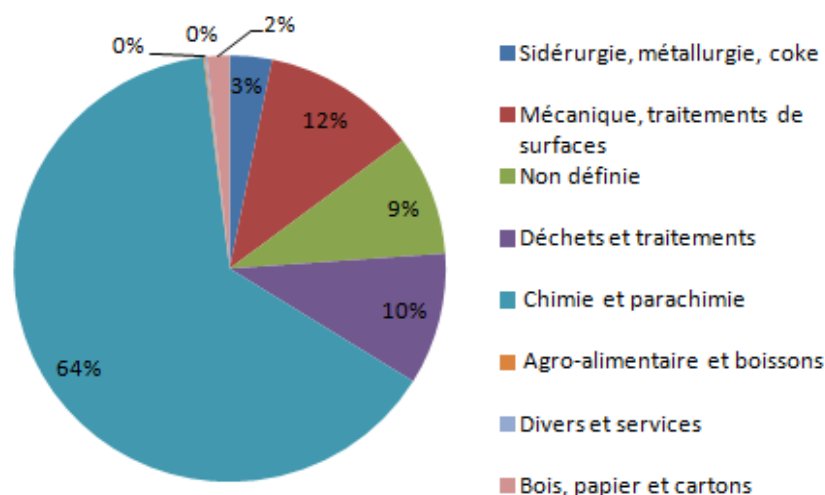


Figure 4. Répartition des émissions directes vers les eaux de chloroforme par secteur d'activité en France en 2012, d'après IREP.

Ces résultats issus d'IREP, notamment la prépondérance du secteur de la chimie et de la parachimie dans les émissions directes, sont cohérents avec les données RSDE 2.

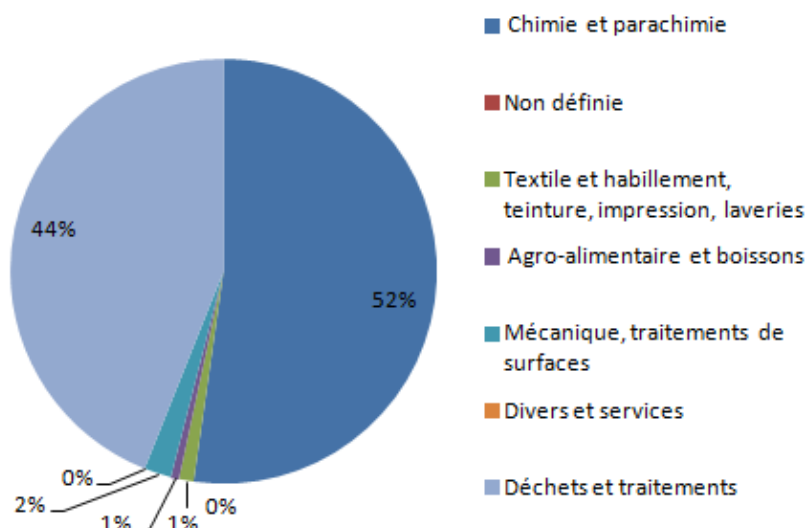


Figure 5. Répartition des émissions indirectes vers les eaux de chloroforme par secteur d'activité en France en 2012, d'après IREP.

CHLOROFORME

Rappelons que ces résultats ne présument pas de l'origine de la présence de chloroforme dans les rejets (formation in-situ ou bien substance rejetée suite à une utilisation de cette dernière) mais uniquement du secteur industriel émetteur de la substance.

3.3.3 Données E-PRTR

D'après l'E-PRTR, dans l'UE (pour les pays ayant fournis des chiffres), en 2011, les principaux émetteurs de chloroforme vers les eaux sont l'Italie, le Portugal, les Pays-Bas et la France, avec respectivement 3,7 ; 3,4 ; 2,4 et 1,2 tonnes.

3.3.4 Bilan des émissions vers les eaux

En France, selon IREP comme E-PRTR, les principales émissions de chloroforme anthropiques vers les eaux proviennent du secteur de la chimie. Dans la mesure où une baisse de la consommation de ce secteur est attendue en Europe et dans le monde (restrictions programmées pour le HCFC 22), une baisse future de ces émissions est possible en France dans les années à venir.

3.4 Emissions vers les sols

Ni l'IREP, ni l'E-PRTR ne recensent d'émissions de chloroforme vers les sols.

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié d'autres données quant à ces émissions.

3.5 Pollutions historiques et accidentelles

3.5.1 Base ARIA

La base de données ARIA¹⁵ (Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents) recense les incidents ou accidents qui ont, ou auraient pu, porter atteinte à la santé ou à la sécurité publique, l'agriculture, la nature et l'environnement. En France, dix accidents impliquant le chloroforme (ou trichlorométhane) ont été recensés depuis 1992.

Parmi ces dix accidents, quatre concernaient la fabrication de produits chimiques organiques de base, trois des transports ferroviaires de fret, un la recherche-développement, un à la

¹⁵ <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté en mai 2014).

CHLOROFORME

fabrication de chaussures et un à la fabrication d'autres produits chimiques. Ces accidents ont été classés sur l'échelle européenne des accidents¹⁶:

- 3 ont présenté un indice « matières dangereuses relâchées » de 1¹⁷ ;
- 1 ont présenté un indice « matières dangereuses relâchées » de 3 ;
- 2 ont présenté un indice « conséquences humaines et sociales » de 1 ;
- 1 ont présenté un indice « conséquences environnementales » de 1 ;
- 5 ont été considérés sans conséquences.

Du fait de la grande volatilité du chloroforme, ces accidents ont principalement entraîné des émissions vers l'atmosphère.

La base de données ARIA recense un accident impliquant le HCFC-22, qui a été considéré sans conséquence.

La base de données ARIA ne recense ni incident ni accident impliquant des polymères fluorés.

3.5.2 E-PRTR

L'E-PRTR recense au niveau européen les émissions de chloroforme accidentelles. En 2012, sept rejets accidentels ont été répertoriés :

- 1 rejet vers l'atmosphère de 3,67 t en Belgique dans le secteur de l'industrie chimique ;
- 1 rejet vers les eaux de 2,49 kg en France dans le secteur de l'industrie chimique ;
- 5 rejets vers les eaux de 4,56 kg en Espagne dans le secteur de la gestion des déchets et des eaux usées.

3.5.3 Pollution du bassin de la Meuse

Selon l'INERIS (2012), à plusieurs reprises en 2011 des valeurs élevées de chloroforme ont été détectées dans la Meuse à hauteur de Chooz, alors que cette substance était jusque là indétectable ou à des teneurs très faibles. A ce jour, la raison de cette présence n'a pas été clairement identifiée même si différentes explications ont été proposées, parmi elles :

¹⁶ <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/outils-dinformation/echelle-europeenne-des-accidents-industriels/> (consulté en mai 2014).

¹⁷ L'échelle européenne des accidents est croissante et va de 1 (gravité faible) à 6 (gravité très forte).

CHLOROFORME

- La responsabilité d'un rejet industriel chronique (aucune source n'a pu être identifiée).
- La responsabilité de rejets accidentels (aucun accident industriel ou de transport de matières dangereuses, n'a été signalé).
- La remise en suspension de sédiments entraînant la libération de chloroforme.
- ...

CHLOROFORME

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 Comportement dans l'environnement

Le chloroforme est très volatil, il va donc se retrouver essentiellement dans l'atmosphère. L'OMS (2004), considère même que plus de 99 % du chloroforme émis est finalement concentré dans l'air.

4.1.1 Dans l'atmosphère

Dans l'air, le chloroforme réagit photochimiquement avec les radicaux libres et se dégrade. Sa dégradation conduit à la formation de phosgène, dichlorométhane, chlorure de formyle, monoxyde et dioxyde de carbone et chlorure d'hydrogène (OMS, 2004). Toutefois sa demi-vie est assez longue et varie entre 55 et 620 jours. D'après la Commission Européenne (2007), il est estimé que la demi-vie du chloroforme est de 105 jours. Le taux de destruction (par réactions photochimiques) du chloroforme a été estimé entre 250 000 et 570 000 tonnes par an pour l'hémisphère nord et entre 120 000 et 260 000 tonnes par an pour l'hémisphère sud (OMS, 2004).

Les dépôts humides de chloroforme sont considérés comme mineurs, d'autant plus que la majeure partie du chloroforme se revolatilise rapidement.

4.1.2 Dans le milieu aquatique

Dans l'eau, le principal phénomène observé est celui de volatilisation et il a été mesuré des demi-vies de 1,5 jour dans une rivière et de 9 à 10 jours dans un lac (OMS, 2004). En revanche, en milieu anaérobie, des demi-vies de 10 à 14 jours ont été mesurées (INERIS, 2011).

Le chloroforme peut atteindre les eaux souterraines par lixiviation (INERIS, 2011). Dans ce cas, la volatilisation n'est pas possible et la biodégradation est lente, en condition anaérobie, ou nulle, en condition aérobie, le chloroforme est persistant.

4.1.3 Dans le milieu terrestre

Dans les sols, le principal phénomène observé est la volatilisation, en raison de la grande volatilité du chloroforme et de sa faible adsorption. La dégradation chimique du chloroforme dans les sols n'est pas rapide, sauf dans des conditions anaérobies méthanogènes (OMS, 2004).

CHLOROFORME

4.2 Présence dans l'environnement

Le chloroforme est présent dans tous les milieux.

4.2.1 Dans l'atmosphère

Selon une étude citée par l'OMS (2004), des concentrations moyennes de l'ordre de $0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été mesurées dans l'air à différents points du globe éloignés d'activités humaines. Au dessus de l'océan atlantique, des concentrations allant de $0,05$ à $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont également été mesurées. Dans des régions habitées, on constate que les concentrations en chloroforme sont plus faibles dans les zones rurales, plus importantes dans les zones urbaines et les plus fortes aux abords de grands axes routiers. Les concentrations moyennes annuelles peuvent alors varier de $0,1$ à $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toutefois les plus fortes concentrations moyennes ont été mesurées dans des atmosphères intérieures, en particulier dans des atmosphères enfumées par le tabac où on a pu mesurer des concentrations de $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.2.2 Dans le milieu aquatique

Les concentrations de chloroforme dans les océans varient entre $0,002$ et $0,015 \mu\text{g}/\text{L}$. La concentration de référence dans des rivières non polluées par le chloroforme est de $0,5 \mu\text{g}/\text{L}$. Les concentrations en chloroforme peuvent ensuite fortement augmenter dans des rivières industrialisées. Des niveaux supérieurs à $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ont pu être mesurés (OMS, 2004).

Des mesures mensuelles effectuées dans le Rhin, à Karlsruhe, en 2011, montrent des concentrations en chloroforme comprises entre inférieure à $0,01$ et $0,03 \mu\text{g}/\text{L}$, des mesures similaires effectuées dans le Meuse, à Ham-sur-Meuse, en 2011, montrent des concentrations toujours inférieures à la limite de quantification de $0,5$ ou $1 \mu\text{g}/\text{L}$.

Le Tableau 7 montre les concentrations en chloroforme mesurées dans différents compartiments aquatiques.

CHLOROFORME

Tableau 7. Concentrations en chloroforme dans différents compartiments aquatiques, d'après l'Agence de l'eau Seine-Normandie (2008).

Compartiment considéré	Site	Année	Concentration (µg/L)
Eau douce	Orge à Sermaise	2001-2005	0,6 à 0,9
	Essone à Corbeille	2001-2005	0,5 à 4,9
	Yonne à Montereau	2001-2005	0,5 à 9,9
	Seine à Poses	2006	0,5
	Bassin du Rhône	2002	déteçté au moins une fois dans 7 % des stations
Eau estuarienne	Seine à La Bouille	2006	0,5
	Seine à Caudebec-en-Caux	2006	0,5
Eau marine	Atlantique NE	-	4 à 13.10 ⁻³

Les valeurs du Rhin sont environ 10 fois inférieures à celle de la Meuse et de l'Agence de l'eau Seine-Normandie.

4.2.3 Dans l'eau potable

Le chloroforme étant un sous produit du traitement de potabilisation de l'eau, on peut retrouver des traces de chloroforme dans de l'eau potable.

CHLOROFORME

5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES REJETS

5.1 Produits de substitution

5.1.1 Substitution du réfrigérant HCFC-22

Les HCFCs qui ont servi, dans les années 80, de substituts aux CFCs, présentent également une dangerosité pour la couche d'ozone. Le HCFC-22 qui a pourtant un pouvoir de destruction moins important doit être remplacé au 31 décembre 2014. Pour cela, les hydrofluorocarbones (HFC), qui ne contiennent pas de chlore et pour la synthèse desquels le chloroforme n'est pas utilisé, peuvent être considérés comme une option à long terme pour résoudre le problème des frigorigènes. Le HFC le plus souvent cité est le HFC-134a. Toutefois, dans certaines applications comme les pompes à chaleur géothermiques, l'utilisation directe d'un unique HFC est impossible, et les fabricants développent des mélanges de HFC qui imitent les caractéristiques du HCFC-22. On peut citer par exemple le R-410A qui est un mélange de HFC-32 et de HFC-125, ou encore le R404A qui est un mélange de HFC-134a, de HFC-143a et de HFC-125 (Giguère, 2009).

Yang et *al.* (2013) ont mené une étude comparant différents substituts possibles au HCFC-22. Il apparaît que chacun des substituts possède des avantages et des inconvénients, qui sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Comparaison des performances de substituts aux HCFC-22, d'après Yang et Wu (2013).

	HFC-32	R410A	mélange de HFO ¹⁸	R744 ¹⁹	HC-290 ²⁰
Performance climatique du cycle de vie	★★★★	★★	★★★★	★★★★★	★★★★★
Efficacité	★★★★★	★★★★★	★★★★	★★★	★★★
Sécurité	★★★★	★★★★★	★★★★	★★★★	★
Coût du réfrigérant	★★★★	★★★★	★	★★★★★	★★★★★
Complexité du système	★★★★	★★★★★	★★	★★	★★★
Familiarité du concept	★★★★★	★★★★★	★	★★★★	★★★★★
Production des composants majeurs	★★★★	★★★★★	★★★★★	★★★	★★★★

¹⁸ Alcènes contenant des fluors

¹⁹ R744 : dioxyde de carbone

²⁰ HC-290 : propane

CHLOROFORME

Il existe des alternatives au HCFC-22, notamment parmi les HFC, qui sont utilisés en remplacement des HCFC et des CFC et dont certaines présentent des caractéristiques d'emploi proches de celles des substances à substituer.

D'ailleurs, depuis la limitation des CFC et leur remplacement par les HFC, les émissions atmosphériques de HFC ont considérablement augmenté. Ainsi, selon le CITEPA²¹, les émissions de HFC ont augmenté de 312 % entre 1990 et 2011, essentiellement à cause des émissions dues aux secteurs résidentiels et tertiaires et aux transports.

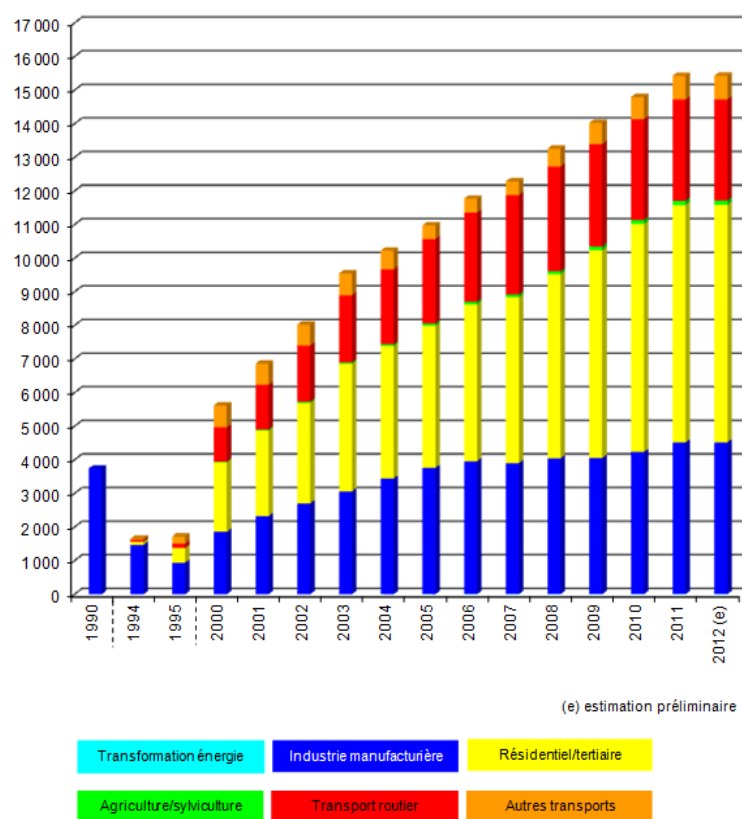


Figure 6. Estimations des émissions atmosphériques de HFC en équivalent kt CO₂, d'après le CITEPA.

²¹ Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique : http://www.citepa.org/emissions/nationale/Ges/ges_hfc.htm (consulté en mai 2014).

CHLOROFORME

La Figure 6 montre bien l'augmentation de l'utilisation des HFC dans les équipements de réfrigérations que ce soit pour le résidentiel, le tertiaire ou les transports.

On voit ainsi que la substitution du HCFC-22 par des HFC, même si elle règle en partie le problème des émissions de chloroforme, n'est pas satisfaisante sur le plan environnemental, puisqu'il s'agit en effet de gaz à effet de serre. Les mélanges de HFO ont un faible impact sur le changement climatique et peuvent donc se partager le marché avec les R410A. Néanmoins les principaux inconvénients des mélanges de HFO sont leur coût élevé et le peu de recul sur leur utilisation.

5.1.2 Substitution du PTFE

L'augmentation du marché des polymères fluorés et en particulier du PTFE pose aujourd'hui, pour les émissions de chloroforme, un problème plus important que l'utilisation du HCFC-22 comme fluide frigorigère. En outre, l'usage du Teflon®, pourrait également poser des problèmes sanitaires (INERIS, 2011).

Le site internet Subsport²² présente un exemple de substitution du PTFE dans les revêtements anti-adhésifs des articles de cuisine. Le produit de substitution est un polymère de silicone.

Le Tableau 9 présente des alternatives au PTFE, d'après le Site internet ERIKS²³.

²² <http://www.subsport.eu/> (consulté en août 2014).

²³ <http://solutions-in-plastics.info/fr/info-produits/plastiques-fluores/alternatives-au-ptfe/> (consulté en décembre 2014).

CHLOROFORME

Tableau 9. Alternatives au PTFE, d'après ERIKS.

Alternatives	Domaine d'utilisation	Exemples
PCTFE polychlorotrifluoroéthylène (appellation commerciale : KEL-F ou VOLTALEF)	Industrie, construction	applications cryogéniques - composants de réfrigérants, sièges et joints de vannes, joints compresseurs et pompes
	Domestique	films d'emballage pour produits alimentaires
	Pharmaceutique	films d'emballage pour produits pharmaceutiques
PFA perfluoroalkoxy	Industrie, construction	lining de tuyauteries et appareillages résistant chimiquement protection de câbles en aéronautique
FEP tétrafluoroéthylène- perfluoropropylène (appellation commerciale : Neoflon [®] , Hostafon [®] , Hyflon [®])	Industrie, construction	lining de tuyauteries et appareillages résistant chimiquement proctetion de câbles en aéronautique
E-CTFE éthylène-chlorotrifluoréthylène (appellation commerciale : Halar)	Industrie, construction	cuves et appareils

Ainsi, selon les informations disponibles, il semble exister des alternatives au PTFE, mais elles sont pour l'instant limitées à des applications bien ciblées en raison de leur prix.

5.2 Réduction des émissions de chloroforme

5.2.1 Elimination du chloroforme dans l'eau de consommation humaine

Le chloroforme fait partie de la famille des trihalométhanes (THM) qui sont formés par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surface (acides humique et fulvique principalement). Ils se forment en particulier lors des traitements au chlore (étape de désinfection) des eaux destinées à la consommation humaine. Eliminer le chloroforme de l'eau potable aura également pour effet de réduire sa présence dans les eaux usées urbaines.

Des solutions sont possibles pour limiter la présence de THM dans l'eau de consommation. Pour cela on peut soit éliminer les précurseurs de THM (acide humique et fulvique), soit

CHLOROFORME

éliminer directement les THM. Dans le premier cas, on peut employer les techniques suivantes (Mouchet, 2000) :

- Adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains ;
- Préoxydation ;
- Filtration membranaire.

Dans le second cas on peut utiliser la technique d'adsorption sur charbon actif en grains.

Des taux d'élimination de l'ordre de 99 % peuvent ainsi être obtenus en optimisant ces différentes techniques et en les adaptant au mieux aux procédés de décontamination des eaux.

5.2.2 Elimination du chloroforme dans les effluents industriels

Par sa volatilité, le chloroforme est en très grande majorité émis vers l'atmosphère comme tous les autres COV. On peut alors utiliser différentes techniques de traitements de ces composés volatils pour soit les éliminer, soit les récupérer²⁴.

En ce qui concerne le traitement des effluents aqueux, l'adsorption du chloroforme sur charbon actif est possible et semble être l'une des meilleures techniques de traitements pour les micro-polluants (Boeglin, 2002). De même, comme de nombreux composés organiques volatils, le chloroforme peut être traité par stripping en particulier si l'on souhaite récupérer ce produit en vue de son recyclage (IPPC, 2002).

Le BREF sur l'industrie papetière indique des méthodes de réduction de la formation de chloroforme, notamment le blanchiment ECF (sans chlore élémentaire). Ceci est confirmé par la COPACEL qui nous a indiqué qu'un changement d'agent de blanchiment a permis d'éliminer en grande majorité les émissions de chloroforme.

Le BREF sur le textile indique que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, à la place de l'hypochlorite de sodium, permet d'éviter la formation de chloroforme lors du blanchiment.

Le BREF sur les systèmes de refroidissement propose les options suivantes à l'utilisation du chlore ou de ses dérivés :

- L'acide hypobromeux peut représenter une solution alternative à l'hypochlorite. Il présente comme avantage de se dissocier à un pH plus élevé ce qui conduit à une plus grande efficacité biocide à des concentrations plus faibles que l'hypochlorite. Toutefois l'acide hypobromeux conduit à la formation de composés organiques bromés

²⁴ Voir par exemple : Techniques de l'ingénieur, 2005. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils.

CHLOROFORME

plus toxiques que leurs équivalents chlorés, bien que qu'ils se dissocient plus rapidement. L'option hypobromeuse peut présenter un léger avantage pour l'environnement par rapport à l'option hypochloreuse.

- Le bromure et l'hypochlorite de sodium, le chloramine et le peroxyde sont utilisés ensemble dans les systèmes à recirculation, ce qui peut permettre également de générer moins de substances dangereuses pour l'environnement. Un inconvénient propre à ce traitement, c'est que pour les solutions à concentrations élevées en oxydant libre, du bromate carcinogène pourrait se former. Une autre source possible peut être l'ozonation des eaux naturelles par l'oxydation des ions bromure.
- Les biocides non oxydants les plus couramment utilisés sont : le 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide (DBNPA), l'aldéhyde glutarique, les composés quaternaires d'ammonium (QAC), les isothiazolones, les bisphénols halogénés et les thiocarbamates. L'application de biocides non oxydants au lieu de biocides oxydants est recommandée uniquement lorsque ces derniers ne sont pas en mesure de fournir une protection suffisante, par exemple dans les systèmes avec des charges organiques élevées, ou dans les systèmes de refroidissement humide à recirculation dans lesquels le contrôle quotidien n'est pas une pratique (IPPC 2001b).

D'après nos informations, il semblerait que l'optimisation de l'emploi de Javel, utilisé comme biocide (notamment dans les eaux de refroidissement) dans les sites industriels, permettrait de limiter la formation de chloroforme. Cette optimisation passe par des investissements permettant une efficacité maximale de la Javel et donc une réduction de la quantité de Javel utilisée. Les coûts estimés seraient de 1 000 €/kg de chloroforme abattu.

5.2.3 Elimination du chloroforme dans les effluents urbains

Le chloroforme est recherché dans le cadre du projet AMPERES²⁵. Il a été quantifié dans 30 à 70 % des eaux usées brutes de STEU étudiées. Les concentrations moyennes en chloroforme varient entre 1,4 et 2,9 µg/L. Le chloroforme a été quantifié dans moins de 30 % des eaux traitées secondaires à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/L et dans 30 à 70 % des eaux traitées tertiaires à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/L (Coquery, 2011) Il semble paradoxal que le chloroforme soit plus fréquemment quantifié dans les eaux traitées tertiaires, que dans les eaux traitées secondaire. Lors de la rédaction de cette fiche, il n'a pas été possible d'apporter des éléments explicatifs à ce constat : la petite taille de l'échantillon sur lequel est basée cette statistique comme un procédé générant du chloroforme pourraient tout aussi bien être incriminés.

²⁵ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

CHLOROFORME

Deux rendements sont disponibles :

- le rendement de la filière eau traduit la diminution de la concentration entre l'entrée et la sortie de la STEP : il est en moyenne de 83 % pour le chloroforme ;
- le rendement d'élimination global prend en compte le flux de micropolluants transférés vers la filière boues et le flux de micropolluants réintroduits dans la filière eau : il est supérieur à 70 % pour le chloroforme (Choubert, 2011).

Les traitements de l'eau présentent une bonne efficacité pour le chloroforme, mais il est probable qu'il y ait des transferts vers l'air en raison de la grande volatilité de la substance.

CHLOROFORME

5.3 Aspects économiques

5.3.1 Place de la substance dans l'économie française

Selon le syndicat des halogènes et dérivés, la production française de chloroforme s'élève à 90 kt/an et est réalisée par les groupes Solvay et Arkema. Selon les chiffres du commerce extérieur²⁶, les importations de chloroforme sont assez faibles et s'élèvent à 439 tonnes en 2013 pour une valeur totale de 589 k€.

En ce qui concerne le PTFE, la France en importe de grandes quantités essentiellement en provenance d'Europe. Ainsi, en 2013, les importations de PTFE étaient de 2 867 tonnes pour une valeur totale de 39 219 k€, d'après les chiffres du commerce extérieur²⁶.

5.3.2 Impact économique des mesures de réduction

En ce qui concerne les produits de substitution du HCFC-22, il semble que leur coût devienne compétitif par rapport à celui du HCHC-22, qui, en raison de la diminution de l'offre, aurait fortement augmenté ces dernières années²⁷.

²⁶ http://lekiosque.finances.gouv.fr/portail_default.asp (consulté en novembre 2014).

²⁷ <http://www.ac-heatingconnect.com/whats-the-difference-between-r-22-and-r-410a/>.

CHLOROFORME

6 CONCLUSIONS

Le chloroforme est un composé organique halogéné très volatil, dont les émissions dans l'environnement sont essentiellement dues à des sources naturelles. Il peut également être produit industriellement pour être ensuite transformé à plus de 90 % en chlorodifluorométhane. Cette molécule utilisée comme fluide frigorigène (HCFC-22) sert également à la synthèse de fluoropolymères comme le Teflon® (PTFE). Ainsi, même si le HCFC-22 sera définitivement interdit d'utilisation en 2020 dans le cadre de la protection de la couche d'ozone stratosphérique, la demande en chloroforme reste constante à cause de l'augmentation de la demande en fluoropolymères. En France, la production de chloroforme reste constante à 90 kt/an et est issue des usines du groupe Solvay à Tavaux et Arkema à Lavéra.

Par ailleurs, le chloroforme et les trihalométhanes se forment par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surfaces. Ainsi, les principales sources anthropiques de chloroforme ont pu être jusqu'à récemment les divers traitements de l'eau (potabilisation, circuits de refroidissements) ou de désinfection industrielle au chlore.

Ce phénomène est aujourd'hui mieux pris en compte dans les installations qui sont susceptibles de traiter l'eau par le chlore et de nouveaux procédés peuvent être mis en place (pré-traitement de l'eau, substitutions des procédés au chlore...).

De même, les procédés de traitement des COV permettent de réduire les émissions de chloroforme des usines produisant ou utilisant cette substance. L'ensemble de ces améliorations techniques pourrait permettre de réduire les rejets de chloroforme encore très importants. En 2012, ils représentaient en France 2 tonnes/an de rejets dans les milieux aquatiques. Le remplacement du PTFE (par ailleurs source de problèmes sanitaires et environnementaux) est également un moyen d'action significatif.

CHLOROFORME

7 REFERENCES

7.1 Sites Internet consultés

ARIA : Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents

<http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

BASOL

<http://basol.developpement-durable.gouv.fr/accueil.php>

CITEPA : Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique

http://www.citepa.org/emissions/nationale/Ges/ges_hfc.htm

Commerce extérieur : base de données statistiques sur les chiffres du commerce extérieur français :

http://lekiosque.finances.gouv.fr/APPCHIFFRE/Portail_default.asp

Commission Européenne :

http://www.europa.eu.int/comm/environment/ozone/statistical_factsheet.pdf

Environnement Canada :

<http://www.ec.gc.ca/ozone/FR/SandS/index.cfm?p=HFC>

EPA : Environmental protection agency

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/>

E-PRTR : European Pollutant Release and Transfer Register

<http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>

ESIS : European chemicals Substances Information System

<http://esis.jrc.ec.europa.eu/>

GLS : fiche memotec n°9 : La problématique des THM dans l'eau destinée à la consommation humaine.

<http://www.gls.fr/memotec9.htm>

INERIS Aida

http://www.ineris.fr/aida/recherche_xml

IREP : Registre français des émissions polluantes :

<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>

CHLOROFORME

Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/221/1101/consommation-hcfc-lunion-europenne.html>

OSPAR

http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000

Santé Canada

<http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/cosmet-person/hot-list-critique/hotlist-liste-fra.php>

UNEP : programme environnemental des nations unies

http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/vol4/french/176.htm

7.2 Bibliographie

AFSSET (2008). Risk Reduction Strategy, Environmental part. Chloroform.

Agence de l'eau Seine-Normandie (2008). Guide des substances toxiques. ISBN : 978-2-9523536-2-5

Boeglin, J-C. (2002). Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. Technique de l'ingénieur.

Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.

Commission Européenne (2000). Règlement n°2037/2000 du 29 juin 2000 du parlement européen et du conseil, relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

Commission Européenne (2007). Risk Assessment Report. Chloroform.

Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.

Euro Chlor (1997). Risk Assessment for the Marine Environment, OSPARCOM Region - North Sea, Chloroform, July 1997 Euro Chlor.

Eurochlor (2002). Chloroform in the environment ; Occurrence, sources, sinks and effects.

Giguère, D. (2009). La réfrigération, les technologies en développement. A partir de http://www.rncan.gc.ca/sites/www.rncan.gc.ca/files/canmetenergy/files/pubs/2009-034_f.pdf.

CHLOROFORME

INERIS (2011). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chloroforme.

INERIS (2012). Rapport d'Etude : Assistance scientifique et technique à la gestion d'un cas de pollution au chloroforme sur le bassin de la Meuse. DRC-12-124957-06916A.

INRS (2012). Valeurs limite d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France.

IPCC (2001). Third Assessment Report - Climate Change 2001. A partir de http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/vol4/french/176.htm.

IPPC (2001a). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry

IPPC (2001b). Reference Document on Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems.

IPPC (2002). Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector

McCulloch, A. (2003). Chloroform in the environment : occurrence, sources, sinks and effects. Chemosphere, 50 :1291-1308.

Miller, M., Batchelor, T. (2012) Information paper in feedstock uses of ozone-depleting substances

Mouchet, P. (2000). Traitement des eaux avant utilisation, substances dissoutes. Techniques de l'ingénieur, 01/2000

OMS (2004). Concise international chemical assessment ; document 58.

Schwarz, W. et al. (2011). Preparatory study for a review of Regulation (EC) N° 842/2006 on certain fluorinated greenhouse gases, à partir de http://ec.europa.eu/clima/policies/f-gas/docs/2011_study_en.pdf.

VIGNES, J.L., André, G., Kapala, F. et al (2014). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Solvants chlorés, Société française de chimie, 9^{ème} édition, 2013-2014.

VIGNES, J.L., André, G., Kapala, F. et al (2012). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Polytétrafluoroéthylène et résines fluorocarbonées, Société française de chimie, 8^{ème} édition, 2005-2013.

YANG, Z., Wu, X. (2013). Retrofits and options for the alternatives to HCFC-22.