

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dernière mise à jour : 30/01/2017

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT(S) AYANT PARTICIPÉ(S) A LA RÉDACTION

C.LENOBLE : CLEMENT.LENOBLE@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2016. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
DRC-16-158744-11472A, (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

RESUME

Octylphénols

Nom	C.A.S.	Usages principaux	Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE)	Substance soumise à autorisation dans REACH	Substance soumise à restriction dans REACH	REACH - Substance extrêmement préoccupante (SVHC)
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol	140-66-9	<u>Usages principaux</u> : Fabrication de résines phénoliques <u>Autres usages</u> : Fabrication de dérivés éthoxylés d'ocylphénol.	✓			✓

Volume de production - France		Volume de production - UE		Volume de production - Monde		Volume de consommation - France		Part de la consommation dédiée à l'usage principal - France
8000	t/an (2006)	23 000	t/an (2006)	Inconnu	NA	Inconnu	NA	Fabrication de résine phénolique : 98% (d'après part de la consommation dans l'UE – 2005)

Présence dans l'environnement - France	
Eaux de surface	NQE ¹ : 0,1 µg/l. En France, la valeur maximale reportée dans le cadre de la surveillance des eaux de surface entre 2002 et 2011 est de 0,1528 µg/l. En 2014, sur 2544 analyses de 4tOP dans les eaux en France, sont rapportées des valeurs comprises entre 0,013 et 1,6 µg/l et entre 0,04 et 40 µg/kg dans les sédiments (particules <2mm)..
Eaux souterraines	La concentration maximale reportée sur un réseau de 164 points de prélèvements en France entre 2002 et 2011 dans les eaux souterraines est de 0,71 µg/l.
Air	Inconnue
Sols	Inconnue

¹ Selon la Directive 2000/60/EC, dites Directive cadre sur l'eau.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dérivés éthoxylés de l'octylphénol

Nom	C.A.S.	Usages principaux	Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE)	Substance soumise à autorisation dans REACH	Substance soumise à restriction dans REACH	Substance extrêmement préoccupante (SVHC)
Plusieurs substances	Plusieurs substances	<u>Usages principaux</u> : Emulsifiants utilisés dans la fabrication de polymères <u>Autres usages</u> : intermédiaire dans la production de sulfates d'éthers octylphénols, émulsifiant et agent de dispersion dans la formulation de pesticide.				✓

Volume de production - France		Volume de production - UE		Volume de production - Monde		Volume de consommation - France		Part de la consommation dédiée à l'usage principal - France
Inconnu	NA	400	t/an (2005)	Inconnu	NA	Inconnu	NA	Emulsifiant dans la fabrication de polymères : 50% (d'après part de la consommation dans l'UE – 2014)

Présence dans l'environnement - France	
Eaux de surface	Des analyses ont été réalisées dans le bassin versant de l'Adour-Garonne. Les concentrations médianes de l'OP1OE et de l'OP2OE étaient respectivement de 0,049 µg/l et 0,035 µg/l (LQ=0,01 µg/l).
Eaux souterraines	Inconnue
Air	Inconnue
Sols	Inconnue

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'octylphénol (4tOP) est un perturbateur endocrinien. Il figure dans la liste des « substances extrêmement préoccupantes » (SVHC) de la réglementation REACH et dans la liste des substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau. Les dérivés éthoxylés de l'octylphénol (OPEs) ne sont pas des perturbateurs endocriniens. Cependant, ils se décomposent dans l'environnement en 4tOP. Ils figurent pour cette raison dans la liste des « substances extrêmement préoccupantes » (SVHC) de la réglementation REACH.

Le marché du 4tOP dans l'Union Européenne (UE) représente 10 000 à 100 000t /an. Cette molécule est utilisée principalement pour fabriquer des résines phénoliques et des OPEs. Les résines phénoliques trouvent des applications par exemple dans la fabrication de pneumatiques, de vernis d'isolation électrique et d'encre d'impression.

Le marché des OPEs représente dans l'UE 1000 à 10 000 t/an. Les OPEs sont utilisés notamment en tant qu'émulsifiant dans la fabrication de polymères, en tant qu'intermédiaire dans la production de sulfates d'éthers octylphénol et en tant qu'émulsifiant et agent de dispersion dans la formulation de pesticides.

Les principales émissions de 4tOP dans l'environnement sont relevées dans les eaux et les sols. Elles proviennent d'émissions industrielles, d'émissions en provenance des stations de traitement des eaux usées et d'émissions diffuses provenant d'articles contenant du 4tOP. Des émissions de 4tOP sont également en lien avec des émissions de nonylphénols, le 4tOP étant une impureté de cette substance.

La présence de 4tOP dans les eaux est particulièrement suivie en France et en Europe.

Molécule non volatile, lipophile et faiblement dégradable, l'octylphénol est très difficile à traiter par des procédés de traitements classiques des effluents, et est entièrement rejeté dans l'environnement soit directement vers le milieu aquatique, soit dans les boues de station d'épuration. Les seules possibilités de réduction des émissions d'octylphénol résident donc dans la substitution de ce produit. Des possibilités de substitution des OPEs sont bien identifiées, le plus courant par des alcools gras éthoxylés. Mais d'autres options ont été développées telles que les copolymères EO/PO, les alkyl-polyglucosides et certains acides gras. En revanche, la substitution des résines phénoliques à base de 4tOP est difficile, en particulier pour son usage dans la fabrication de pneumatiques.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

ABSTRACT

Octylphenol (4tOP) is an endocrine disruptor. It has been identified as a substance of very high concern (SVHC) in the REACH Regulation and as a priority substance in the Water Framework Directive. Octylphenol ethoxylated (OPEs) are not endocrine disruptors. However, they form 4tOP when released in the environment. This is the reason they have been identified as substances of very high concern (SVHC) in REACH.

The European Union 4tOP market represents 10 000 to 100 000t / year. This substance is used primarily to make phenolic resins and OPEs.

Phenolic resins are implied for example in the manufacture of tires, electrical insulation varnishes and printing inks.

The European Union OPE market represents 1000 to 10 000 t / year. OPEs are used in particular as emulsifiers in the manufacture of polymers, as intermediates in the production of octylphenol ether sulfates and as emulsifiers and dispersing agents in pesticides formulation.

The main emissions of 4tOP into the environment are released in waters. They found their origins in industrial emissions, emissions from wastewater treatment plants and leachates from articles containing 4tOP. Emissions of 4tOP are also related to emissions of nonylphenols, 4tOP being an impurity of this substance.

The presence of 4tOP in water is monitored in France and Europe.

Octylphenol is very difficult to treat by conventional effluent treatment processes and is entirely released into the environment either directly into the aquatic environment or into sewage sludge. The only way to reduce octylphenol emissions is therefore substitution of this product.

Some substitutes of OPE are well identified. The most common substitute is ethoxylated fatty alcohol. However, some other options have been developed such as EO/PO copolymers, alkyl polyglucosides and some specific fatty acids. On the other hand, the substitution of phenolic resins based on 4tOP is difficult, in particular for its use in the manufacture of tires.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	5
1 GENERALITES	8
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	8
1.2 REGLEMENTATIONS.....	9
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	11
1.4 AUTRES TEXTES	11
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE	12
1.6 SOURCES NATURELLES D'OCTYLPHENOL ET DE SES DERIVEES ETHOXYLES ..	14
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES D'OCTYLPHENOL ET DE SES DERIVEES ETHOXYLES	14
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	15
2.1 PRODUCTION ET VENTE	15
2.2 UTILISATIONS	16
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT	22
3.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	22
3.2 EMISSIONS VERS LES EAUX	22
3.3 EMISSIONS VERS LES SOLS.....	24
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	25
4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT.....	25
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	26
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	28
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS	28
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES	28
6 CONCLUSION.....	31
7 REFERENCES.....	32
7.1 ORGANISMES CONSULTES	32
7.2 SITES INTERNET CONSULTES	32
7.3 BIBLIOGRAPHIE.....	32

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

1.1.1 OCTYLPHENOLS

Le terme « octylphénol » désigne un grand nombre de composés isomères dont la formule générale est $C_8H_{17}.C_6H_4(OH)$. Le groupe octyle (C_8H_{17}) peut être ramifié de diverses manières ou constituer une chaîne droite et peut être situé dans la position 2-, 3- ou 4- sur l'anneau de benzène. Le mélange d'isomères (code SANDRE n°6600) est défini sous le terme générique d'octylphénols.

Le 4-tert-octylphénol (4tOP) (CAS n°140-66-99, code SANDRE n°1959) est l'isomère majoritaire dans les mélanges d'octylphénols. Il est celui qui est le plus commercialisé. Le n-octyl 4-phénol (CAS n°1806-26-4, code SANDRE n°1920) et le mélange d'isomères désigné par le CAS n°67554-50-1 sont également identifiés dans la réglementation sous le vocable « octylphénol », mais il s'agit de produits à usage académique non utilisés dans l'industrie (INERIS 2010).

Dans le présent document, le terme « octylphénol » désigne le 4-tert-octylphénol.

L'octylphénol est un solide blanc dans les conditions ambiantes. Il est très peu soluble dans l'eau (solubilité= 12,6 mg/L). L'octylphénol est une molécule de masse molaire élevée, caractérisée par une chaîne carbonée très ramifiée et une fonction alcool. Ces deux caractéristiques confèrent à cette molécule des propriétés lipophiles.

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques générales du 4-tert-octylphénol :

Tableau 1. Caractéristiques générales du 4-tert-octylphénol, d'après (INERIS 2010) et (ECHA 2016)

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques*
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol $C_{14}H_{22}O$ t-4-OP	140-66-9	205-246-2	Phénol, p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl) (6Cl, 8Cl) p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol 4-(2,4,4-Triméthylpentan-2-yl)phénol 4-tert-octylphenol Paraoctylphenol p-Octylphénol p-tert-octylphenol NSC 5427 NSC 7248I	Solide blanc Odeur phénolique

(*)dans les conditions ambiantes

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1.1.2 ETHOXYLATES D'OCTYLPHENOLS

Des dérivés éthoxylés (OPE, code SANDRE n°6233) sont produits à partir de l'octylphénol. Le tableau ci-dessous fournit des éléments d'identification pour quelques-uns de ces dérivés :

Tableau 2: Caractéristiques générales de quelques dérivés éthoxylés de l'octylphénol, d'après (ECHA 2012) et INERIS (2010)

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes
2-[4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phénoxy]éthanol	9002-93-1	618-344-0	Poly(oxy-1,2-ethanediyl), α -[4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phényl]- ω -hydroxy-
2-[4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénoxy]éthanol $C_{16}H_{26}O_2$	2315-67-5	621-345-9	OP1OE Ethanol, 2-[p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénoxy]-(6Cl, 7Cl, 8Cl) 2-(4-tert-Octylphénoxy)éthanol p-tert-Octylphényl(2-hydroxyéthyl)éther NSC 5259
2-[2-[4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénoxy]éthoxy] éthanol $C_{18}H_{30}O_3$	2315-61-9	621-341-7	OP2OE Ethanol, 2-[2-[p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénoxy]éthoxy]-(7Cl, 8Cl)
20-[4-(1,1,3,3-tetraméthyl)phénoxy]-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan-1-ol $C_{28}H_{50}O_8$	2497-59-8	219-682-8	-

1.2 REGLEMENTATIONS

Les paragraphes ci-après présentent les principaux textes encadrant la fabrication, les usages et les émissions des octylphénols et de ses dérivés éthoxylés. Cet inventaire n'est pas exhaustif.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Octylphénols

L'identification des effets sur les systèmes endocriniens du 4tOP a mené à une vigilance des autorités publiques sur sa présence dans l'environnement.

Si REACH² n'impose pas de régime d'autorisation ou de restriction pour l'emploi de cette substance, elle est identifiée comme « substance extrêmement préoccupante » (article 57 f - substance of very high concern (SVHC)). Elle a été de ce fait inscrite en 2011 dans la liste des substances candidates à autorisation, mais avec une priorité « très faible » (ECHA 2012c).

Le 4tOP a également été inscrit sur la liste des substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau³ et une norme de qualité environnementale⁴ a été définie pour sa concentration dans les eaux de surface intérieure (0,1 µg/l en valeur moyenne annuelle) et dans les autres eaux de surface (0,01 µg/l en valeur moyenne annuelle). Les dispositions de cette Directive ont été transposées en droit français notamment par deux arrêtés⁵ et une circulaire⁶.

En lien avec l'inscription de l'octylphénol dans la liste des substances prioritaires, sa présence est surveillée en France dans les eaux souterraines⁷.

² Réglementation (CE) n°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), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la Directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil et le règlement (CE) n°1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission.

³ Annexe X de la Directive n°2000/60/EC du parlement Européen et du Conseil du 23 Octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

⁴ 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

⁵ Arrêté du 07 décembre 2007 établissant la liste des substances prioritaires ainsi que la liste des substances définies à l'article R.213-48-13 du code de l'environnement relatif à la redevance pour pollution diffuse ; Arrêté du 25 janvier 2010 modifié relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement - Annexe 8 : état chimique.

⁶ Circulaire DCE 2006/16 du 13 juillet 2006 : document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau).

⁷ Directive 2006/118/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 Décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration transposé en France notamment par l'arrêté du 17 Juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dérivés éthoxylés de l'octylphénol

Les dérivés éthoxylés se décomposent dans l'environnement en octylphénols. Ils ont pour cette raison été identifiés⁸ en 2012 comme une « substance extrêmement préoccupante » (article 57 f - substance of very high concern (SVHC)) (ECHA 2012a). Ils ont également été inscrits dans la liste des substances candidates à autorisation avec une priorité « relativement haute » à « haute » (ECHA 2013).

1.2.2 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES ET LES STATIONS D'EPURATIONS URBAINES

Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises aux régimes d'autorisation ou d'enregistrement, ainsi que les stations d'épurations des eaux urbaines (STEU) doivent faire une déclaration au registre français des émissions polluantes lorsque des octylphénols ou leurs dérivés éthoxylés (OP10E et OP20E) sont rejetées dans l'eau dans des quantités supérieures à 1kg/an ou 10 g/j⁹.

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

En 2016 aucune valeur toxicologique de référence (VTR) ou dose journalière tolérable (DJT) n'ont été proposées pour ces substances (ANSES 2015).

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

L'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE) réalisée en France en application de la Directive cadre sur l'eau a identifié une liste de polluants qui ont fait l'objet d'une surveillance particulière dans les rejets des ICPE et les STEU.

⁸ Sous la dénomination 4-(1,1,3,3-tertamehylbutyl)phenol, ethoxylated covering well-defined substances and UVCB substances, polymers and homologues.

⁹ En application de l'arrêté du 26 Décembre 2012 modifiant l'arrêté du 31 Janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'octylphénol était suivi à ce titre dans les rejets des ICPE dans les eaux¹⁰.

L'octylphénol et deux de ses dérivés éthoxylés (OPEO1 et OPEO2) sont suivis dans ce cadre dans les rejets des STEU dans les eaux¹¹.

1.4.2 REGLEMENTATION EXTRA EUROPEENNE

En application des principes de la « convention de Rotterdam¹² », des notifications sont échangées entre les pays membres de l'Union Européenne et les autres pays du monde lors d'exportations ou d'importation d'octylphénol et de ses dérivés éthoxylés.

D'autre part, l'octylphénol est sur la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires de la convention « pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est » (OSPAR)¹³. Selon cette convention, la présence de ce produit dans les milieux marins doit être progressivement éliminée d'ici 2020.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

L'octylphénol a une classification et un étiquetage harmonisé au regard de la réglementation CLP¹⁴ (ATP01¹⁵) :

¹⁰ Circulaires des 4 Février et 5 Janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.

¹¹ 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 et note technique du 12/08/16 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction.

¹² Convention de Rotterdam sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international.


¹³ Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic

¹⁴ Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 Décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006.

¹⁵ RÈGLEMENT (CE) No 790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 3: Classification CLP harmonisée du 4tOP selon l'ECHA (<http://echa.europa.eu/> - consulté en Octobre 2015)

Classification		Etiquetage	
Hazard Class and Category code	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
Skin irrit. 2 Eye Dam. 1 Aquatic Acute 1. Aquatic Chronic 1.	H315 H318 H400 H410	GHS09 GHS 05 Dgr 	H315 H318 H410

Le Tableau 4 ci-après détaille les codes de danger associé au 4tOP.

Tableau 4. Mentions de danger du 4tOP.

Code de danger	
H315	Provoque une irritation cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxiques pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Le 4tOP est considéré comme perturbateur endocrinien (ECHA 2011a).

Les dérivés éthoxylés de l'octylphénol identifiés au paragraphe 1.1.2, n'ont pas de classification et d'étiquetage harmonisé.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1.6 SOURCES NATURELLES D'OCTYLPHENOL ET DE SES DERIVEES ETHOXYLES

L'octylphénol est un composant naturel du pétrole brut. Il est ainsi présent dans l'eau d'extraction des gisements pétroliers, mais dans des concentrations faibles. Il n'y a pas d'autres sources naturelles connues d'octylphénol (ou de ses dérivés éthoxylés) (UK Environmental Agency, 2005).

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES D'OCTYLPHENOL ET DE SES DERIVEES ETHOXYLES

L'octylphénol est présent comme impureté dans le nonylphénol commercial. Les proportions d'octylphénol présentes dans le nonylphénol sont en moyenne de l'ordre de 3 à 5% (OSPAR, 2003) et vont jusqu'à 10% (OSPAR, 2006).

En 1997, la production de nonylphénol, au sein de l'UE, était de 73 000t, ce qui représente, en moyenne, de 2200 à 3600 t d'octylphénol produits non-intentionnellement. Il s'agit d'une quantité non négligeable par rapport à la production intentionnelle de 23 000 t/an d'octylphénol (INERIS 2012).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

Octylphénol (4tOP)

En 2006, la production de 4tOP au sein de l'Union Européenne était estimée à 23 000 t/an environ. En 2016, selon les données d'enregistrement de la réglementation REACH, le marché du 4tOP dans l'UE produit des quantités comprises entre 10 000 et 100 000 t/an. Des importations d'octylphénol dans l'UE et en provenance de Suisse, en tant que produit chimique à part entière, ont également été déclarées¹⁶ sur la période 2006-2016. En 2016, les entreprises de l'UE identifiées comme producteurs ou fournisseurs de 4tOP sont B.I.G. (BE), Sumitomo Bakelite Europe SA (BE), BASF (GE et IT), SASOL (GE), Envigo Research limited 64 (UK), Sun Chemical B.V. (NL) et SI Group (FR).

En France, en 2006 (INERIS 2006), SI GROUP produisait près de 8000 tonnes de 4tOP. Deux usines étaient concernées par ces activités : les usines de Béthune et de Ribécourt. Il s'agissait des seules usines de production de 4tOP en France. En 2015 (ANSES 2015), SI GROUP produit dans son usine de Béthune du 4tOP à raison de plusieurs milliers de tonnes par an (l'usine de Ribécourt a fermé).

La production de pneumatiques, pour laquelle est utilisée la très large majorité de l'octylphénol, est en France de 370 000 tonnes en 2014 (site SNCP, consulté en 2014). Dans l'Union Européenne, elle représente en 2014 (site SNCP, consulté en 2014) 4,6 millions de tonnes.

Dérivés éthoxylés de l'octylphénol (OPEs)

En 2005, la production de l'Union Européenne en OPEs a été estimée à 400 t/an (UK Environmental Agency, 2005). Le marché des OPEs est estimé, à partir des données d'enregistrement, comme représentant en 2013 un volume compris entre 1000 et 10 000 t/an (ECHA 2013). Mais ce chiffre ne recouvre pas le volume de production et d'importation d'OPEs utilisé en tant « qu'intermédiaire isolé » qui n'est pas connu.

Selon le CEPAD le marché des OPEs en Europe a une tendance à la baisse depuis 2009 (à un rythme moyen de -4,4%/an) (ECHA 2013).

¹⁶ Selon le registre du règlement sur le consentement préalable (Règlement (UE) n°649/2012 du Parlement Européen et du Conseil du 4 Juillet 2012 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux (PIC)). Ce règlement, ainsi que la convention de Rotterdam associée, imposent aux Etats signataires de signaler aux autres Etats signataires, l'exportation de produits dangereux faisant l'objet de restrictions réglementaires.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.1.2 PROCÉDE DE PRODUCTION

La production de 4tOP implique une réaction d'alkylation (Friedel-Crafts) entre le phénol et le diisobutène (ANSES 2015).

La production d'OPE est réalisée à partir de la réaction de l'oxyde d'éthylène et de l'octylphénol. Un exemple de catalyseur utilisé pour cette réaction est l'hydroxyde de sodium (DOW 2015).

2.1.3 NOMS COMMERCIAUX DE L'OCTYLPHENOL ET DE SES DERIVES ETHOXYLES

KPA-1350, KPT-F1360, KPT-S1503 et Octylphenol PT sont quelques exemples de dénominations commerciales de l'octylphénol. La gamme Triton X® et en particulier le triton X-100® (DOW), les gammes Surfonic® OP, Empilan® OP et Teric® X (Huntsman) sont constituées de dérivés éthoxylés d'octylphénol.

2.2 UTILISATIONS

Les paragraphes suivant présentent les utilisations de :

- l'octylphénol (4tOP)
- les résines fabriquées à base d'octylphénol
- les dérivés éthoxylés de l'octylphénol (OPE).

2.2.1 OCTYLPHENOL

La principale utilisation de l'octylphénol au sein de l'UE est liée à la production de résine phénol-formaldéhyde. La part de production dédiée à cet usage était de 98% en 2005 (UK Environmental Agency, 2005). Le reste de l'octylphénol produit est principalement dédié à la production de dérivés éthoxylés d'octylphénol (UK Environmental Agency, 2005). En 2011, SASOL indiquait que les usages de 4tOP avaient considérablement baissé entre 2001 et 2011. Seuls les usages liés aux résines phénoliques se maintenaient (COHIBA 2011).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

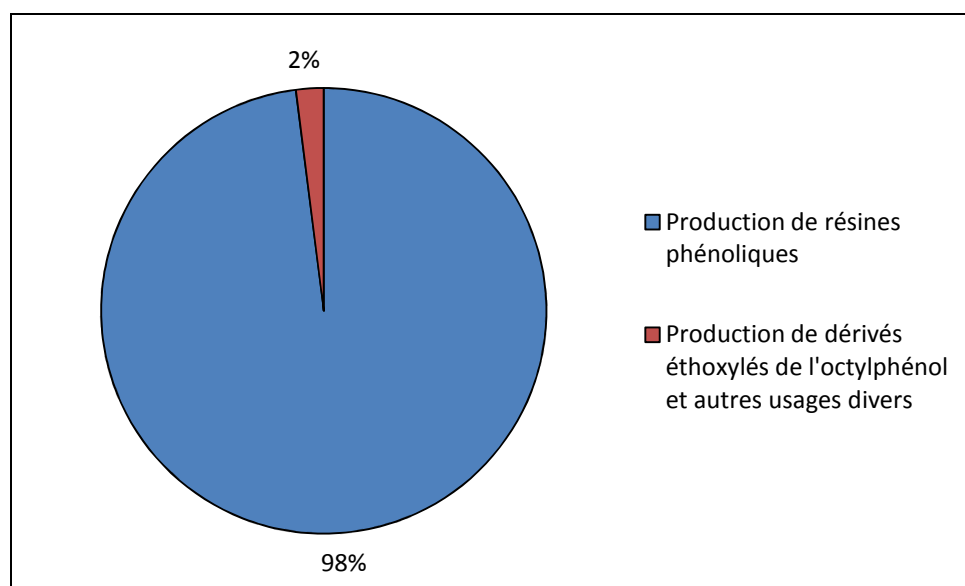


Figure 1: Estimation de la répartition des usages de 4tOP au sein de l'Union Européenne d'après UK EA (UK EA, 2005).

Une extraction de la base nationale des produits et compositions (BNPC) réalisée par l'ANSES indique qu'entre 2007 et 2009, 3 produits appartenant à la famille des protecteurs solaires (crèmes et laits) en vente en France contenaient entre 3 et 5,4% de 4tOP. Des présences de 4tOP sont signalées aux Etats-Unis et en Chine dans des produits cosmétiques tels que des dentifrices, des produits pour les cheveux, des produits maquillant, des produits pour la peau, des savons et des nettoyants corporels (ANSES 2014). Les données disponibles ne permettent cependant pas d'identifier à quel processus de production est lié cette présence.

2.2.2 RESINES PHENOLIQUES

Certaines résines phénoliques (ou « phénoplastes ») sont formées à partir de la réaction entre le 4tOP et le formaldéhyde (et souvent d'autres réactifs). Les résines comportant du 4tOP sont plus fréquemment rencontrées parmi les « novolaques » (UK Environmental Agency 2005). La fabrication de résine est le premier usage du 4tOP. Les novolaques sont par exemple utilisés pour formuler des vernis, ou encore des poudres pour le renforcement du caoutchouc (voir ci-dessous)

Selon « The European Phenolic Resin Association », la présence de 4tOP libre dans la résine est résiduelle. Elle est comprise entre 0,1 et 5% en fonction de la qualité de la résine et typiquement à des concentrations supérieures à 1% (ECHA 2011b).

Les principaux usages de résines phénoliques à base de 4tOP sont les suivantes :

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- **la fabrication de pneumatiques** : la résine est utilisée pour augmenter l'adhésivité de la gomme (résine tackifiante) et améliorer l'adhésion des différentes couches lors de l'étape de vulcanisation. Dans le caoutchouc du pneu, la résine phénolique représente entre 1,5 et 10% de la masse (OSPAR 2006, données 2001). La quantification de la présence de 4tOP libre dans un pneu typique européen fait l'objet d'une controverse : il est évalué à 0,3% par une agence de l'environnement (UK en 2005) et compris entre 0,007 et 0,012% par The European Tyre&Rubber Manufacturers' Association (ETRMA, cité dans ECHA 2011b). Une étude INERIS (INERIS 2015) a mesuré la présence d'octylphénol dans 3 pneumatiques usagés : un seul de ces pneumatiques présentait une concentration supérieure aux limites de quantifications (2µg/g) avec une concentration de 20,97 µg/g. L'ETRMA a confirmé que le 4tOP était toujours utilisé en 2016 dans la fabrication des pneumatiques, et qu'il s'agissait du principal emploi de 4tOP (Enquête INERIS, 2016).
- **dans des vernis d'isolation électrique** (OSPAR 2006, ANSES 2015) : utilisé pour des bandes transporteuses et des courroies de transmission en caoutchouc vulcanisé, pour des parties de moteurs et des génératrices/transformateurs électriques et pour des pièces ou des tubes isolants pour machines électriques ;
- **dans des encres d'impression** : elles permettent en particulier de remplacer les solvants aromatiques par des solvants aliphatiques, moins toxiques (OSPAR 2004). Lorsqu'elle est utilisée dans les encres, la résine phénolique à base de 4tOP est présente à des concentrations comprises entre 7 et 8% de l'encre d'impression (OSPAR 2006, données 2001) ;
- **dans des colles et adhésifs (ANSES 2015)** ; les colles phénoplastes pourraient être utilisées dans le domaine du bois et pour le collage des garnitures de freins et d'embrayage dans l'industrie automobile¹⁷.
- **dans des papiers enduits (ANSES 2015)**. Ces « papiers phénoliques » sont destinés à des applications dans le domaine des industries électrique et mécanique (engrenages usinés, poulies, cylindres, guides et panneaux de contrôle qui doivent être électriquement isolés ; disjoncteurs, transformateurs ; plaques d'usure pour les systèmes de convoyeurs, plaques de valves, de compresseurs et de pompes)¹⁸
- **dans des peintures spéciales (ANSES 2015)**, notamment les peintures anticorrosion, en particulier pour applications nautiques car ces résines procurent une forte résistance à l'eau salée (OSPAR 2004). D'autres applications de ces peintures phénoliques ou epoxyphénoliques sont les revêtements en contact avec les produits pétroliers ou de produits chimiques, ou encore pour l'eau potable (par exemple gamme HEMPADUR de HEMPEL).

¹⁷ http://www.bm-chimie.fr/fr/marches/adhesifs_mastic/phenolique.php

¹⁸ <http://www.industries3r.com/fr/composites-et-plastiques/phenolique>

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- **dans la fabrication de résines éthoxylées (UE EA 2005)** : utilisées en tant qu'émulsifiants pour séparer l'eau du pétrole brut dans les plateformes pétrolières. Elles sont ajoutées en petites quantités dans des émulsions pétrole-eau et permettent un haut niveau de séparation.

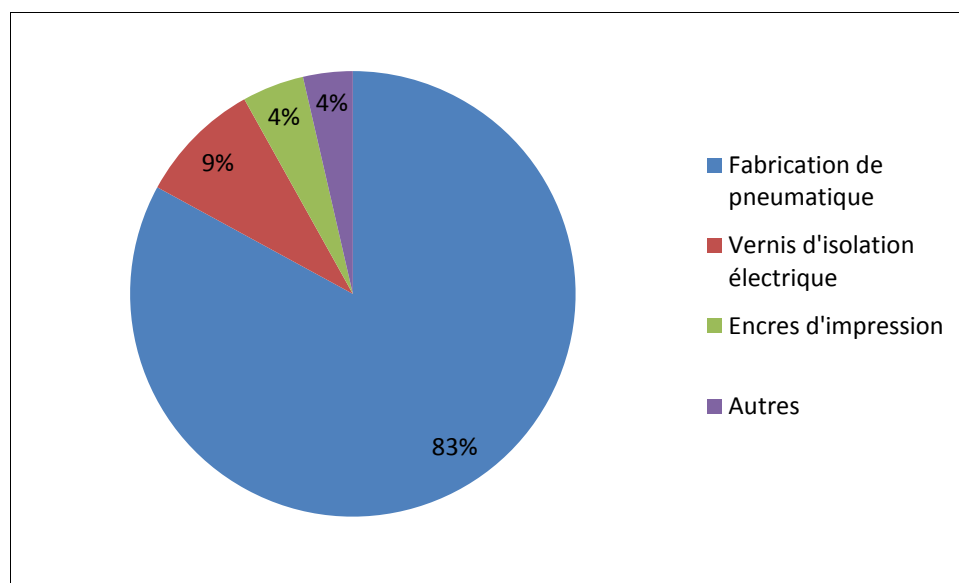


Figure 2: Estimation de la répartition des usages de résine phénolique à base de 4tOP, en 2001, au sein de l'Union Européenne d'après OSPAR (OSPAR, 2006)

2.2.3 DERIVES ETHOXYLES D'OCTYLPHENOL

La production d'OPE est un usage minoritaire de l'octylphénol : 2% selon d'après UK EA (UK EA, 2005 et pas d'identification de changement significatif pendant l'enquête INERIS 2016).

Les octylphénols éthoxylés sont fabriqués par l'ajout sous pression d'oxyde d'éthylène à du 4tOP (UK EA 2005).

Les dérivés éthoxylés sont synthétisés pour leurs propriétés tensioactives qui permettent une meilleure dispersion des liquides et la miscibilité de certaines substances. Les OPE sont des surfactants non-ioniques.

Le nombre de groupes éthoxylés dans l'OPE commercial est supérieur à 3. Il est usuellement compris entre 8 et 12, ou un nombre proche de 30. Des OPE avec un nombre de groupes éthoxylés allant jusqu'à 70 sont signalés. (BAuA 2012). La présence résiduelle de 4tOP dans les OPE diminue avec l'augmentation du nombre d'alkylation. Par exemple l'OP₃EO (3 groupes éthoxylés) contient 1% de 4tOP et l'OP₁₀EO environ 0,01% (OSPAR 2004).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Les principaux usages des dérivés OPE sont les suivants :

- **Emulsifiants utilisés dans la fabrication de polymères** produits en émulsion (styrène-butadiène, vinyle-acrylique et styrène acrylique) (SOLVAY 2015) et dans la fabrication d'asphalte (BASF 2005). Ce poste représenterait pratiquement 50% des usages (ECHA 2014) estimés en 2001 à 700 t d'OPE en au sein de l'Union Européenne (25 pays) (équivalent à 300 t de 4tOP mis en œuvre). Ces polymères trouvent des applications dans les peintures latex, les adhésifs, les revêtements de papiers et dans le textile et le cuir (présence dans les agents de finitions qui rendent les matériaux plus résistants à l'eau, à la poussière et à la lumière et plus brillants) ; ces usages concernent en 2016 des produits à destination du grand public (site web ECHA consulté en Octobre 2016) ;
- **Intermédiaires dans la production de sulfates d'éthers octylphénols (ECHA 2014)** : les OPEs sont utilisés pour synthétiser les sulfates d'éthers octylphénols qui sont utilisés en tant qu'émulsifiant dans les peintures à eau (autour de 80% des usages des sulfates d'éthers en 2001 (UKEA)) ou en tant que dispersant dans des pesticides (20% des usages des sulfates d'éthers). Cet usage était estimé en 2001 comme équivalent à 80 t de 4t-OP (UK EA, 2005)
- **Emulsifiants et agents de dispersion/agent mouillant dans la formulation de pesticides** estimé en 2001 à 100 t d'OPE (équivalent à 40 de 4tOP (UK EA 2005)) ; cet usage est confirmé pour certains produits utilisés en France en 2016 (INERIS, enquête 2016) ;
- **Emulsifiants et dispersants dans des peintures à eau** estimé en 2001 à 50 t d'OPE (équivalent à 20 t de 4tOP (UK EA 2005)), qui peuvent être utilisés dans des articles à destination du public et dans des concentrations pouvant atteindre 30% (BAuA 2012) ;
- **En tant que tensio-actifs** dans des détergents/nettoyants, anti-moussants, solubilisant de teintures, qui utilisés dans des industries telles que le textile, le décapage et le nettoyage (électrolytique) des métaux, ou l'industrie du papier (par exemple, plusieurs produits de la Gamme Triton™ X de Dow). Les alkylphénols et notamment l'octylphénol seraient également présents dans des bains électrolytiques de placage métallique (des brevets ont été déposés faisant état de leur présence pour le cas du zingage).
- Ils seraient également employés comme **tensio-actif dans la synthèse de certaines nanoparticules** (permettant de former des nano émulsions utilisées comme nano réacteurs) (Wu, 2008), (Ranjan S., 2014)
- **Dans des nettoyants industriels, des produits pour faire briller les sols, des cires en émulsion, prêts à l'emploi pour des applications industrielles et institutionnelles (APERC 2015)**. Une étude INERIS a analysé la présence de 4tOP et de plusieurs OPE dans 5 produits nettoyants industriels et à destination du grand public. Un seul de ces échantillons contenait des OPE à hauteur de 39 µg/g (0,0039%) (INERIS 2015). Un industriel français confirme toutefois l'utilisation d'OPE dans des détergents industriels (INERIS, enquête 2016) ;
- **Pour ses propriétés tensioactives dans le secteur de la santé et du diagnostic in vitro (ECHA 2012b)** : distribué en petits conditionnements pour des applications telles que le nettoyage ou la purification d'appareils médicaux et de diagnostic, des processus de dépistage dans les banques de sang (dont VIH, hépatites B et C) et en biochimie (solubilisation de protéines membranaires, lyse de membrane plasmique, dissolution de lipides, inactivation de virus encapsulé, etc.) ;

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

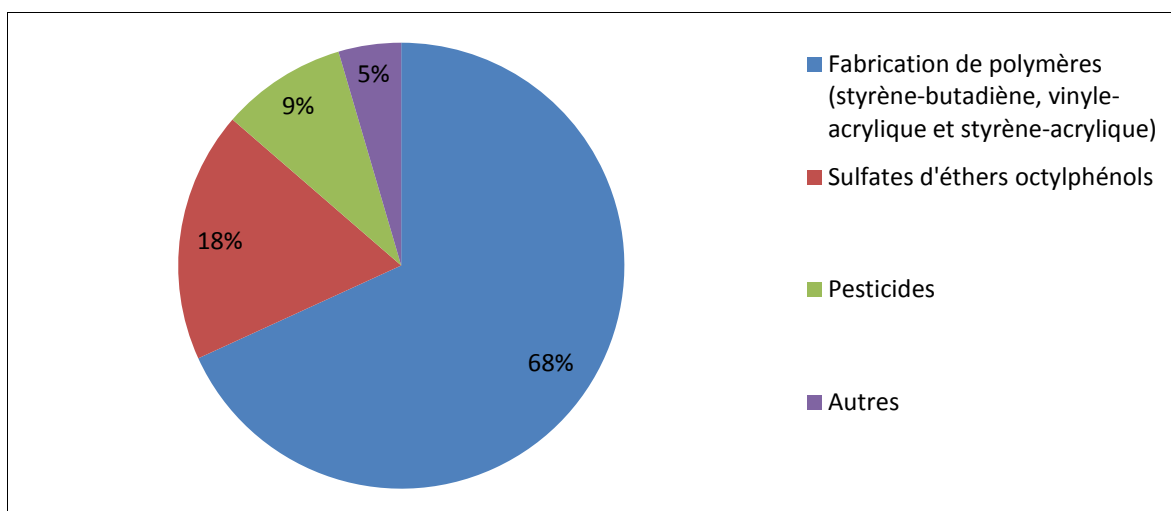


Figure 3: Estimations de la répartition des usages des OPE au sein de l'Union Européenne d'après UK EA (2005) (clé de répartition calculée en masse équivalente de 4tOP)

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Seule une petite fraction des émissions totales d'OP et d'OPE sont émises vers l'air extérieur. L'étude COHIBA (COHIBA 2012) a estimé les émissions totales d'OP et d'OPE dans la région de la mer Baltique. La part des émissions vers le compartiment atmosphérique dans cette région ne dépasse pas 4-5 % des émissions totales. Elles ont des sources industrielles mais aucune information supplémentaire n'est disponible sur leur provenance.

3.2 EMISSIONS VERS LES EAUX

Une importante part des émissions d'OP et d'OPE sont réalisées dans les eaux. L'étude COHIBA (COHIBA, 2012)) a estimé les émissions totales d'OP et d'OPE dans la région de la mer Baltique. La part des émissions vers le compartiment aquatique dans cette région est compris entre 43 et 44% des rejets de 4tOP et d'OPE.

3.2.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES

La base de données E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register) recense les émissions d'OP et d'OPE déclarées par des installations industrielles de grande dimension (voir Commission Européenne 2006 pour plus de détail). Cette base de données a recensé en 2014 10 installations industrielles en Europe (dont une en France) avec des émissions directes totales de 108 kg de 4tOP dans les eaux de surface en 2014. 2 sites parmi ces établissements ont une activité correspondant à la classe « traitement de surface des métaux et des plastiques avec utilisation d'un processus chimique ou à base d'électrolyse » (50,8kg en 2014). Il y a également 3 sites dont l'activité est décrite comme « production industrielle de produits chimiques organiques de base » (36,2 kg en 2014), 2 sites traitant des déchets (16,1 kg en 2014) et 2 sites produisant ou transformant du papier ou du bois (2,43 kg en 2014).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

En France, des données d'émissions industrielles de 4tOP dans l'eau ont été capitalisées dans la base BDREP (voir le site web iREP¹⁹) et lors des deux campagnes RSDE (2016a). Entre 2010 et 2015, les émissions ont varié de 6 à 68 kg par an (hors émissions des stations de traitement des eaux usées). L'essentiel de ce flux prend ses origines dans un nombre restreint de contributeurs appartenant aux secteurs du traitement et du revêtement de surface et de la chimie, ce qui semble cohérent avec ce qui est connu des utilisations industrielles. L'action RSDE révèle que si les flux importants de 4tOP sont le fait d'un nombre restreint de sites industriels, les flux diffus de ce produit sont fréquents (68% des sites ont quantifié cette substance au moins trois fois avec une limite de quantification à 0,1µg/l) (INERIS, 2016a).

L'action RSDE complète ces données par des informations sur les flux d'OPE (4-Octylphenol mono-ethoxylate (OP1OE) et 4-Octylphenol di-ethoxylate (OP2OE)) qui sont moins souvent quantifiés que le 4tOP (20% des sites seulement, avec un seuil de quantification de 0,1µg/l). Ici encore, un nombre limité de sites produit l'essentiel du flux : ils appartiennent à la classe d'activité « traitement et revêtement de surface ».

3.2.2 EMISSIONS DES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX USEES (STEU)

La base de données E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register) recense les émissions d'OP et d'OPE déclarées par des STEU de grande dimension (capacité de 100 000 habitants équivalents - voir Commission Européenne 2006 pour plus de détail). En Europe, le flux estimé de 4tOP émis par les stations STEU est de 206,4 kg en 2014 (mais seuls 6 pays ont rapporté des émissions).

En France la base BDREP identifie les STEU comme des sources significatives d'émission de 4tOP, avec des émissions qui ont variés entre 9 kg/an et 103 kg/an entre 2010 et 2015. Les fortes variations annuelles sont expliquées par l'occurrence de fortes émissions dans les régions Hauts-de-France et Grand Est.

L'action RSDE établit une surveillance des émissions en provenance des STEU urbaines de capacité nominale supérieure à 10 000 équivalents habitants (760 stations) entre 2011 et 2013. Il est constaté une faible fréquence de quantification dans les flux de sortie : la fréquence est comprise entre 6 et 7% pour le 4tOP ; et entre 4 à 11 % pour les OPE (OP1OE et OP2OE) (INERIS, 2016b).

3.2.3 EMISSIONS DIFFUSES EN PROVENANCE D'ARTICLES

Il n'est pas exclu que du 4tOP libre soit présent dans certaines résines phénoliques utilisées pour la fabrication d'articles et soit libéré sous la forme d'un flux diffus au cours de leur cycle de vie (ANSES 2015).

¹⁹ <http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/>

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'étude COHIBA identifie par exemple l'abrasion des pneus comme la source d'émission principale de 4tOP vers les eaux de surface (COHIBA 2012). L'étude souligne cependant les incertitudes associées à l'évaluation de cette source d'émission. Les pratiques de valorisation de pneumatiques en fin de vie peuvent également mener à des émissions de 4tOP. L'étude de Cardno Chemrisk (Cardno Chemrisk, 2013) a étudié le relargage de polluants par des surfaces fabriquées à partir de pneumatiques recyclés (revêtements de sols pour la pratique de sport et aires de jeux pour enfant). L'étude se base sur l'analyse de rejets par des gommes constatés en laboratoire. Les émissions de 4tOP sont identifiées comme constituant un risque écologique significatif. Les auteurs de cette étude indiquent cependant que des études de terrain sont nécessaires pour valider les résultats obtenus en laboratoire et pour confirmer la réalité et l'ampleur des émissions constatées.

The European Tyre & Rubber manufacturers' association (ETRMA) a précisé qu'un pneu européen typique contenait entre 0,007 et 0,012% de 4tOP (ECHA 2011b). L'ETRMA souligne que des hypothèses très conservatrices sont retenues lorsqu'il est considéré que ces impuretés sont systématiquement présentes dans le pneumatique, et qu'elles sont toutes libérées dans l'environnement.

3.2.4 EMISSIONS LIEES A LA PRESENCE DE 4TOP DANS LES NONYLPHENOLS

L'octylphénol est présent comme impureté dans le nonylphénol commercial. Les proportions d'octylphénol présentes sont en moyenne de l'ordre de 3 à 5% de la masse (OSPAR, 2003) et vont jusqu'à 10% (OSPAR, 2006). Selon l'étude COHIBA (COHIBA 2011), les émissions liées à la présence d'octylphénols dans les nonylphénols constituent une des trois principales sources d'émissions de 4tOP vers l'environnement.

Pour plus d'information sur le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés, il est possible de se référer à la fiche technico-économique correspondante (INERIS 2010) et à l'étude réalisée par l'INERIS sur l'identification des sources résiduelles d'alkylphénols (INERIS 2015).

3.3 EMISSIONS VERS LES SOLS

Une importante part des émissions d'OP et d'OPE sont réalisées vers les sols. L'étude COHIBA (COHIBA, 2012) a estimé les émissions totales d'OP et d'OPE dans la région de la mer Baltique. La part des émissions vers ce compartiment dans cette région est compris entre 51 et 52% des rejets de 4tOP et d'OPEs. Selon l'étude COHIBA, les principales origines de ces émissions sont l'emploi de ces composés dans la formulation de pesticides et les émissions diffuses à partir d'articles contenant du 4tOP (abrasion des pneus).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Le 4tOP n'est pas une substance persistante, bioaccumulable et toxique (PBT), ni très persistante et très bioaccumulable (vPvB) (selon le site web de l'ECHA, consulté le 29/09/2016).

La distribution du 4tOP dans un environnement a été modélisée avec un modèle de niveau de fugacité 1 (FUGMOD V1.0)(OECD SIDS, 1994) :

Tableau 5: Distribution de 4tOP dans l'environnement modélisé à l'aide d'un modèle de niveau de fugacité de niveau 1 (FUGMOD V1.0), (extrait de ECHA 2011a)

Compartiment	Distribution
Air	29,4%
Eau	12,7%
Sols	56,6%
Sédiments	1,3%
Matières en suspension	<0,1%
Poissons	<0,1%

Ces valeurs montrent que plus de la moitié du 4tOP émis se retrouve typiquement, à grande échelle, dans les sols et que seules des quantités faibles se retrouvent dans les sédiments et les matières en suspension (ECHA 2011a).

En ce qui concerne les OPEs, une fois émis dans l'environnement, ils se dégradent et restent longtemps des sources de 4tOP. La distribution des OPEs dans l'environnement dépend considérablement du grade d'éthoxylation. Elle a été modélisée pour certains OPEs à l'aide d'un modèle de fugacité de niveau 1 :

Tableau 6: Résultat de modélisation (Mackay Level 1) de la distribution dans l'environnement d'OPEs en fonction des grades d'éthoxylation (extrait de ECHA 2012)

Grade d'éthoxylation	Distribution dans les compartiments		
	Air (en %)	Eau (en %)	Sols (%)
2	45,38	2,09	52,53
4	2,63	10,66	86,71
6	0,05	27,06	72,88
8	0	53,44	46,56
10	0	69,60	30,40

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Octylphénols

La Directive 2008/105/EC définit la norme de qualité environnementale pour la concentration moyenne annuelle d'octylphénol dans les eaux de surface : 0,1 µg/l.

L'agence européenne de l'environnement a publié des données de surveillance des rivières européennes (EEA 2015). Il s'agit de l'analyse de milliers de prélèvements dans les eaux pendant la période 2002-2011, pour 1400 stations réparties dans 16 à 17 pays membres de l'Union Européenne. La présence de 4tOP est détectée dans 3,5% des échantillons et dans 13,9% des stations. La plupart des concentrations rapportées sont comprises entre 0,1 µg/l et 0,01 µg/l. La concentration la plus importante a été constatée en Italie. Elle est de 13,4 µg/l.

En France, la valeur maximale rapportée au titre de cette surveillance est de 0,1528 µg/l (EEA 2015). La base de données Naïades (<http://www.naiades.eaufrance.fr/>), qui rassemble des données sur 2544 analyses de 4tOP dans les eaux de surface en France, rapporte en 2014 des valeurs comprises entre 0,013 et 1,6 µg/l, entre 0,04 et 40 µg/kg dans les sédiments (particules <2mm).

Des données de concentration de 4tOP dans les lacs européens entre 2002 et 2011 sont disponibles pour 8 pays européens. Le 4tOP a été détecté dans 9,1% des échantillons et 4,5% des stations (106 stations en 2011). L'essentiel des valeurs rapportées est compris entre 0,05 et 0,002 µg/l. La concentration rapportée la plus élevée a été constatée en France avec 0,1 µg/l (EEA 2015).

Des données de concentration de 4tOP dans les eaux souterraines en Europe sont disponibles. Les échantillons ont été collectés dans un réseau de 164 points de prélèvements. Les analyses révèlent une fréquence de détection de 23,2% (limite de détection de 4×10^{-4} µg/l), une concentration maximale de 0,041 µg/l, une moyenne de 0,001 µg/l et un 90^e percentile qui s'établit à 0,002 µg/l (Loos 2010). Peu de données sur les eaux souterraines françaises ont été trouvées, à part la concentration maximale constatée entre 2002 et 2011 : 0,71 µg/l (EEA 2015).

Peu de données sont rapportées sur les concentrations de 4tOP dans les milieux marins en Europe. Les concentrations baissent rapidement avec l'éloignement des côtes, atteignant par exemple en Mer du Nord des valeurs comprises entre 0,000013 à 0,0003 µg/l (David 2009, d'après Xie et al. 2006). Les niveaux rapportés en pleine mer ne semblent donc pas préoccupants mais plusieurs sources d'information relèvent qu'ils peuvent l'être au niveau d'estuaires, à proximité de zones industrielles (David 2009 et OSPAR 2010).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dérivés éthoxylés de l'octylphénol

La présence d'OPEs dans les eaux a fait l'objet d'une surveillance moins importante que celle de 4tOP. Les données du réseau NORMAN bancarisées dans la base EMPODAT fournissent un suivi de la présence de substances émergentes connues pour être présentes dans l'environnement sans qu'elles soient incluses dans les programmes de contrôle de routine. Cette base fournit des indications sur une campagne de mesure réalisée en France dans le bassin Adour-Garonne (Extraction de la base en Octobre 2016). La présence d'OP1OE et d'OP2OE dans 242 échantillons prélevés dans 80 lieux a été analysée. Les limites de quantifications étaient de 0,01 µg/l. L'OP1OE a été quantifié dans 81% des cas avec des concentrations comprises entre 0,01 et 0,33 µg/l et une valeur médiane de 0,049 µg/l. L'OP2OE a été quantifié dans 53% des cas avec des concentrations comprises entre 0,01 et 0,89 µg/l et une valeur médiane de 0,035 µg/l.

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Aucune donnée sur la présence de 4tOP ou d'OPEs dans les sols n'a été trouvée dans le cadre de cette étude.

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

L'ANSES fournit dans son étude sur les 4tOP une synthèse de la littérature sur la présence de 4tOP dans l'air extérieur et l'air intérieur (ANSES 2015). Les éléments présentés ci-dessous sont repris de ces travaux.

Air extérieur

5 études sont rapportées par l'ANSES.

Le 4tOP est majoritairement mesuré dans la phase gazeuse : 18% du 4tOP serait présent en phase particulaire et 82% en phase gazeuse.

Quelques mesures de concentrations atmosphériques en 4tOP sont rapportées: dans une zone urbaine/industrielle à New-York, sur 3 sites en Bavière (forêt, clairière et à proximité d'une ville) et dans un centre de recherche en Allemagne. Elles fournissent des valeurs moyennes en phase gazeuse (lorsque le 4tOP était détecté) comprises entre 0,01 et 0,4 ng.m⁻³ (ANSES 2015).

La volatilisation du 4tOP à partir des eaux semble être une source importante de 4tOP dans l'air et à l'échelle locale. Cette contribution connaît des variations saisonnières en raison des différences de température.

Air intérieur

Seule une étude a été trouvée sur des mesures de 4tOP dans les poussières domestiques. Elle date de 2001. Les auteurs ont évalué la contamination de poussières domestiques par plusieurs substances. Les échantillons ont été prélevés dans 286 logements le Nord de l'Allemagne entre 1998 et 1999. Le 95^{ème} percentile de la concentration en 4tOP mesurée dans les poussières est égal à 0,86 mg.kg⁻¹ et son intervalle de confiance à 95% varie entre 0,72 et 1,1 mg.kg⁻¹.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS

L'octylphénol, comme l'ensemble des alkylphénols pose des problèmes de traitements des effluents aqueux. Il est estimé que 65% des alkylphénols et dérivés entrant dans les stations d'épurations sont rejetés dans l'environnement (INERIS, 2005). Il existe peu de données concernant le traitement spécifique de l'octylphénol, mais celles qui sont disponibles suggèrent une très forte variabilité des performances des stations d'épuration (COHIBA 2011). Une étude canadienne portant sur 16 stations de traitements des eaux usées montre qu'en fonction des traitements employés, le taux d'abattement peut varier de 7% à 100% (COHIBA 2011). Les stations les plus efficaces sont dotées, soit d'un traitement à l'ozone, soit d'un traitement par charbon actif, soit des deux combinés.

Selon un spécialiste interrogé, un filtre à charbon actif de 200l pour le traitement de l'eau coûte 520 €, auquel il faut ajouter le coût du charbon, et de sa régénération régulière. Le prix de charbon actif lui-même s'établit autour de 1,5 €/kg (enquête INERIS 2006).

Selon un spécialiste du traitement interrogé, une installation de traitement à l'ozone, dont la capacité est de 5 kg/h coûte en moyenne 320 à 420 k€, auquel il faut ajouter le coût de la consommation électrique (110 kWh) et du gaz d'alimentation (0,11 €/kg) (enquête INERIS 2006).

Dans les procédés classiques, l'octylphénol traité dans les rejets liquides est rarement détruit et se concentre dans les boues des stations de traitements qu'il faut ensuite éliminer.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES

Un mouvement de substitution du 4tOP et de ses dérivés a été constaté dans l'industrie suite à son identification en tant que perturbateur endocrinien, son inscription dans la convention OSPAR et dans la liste des substances SVHC de la réglementation REACH. Ce mouvement a aussi été réalisé dans le contexte d'activités réglementaires similaires pour le nonylphénol qui est un composé proche de l'octylphénol et qui partage certaines de ses applications.

La substitution du 4tOP, ou plutôt des résines phénoliques à base de 4tOP dans son application dans l'industrie pneumatique semble poser problème. En revanche, la substitution des OPEs semble avoir été largement réalisée, notamment en utilisant des alcools gras éthoxylés. Elle n'a toutefois pas encore été complètement accomplie, notamment en raison du plus faible pouvoir détergent de ce substitut, mais aussi de son écotoxicité. Mais l'éventail des alternatives commercialisées s'est grandement élargie ces dernières années ce qui ouvre de nouvelles possibilités (copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène dits « Copolymères EO/PO », alkylpolyglucosides) (Bognolo 2013). Nous exposons ici les informations identifiées sur les alternatives à l'emploi de 4tOP pour la fabrication de résines phénoliques et à l'emploi d'OPEs.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Résines phénoliques à base d'Octylphénols

Selon COHIBA (COHIBA 2011), il y a plusieurs options pour la substitution de résines phénoliques à base de 4tOP :

- des dérivés à base de colophane ;
- des résines Coumarone-indène
- des résines aliphatiques
- des terpènes tels que l' α ou le β -pinène
- des résines à base de 4-tert-Butylphénol

Il est souligné que ces alternatives ne fournissent pas les mêmes garanties de qualité que les résines phénoliques à base d'octylphénol. En particulier, dans les usages liés à la fabrication de pneumatiques et selon l'ETRMA (consulté en 2016), la substitution de résines phénoliques à base d'octylphénols doit être à considérer avec beaucoup de précaution et nécessite des efforts significatifs en recherche et développement. L'ERTMA estime qu'il n'est pas avéré qu'un substitut puisse offrir les mêmes performances en matière de sécurité.

Dérivés éthoxylés de l'octylphénol

De nombreux substituts aux OPEs sont signalés pour la plupart des usages. Les alcools gras éthoxylés semblent fournir la solution préférée mais d'autres alternatives existent telles que des copolymères EO/PO, tout comme des gammes de surfactants à base de sucre (alkylpolyglucosides) et certains acides gras (exemple du 12-hydroxystéarique pour certaines applications moussantes - Fameau A.L, 2012). Ces alternatives étaient considérées comme des spécialités il y a encore peu d'années vendus à des prix élevés. Elles sont aujourd'hui produites à grande échelle et leurs prix ont beaucoup baissées pour se rapprocher de ceux des produits utilisés dans la détergence domestique.

Quelques informations spécifiques sont proposées pour les secteurs tanneries et textiles, détergents, phytosanitaires et du diagnostic in vitro.

Tannerie et textiles

Il existe plusieurs options pour Le remplacement des OPEs dans ses usages dans les textiles et les tanneries. Les substituts typiques sont des alcools gras éthoxylés ou d'autres alcools tels que l'alcool Guerbet (COHIBA, 2011, RPA 2000, European Commission 2003a). Des solutions basées sur des copolymères EO/PO sont aussi disponibles.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dans le domaine de secteur de la santé et du diagnostic in vitro :

Dans le secteur de la santé et du diagnostic in vitro, l'OPE est considéré comme indispensable (European Diagnostic Manufacturers Association, 2012). L'utilisation de produits alternatifs est rendue difficile davantage en raison de la complexité des procédures de qualification et d'homologation d'un produit alternatif qu'en raison de caractéristiques techniques uniques de l'OPE.

Dans le domaine des détergents :

Les alkylphénols éthoxylés ont été remplacés dans les détergents domestiques depuis déjà plusieurs années par des alcools gras éthoxylés à chaîne alkyle linéaire ou ramifiée. Cette substitution se poursuit dans les applications industrielles, avec l'utilisation des mêmes alcools gras éthoxylés ou par des mélanges sélectifs des alcools de base et des alcools éthoxylés. En plus des substituts fournis par les éthoxylates d'alcool, des gammes de copolymères EO/PO et d'alkylpolyglucosides sont développées et commercialisées (Bognolo 2013).

Dans les peintures :

Des alternatives sont disponibles dans les tensio-actifs basés sur des copolymères EO/PO (Bognolo 2013).

Dans les formulations phytosanitaires :

Des substituts aux OPE peuvent être trouvés dans les dérivés éthoxylés d'huile de ricin, dans les EO/PO et les alkylpolyglucosides (Bognolo, 20113).

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

6 CONCLUSION

L'octylphénol (4tOP) est un perturbateur endocrinien. Il figure dans la liste des « substances extrêmement préoccupantes » (SVHC) de la réglementation REACH et dans la liste des substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau. Les dérivés éthoxylés de l'octylphénol (OPEs) ne sont pas des perturbateurs endocriniens. Cependant, ils se décomposent dans l'environnement en 4tOP. Ils figurent pour cette raison également dans la liste des « substances extrêmement préoccupantes » (SVHC) de la réglementation REACH.

Le marché du 4tOP dans l'Union Européenne (UE) représente 10 000 à 100 000t /an. Cette molécule est utilisée principalement pour fabriquer des résines phénoliques et des OPEs. Les résines phénoliques trouvent des applications par exemple dans la fabrication de pneumatiques, de vernis d'isolation électrique et d'encre d'impression.

Le marché des OPEs représente dans l'UE 1000 à 10 000 t/an. Les OPEs sont utilisés notamment en tant qu'émulsifiant dans la fabrication de polymères, tensio-actifs dans le traitement des métaux, en tant qu'intermédiaire dans la production de sulfates d'éthers octylphénol et en tant qu'émulsifiant et agent de dispersion dans la formulation de pesticides.

Les principales émissions de 4tOP dans l'environnement sont relevées dans les eaux et les sols. Elles proviennent d'émissions industrielles, d'émissions en provenance des stations de traitement des eaux usées et d'émissions diffuses provenant d'articles contenant du 4tOP. Des émissions de 4tOP sont également en lien avec des émissions de nonylphénols, le 4tOP étant une impureté de cette substance.

La présence de 4tOP dans les eaux est particulièrement suivie en France et en Europe.

Molécule non volatile, lipophile et faiblement dégradable, l'octylphénol est très difficile à traiter par des procédés de traitements classiques des effluents, et est entièrement rejeté dans l'environnement soit directement vers le milieu aquatique, soit dans les boues de station d'épuration. Les seules possibilités de réduction des émissions d'octylphénol résident donc dans les possibilités de substitution de ce produit.

Des possibilités de substitution des OPEs sont bien identifiées, le plus courant étant les alcools gras éthoxylés. Mais d'autres options ont été développées telles que les copolymères EO/PO, les alkylpolyglucosides et certains acides gras. En revanche, la substitution des résines phénoliques à base de 4tOP est difficile, en particulier pour son usage dans la fabrication de pneumatiques.

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

7 REFERENCES

7.1 ORGANISMES CONSULTES

UIC : <http://www.uic.fr/>

ETRMA : <http://www.etrma.org/>

EPRA : <http://www.epra.eu/>

7.2 SITES INTERNET CONSULTES

APERC : <http://alkylphenol.org/>

CEPAD : <http://www.cepad.eu/>

ECHA : <https://echa.europa.eu>

EPRA : <http://www.epra.eu/>

ETRMA : <http://www.etrma.org/>

E-PRTR : <http://prtr.ec.europa.eu/>

i-REP : <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/>

NORMAN – EMPODAT database : Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances - <http://www.norman-network.net/>

OSPAR : www.ospar.org/

SNCP : www.lecaoutchouc.com

Naïades – données sur la qualité des eaux de surface : <http://www.naiades.eaufrance.fr/>

7.3 BIBLIOGRAPHIE

ADEME (2007) Environmental and health evaluation of the use of elastomer granulates (virgin and from used tyres) as filling in third-generation artificial turf, 27 p;

Agence de l'eau Seine-Normandie (2008), Les fiches de substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie, Fiche Alkylphénols ;

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

ANSES (2015), Caractérisation des dangers et des expositions du 4-tert-octylphénol, Avis de l'Anses, rapport d'expertise collective, 158 p ;

BAuA (2012) Annex XV – identification of 4-tert-octylphenol ethoxylates as SVHC – Annex XV dossier – Proposal for identification of a substance as a CMR 1A or 1B, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern 60p;

Bognolo G., 2013, Tensioactifs non ioniques – Mise en œuvre industrielle, Techniques de l'ingénieur, ref : J2265 v2 ;

Cardno Chemrisk (2013) Review of the human health & ecological safety of exposure to recycled Tire rubber found at playgrounds and synthetic turf fields, 62 p;

COHIBA project consortium 2012, Major sources and flows of the Baltic sea Action Plan Hazardous substances, WP4 Final Report, 82 p;

COHIBA project consortium 2011, COHIBA guidance document n°7, Measures for emission reduction of octylphenol (OP) and octylphenol éthoxylate (OPE) in the Baltic sea, 38 p.

Commission Européenne DG ENV (2006) Document d'orientation pour la mise en oeuvre du PRTR européen, 155 p ;

A. David, H. Fenet, E. Gomez (2009) Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations, in Marine Pollution Bulletin 58 (2009) 953-960;

ECHA 2016 Consultations en Octobre 2016 et recherche dans la base de données de substances sur le site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/>)

ECHA (2015) Priorisation assessment results of the Candidate List substances assessed (November 2015) – Substances included in the Candidate list by June 2014 and not yet recommended for inclusion in Annex XIV, 15p;

ECHA (2014) Background document for 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, ethoxylated (4-tert-octylphenol éthoxylates) (4-tert-OPnEO), 6p;

ECHA (2013) Draft results of the 5th prioritisation of the SVHCs on the Candidate List with the objective to recommend priority substances for inclusion in Annex XIV, 101p;

ECHA (2012a). Member state committee support document for identification of 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, ethoxylated as a substance of very high concern, due to their degradation to a substance of very high concern with endocrine disrupting properties, they cause probable serious effects to the environment which gives rise to an equivalent level of concern to those of CMRs and PBTs/vPvBs, 49 p;

ECHA (2012b) Comment on annex XV Dossier for identification of a substance as SVHC and responses to these comments, substance name: 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, ethoxylated (4-tert-Octylphenol ethoxylates), 61 p;

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

ECHA (2012c) Draft results of the 4th prioritization of the SVHCs on the candidate List with the objective to recommend priority substances for inclusion in Annex XI, 82p;

ECHA (2011a). Member state committee support document for identification of 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, 4-Tert-Octylphenol as a substance of very high concern because of its endocrine disrupting properties cause probable serious effects to the environment which gives rise to an equivalent level of concern, 168 p;

ECHA (2011b) Comment on annex XV Dossier for identification of a substance as SVHC and responses to these comments, substance name: 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, 88 p;

EEA (2015) Hazardous substances background report, volume 1 and 2; 227 p and 271 p;

ETRMA 2007, EU risk Reduction Strategy proposed for Octylphenol, 4p;

European Topic Centre, on inland, coastal and marine waters (ETC/ICM) 2015, Hazardous substances in European waters, volume 1 – Analysis of the data on hazardous substances in groundwater, rivers, lakes, transitional, coastal and marine waters reported to the European Environment Agency from 2002-2011;

European Commission. 2003a. Reference Document on the Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins;

European Commission. 2003b. Reference Document on the Best Available Techniques for the Textiles Industry;

Fameau A.L, Saint-Jalmes A., Cousin F., Douliez J.P, 2012, Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales, Technique de l'ingénieur ref : IN156 v1 ;

J. Gasperi, Stéphane Garnaud, Vincent Rocher et Régis Moillon (2009) Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanized area: case study of Paris (France), in Science of Total Environment 407 (2009) 2900-2908;

INERIS (2016a) Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels – Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – Second phase – Synthèse des résultats de surveillance initiale et résultats détaillés par substance (Annexe) Rapport DRC-15-149870-12457C et DRC-16-149870-01979B ;

INERIS (2016b) Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) - Synthèse des résultats de surveillance initiale – Rapport DRC-16-136871-11867E ;

INERIS (2015). Identification des sources résiduelles d'alkylphénols. Thème 12, Action F, DRC-15-144773-10461A, 58 p ;

INERIS (2012). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : nonylphénols, DRC-11-118962-11079A, 74p. (<https://www.ineris.fr/substances/fr/>);

OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

INERIS (2010), N° CAS du nonylphenol et de l'octylphenol, AQUAREF, 15p ;

INERIS (2006). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : octylphénols, DRC-11-118962-11079A, 74p ;

OSPAR (2006). OSPAR background document on octylphenol, Hazardous substances series.

R. Loos, B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio 2008, EU-Wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, 8p;

R.Loos, Giovanni Locoro, Sara Gomero, Serafino Contini, David Schwesig, Friedrich Werres, Peter Balsaa, Olivier Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, Bernd Manfred Gawlik, Pan European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, in water research 44 (2010) 4115-4126;

Ranjan, S., Dasgupta, N., Chakraborty, A.R. et al. Nanoscience and nanotechnologies in food industries: opportunities and research trends, J Nanopart Res (2014) 16: 2464.

UK Environmental Agency (2005), Environmental Risk Evaluation Report: 4-tert-Octylphenol;

Wu W. et al., (2008) Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, Nanoscale Research Letters 2008 3:397

Xie Z., Lakaschus S., Ebinghaus R., Caba A. Ruck W., (2006) Atmospheric concentrations and air-sea exchange of nonylphénol, tertiary octylphenol and nonylphénol monoethoxylate in the North Sea, in Environmental Pollution 142, 170-180;

S. Zgheib, Régis Moilleron, Ghassan Chebbo, Priority pollutants in urban stormwater: Part 1- Case of separate storm sewers, in Water Research 46 (2012) 6683-6692.