

PENTACHLOROPHENOL

Dernière mise à jour : 10 mai 2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

J.-M. Brignon

PENTACHLOROPHENOL

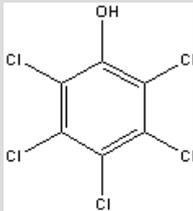
SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales.....	3
1.2	Réglementation	4
1.3	Classification	4
2	Production et utilisation.....	5
2.1	Production	5
2.2	Usages actuels.....	5
2.3	Utilisations passées.....	6
3	Rejets et présence dans l'environnement	7
3.1	Rejets indirects	7
3.2	Présence dans des rejets et dans les milieux aquatiques.....	9
4	Possibilités de réduction des rejets.....	10
4.1	Produits de substitution.....	10
4.2	Techniques alternatives	11
4.3	Traitement des rejets dans l'industrie chimique	11
4.4	Bilan environnemental et sanitaire des alternatives	11
5	Conclusions	12
6	Références.....	13
6.1	Bibliographie et Sites Internet consultés.....	13
6.2	Entreprises, organismes et experts interrogés	14

PENTACHLOROPHENOL

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
PENTACHLOROPHENOL C_6HCl_5O 	87-86-5	201-778-6	PCP	Solide (cristaux, grains ou paillettes)

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Sont étroitement apparentées au PCP les deux molécules suivantes :

- son sel le pentachlorophénate de sodium¹ (C_6Cl_5NaO - NaPCP) ou encore le NaPCP, qui se dégrade directement en PCP dans l'environnement [CAS 131-52-2] ;
- son ester, le laurate de pentachlorophényl (ou PCPL), qui peut se transformer lentement en PCP ionisé dans l'environnement par hydrolyse et qui contient de toute façon du PCP en tant qu'impureté (de l'ordre de 1 %).

Puisque le NaPCP et le PCPL sont susceptibles de se transformer en PCP, nous examinons également dans ce document leurs sources d'émission et les moyens de les réduire.

Le PCP utilisé industriellement contient en fait de l'ordre de 85 % de PCP, les autres composés étant un grand nombre d'impuretés, principalement du tétrachlorophénol, et parmi d'autres de l'hexachlorobenzène (autre substance dangereuse prioritaire de la DCE), des polychlorodibenzo-p-dioxines et des polychlorodibenzofuranes.

¹ Une source bibliographique (IEP, 2002) signale l'existence du pentachlorophénate de potassium [CAS 7778-73-6] dans l'industrie du cuir, mais ce produit semble extrêmement marginal. Existence également des pentachlorophénate de méthylmercure [CAS 5902-76-1], de zinc [CAS 117-97-5], de cuivre, et le déhydroabiétylamine pentachlorophénate [CAS 35109-57-0], un ancien pesticide dont l'usage semble totalement abandonné dans le monde.

PENTACHLOROPHENOL

1.2 Réglementation

Interdit dans les produits pour le grand public depuis 1992 (IEP, 2002).

L'usage du PCP comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé depuis 2003 (ACTA, 2004).

Les réglementations européennes ont progressivement mais très fortement réduit les possibilités d'usage du PCP et de ses sels et esters. (Directive 91/173/CE puis Directive 99/51/CE).

Actuellement, le seul usage autorisé est un usage professionnel, uniquement dans les cas suivants :

- traitement du bois, en extérieur et pour des matériaux n'étant pas en contact avec des produits alimentaires ou n'ayant pas d'usage agricole
- imprégnation de fibres et de textiles lourds qui ne sont pas destinés à l'habillement, l'ameublement ou la décoration
- à titre exceptionnel, la restauration, dans des monuments historiques, de bois de charpentes ou de maçonneries menacées par certains types de pourritures.

De plus cette autorisation est une mesure dérogatoire qui bénéficie à la France, l'Irlande, le Portugal, l'Espagne et le Royaume-Uni, et qui expire fin 2008.

Ainsi, à partir de 2009, le PCP, ses sels et ses esters ne devront plus être présents à des concentrations supérieures à 0,1 % dans toute préparation mise sur le marché.

Les pays signataires de la Convention OSPAR se sont engagés collectivement à demander à l'UE qu'elle bannisse à partir de 2008 l'importation de produits contenant des PCP. Si cette mesure était prise, il n'y aurait plus théoriquement de rejets possibles dans les milieux aquatiques de l'UE autres que ceux résultant des apports atmosphériques et des PCP déjà présents dans les matériaux et les milieux en Europe.

1.3 Classification

Classification : Carc. Cat. 3 ; R40, T+ ; R26, T ; R24/25, Xi ; R36/37/38, N ; R50-53

Phrases de risque : R 24/25 - 26 - 36/37/38 - 40 - 50/53

Conseil de prudence : S (1/2) - 22 - 36/37 - 45 - 52 - 60 - 61

Indication(s) de danger : T+ - N

PENTACHLOROPHENOL

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production

Il n'y a pas de production de PCP ni de NaPCP en Europe depuis 1992.

Il n'y a pas de production de PCPL en France (mais ce composé serait encore produit en Europe par un site d'estérification du PCP en Grande-Bretagne). Le PCP a été produit en France dans les années 1980 par Rhône-Poulenc en région lyonnaise (FAO/UNEP, 1996).

2.2 Usages actuels

Les importations de PCP en France ont été de 126 tonnes en 1996, soit un tiers des importations totales dans l'UE. (OSPAR, 2001)

Les importations de NaPCP en France en 1996 ont atteint entre 5 et 10 tonnes soit entre 10 et 20 % du total des importations pour l'UE.

Des données d'exportation vers l'Europe par deux producteurs européens à des dates plus récentes, suggèrent que ces quantités ont du fortement baisser depuis (OSPAR, 2001).

Plusieurs sources indiquent un usage déclinant, certaines évoquent un abandon qui n'est pas cependant vérifié.

Les usages qui subsistent éventuellement à l'heure actuelle sont les suivants :

2.2.1 Traitement du bois contre la coloration de l'aubier causée par des champignons (traitement « anti-bleu »)

Ces attaques causent une coloration bleue-verte du bois qui diminue sa valeur commerciale.

Le bois de pin dans les Landes est ou a été traité avec du NaPCP (produit commercial « ALBAPIN »). Le NaPCP était utilisé pour protéger le bois pour palettes jetables, le bois pour construction, le bois pour clôtures, mais ces usages auraient été abandonnés aujourd'hui. (OSPAR, 2001).

PENTACHLOROPHENOL

Le pentachlorophénol était encore utilisé en 1994 (au plus 100 t) mais en très fort déclin depuis plus d'une vingtaine d'années (ADEME, 1998)

Ces usages auraient représenté au plus 2 tonnes de PCP dans toute l'UE entre 1994 et 1996 (IEP, 2002) et (OKOPOL, 2003).

On peut conclure, avec (Chanrion) que le PCP n'est plus utilisé pour la préservation du bois en France.

2.2.2 Traitement de maçonneries et de bois dégradés dans des bâtiments historiques et culturels

Il n'a pas été possible de rassembler des informations dans le cadre de cette étude.

2.2.3 Protection des textiles

Le PCPL pourrait encore être utilisé en protection des textiles dans un contexte d'emploi militaire (tentes, bâches), ou pour des bâches de poids lourds en France. (OSPAR, 2001). Cette utilisation, notamment pour les articles militaires, est confirmée par l'Union des Industries Textiles.

2.2.4 Conservateur/désinfectant

Un distributeur de produits chimiques français proposait le pentachlorophénol dans sa gamme « détergence » en 2003, mais a cessé la distribution en 2004.

2.3 Utilisations passées

2.3.1 Protection des peaux dans l'industrie de la tannerie

A priori le PCP ne serait plus que très peu utilisé en Europe, voire abandonné (Commission européenne, 2003a)

2.3.2 Pesticide, herbicide

Le PCP a été utilisé comme biocide dans des circuits d'eau industriels (UNECE, 2003).

2.3.3 Usage domestique pour la préservation du bois dans les intérieurs

Si des particuliers détiennent toujours des stocks d'anciens produits, des rejets restent encore possible (également via la mise en décharge de matériaux ayant été traité avec du PCP).

2.3.4 Peintures anti-fouling

Le PCP a été un composant de peintures marines « anti-fouling » (OKOPOL, 2003)

PENTACHLOROPHENOL

2.3.5 Huiles minérales

Le PCP a été utilisé comme additif dans des huiles minérales pour moteurs au moins jusque dans les années 1980 en Europe (UNEP, 2004).

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Rejets indirects

3.1.1 Utilisation et lavage de textiles traités au PCPL

Le processus de dégradation du PCPL en PCP est très long et peut prendre une voire plusieurs dizaines d'années. Ce type de rejets est certainement faible mais se prolonger longtemps après l'interdiction du PCPL qui interviendra en 2008.

3.1.2 Ruissellement sur des matériaux en bois

Ruissellement sur des matériaux en bois ayant été traités (sur site : bâtiments, traverses de voies ferrées, poteaux, etc. ou matériaux dans des décharges)

3.1.3 Utilisation ou finissage de produits importés

Utilisation ou finissage (tannage, teinture notamment) de produits importés (cuirs, textiles, bois) provenant de pays n'ayant pas interdit l'emploi du PCP et de ses dérivés. L'interdiction d'importations de tels articles traités au PCP n'est envisagée qu'au delà de 2008 et elle serait de toute façon difficile à contrôler, comme le montre l'exemple de l'Allemagne qui a déjà procédé à une telle interdiction (OSPAR, 2001).

Notamment, selon les représentants de la profession textile en France, le PCP serait utilisé comme conservateur du coton durant son transport depuis les zones de production. Le traitement du coton en France peut donc occasionner des rejets de PCP dans les eaux. L'emploi qu PCP pour la préservation du coton et le fait que le PCP est ensuite rejeté lors de sa transformation est également attesté dans (UNEP, 2004) (car il s'agit aussi d'une source de dioxines et furannes).

Il existe un label écologique européen pour le linge de lit et les t-shirts, qui exige que le pentachlorophénol et ses composés ne peuvent pas entrer dans le cycle de vie du produit avant son utilisation

Le problème se poserait particulièrement pour le coton (Commission européenne, 2003b)

PENTACHLOROPHENOL

Les pays suivants hors UE ont totalement banni son usage : Inde², Indonésie, Nouvelle-Zélande. En revanche le produit reste autorisé en Chine, pour les textiles et pour le traitement anti-germinatif et antifongique du bois.

3.1.4 Production d'acier

Des émissions de PCP liées à la production d'acier sont attestées dans (Commission européenne, 2001). Une entreprise française figure en effet dans le registre EPER avec des émissions de PCP, mais après consultation de cette entreprise, il semble qu'il s'agisse d'une confusion avec les phénols lors de la saisie.

3.1.5 Incinération de déchets

Le PCP peut être émis lors de l'incinération de déchets contenant des produits chlorés, notamment du PVC (UNECE, 2003)

3.1.6 Métabolisation d'autres molécules organochlorées

Une source diffuse peut être la métabolisation d'autres molécules organochlorées (lindane, hexachlorobenzène, pentachlorobenzène, pentachloronitrobenzène) en PCP par des végétaux contaminés.

3.1.7 Déposition atmosphérique

L'importance du transport atmosphérique à longue distance en tant que source de PCP n'est pas connue actuellement. En l'absence de source locale de contamination, il pourrait s'agir d'un facteur non négligeable en termes de présence dans les milieux aquatiques à l'état de traces.

3.1.7.1 Sources naturelles

Les feux de forêts et la combustion du bois en foyer domestique, seraient une source d'émission atmosphérique de PCP (OSPAR, 2001).

3.1.7.2 Autres

Une étude suédoise a mis en évidence au début des années 90 du PCP présent comme impureté dans de la soude (UNEP, 2004).

3.1.8 Pollutions historiques

Il y a eu plusieurs milliers d'installations utilisant le PCP en France depuis 1950, dans de nombreuses régions françaises. Dans le passé, toutes les précautions n'étaient pas prises pour éviter des fuites accidentelles ou chroniques vers les sols et les eaux souterraines des solutions de traitement et des eaux de lessivage des bois traités.

² Discutable, les sources d'information consultées ne sont pas en accord entre elles pour ce pays.

PENTACHLOROPHENOL

Des études finlandaises et canadiennes ont montré des teneurs en PCP atteignant des concentrations élevées dans les sols (1 000 voire 10 000 mg/kg)

3.2 Présence dans des rejets et dans les milieux aquatiques

3.2.1 Présence dans les rejets

Le registre européen des émissions EPER ne signale pas d'émissions dans l'eau pour les installations IPPC en France, ni en Europe, et un seul site émettant des PCP dans l'air, situé en France, mais il s'agit probablement d'une erreur (cf. le paragraphe 13.2.6.4, 'Production d'acier').

Le registre EPER ne couvre cependant pas certaines des installations pouvant émettre des PCP, comme celles traitant du bois.

Les émissions atmosphériques de NaPCP dues au traitement du bois en France en 1997 auraient été de 350 kg (OSPAR).

Dans le cadre de l'action nationale de « recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées » du MEDD, le pentachlorophénol est recherché dans les rejets d'un grand nombre d'installations en France. Les premiers résultats disponibles en France semblent indiquer que les rejets sont très faibles (total de 0,58 g/j en 2004 pour la Région Champagne-Ardennes).

3.2.2 Présence dans les eaux de surface et les sédiments

Il n'a pas été possible de mener une étude complète sur la présence de pentachlorophénol dans les eaux en France. Cependant, des recherches sur les plus grands cours d'eau du bassin Rhin-Meuse montrent que le PCP n'y est pas détecté.

PENTACHLOROPHENOL

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Produits de substitution

4.1.1 Traitement du bois

- créosote,
- CCA (chrome, cuivre, arsenic),
- coco ammonium chloride,
- chlorure de benzalkonium,
- dichlofluanide,
- propiconazole,
- autres...

4.1.2 Tannerie

- thiobenzothiazoles,
- p-chlorometacrésol,
- méthylène bis-thiocyanate,
- isothiazolone.

4.1.3 Tannerie et textiles banals

D'après (UNEP, 2004), le PCP a été remplacé en Allemagne par les produits suivants :

- o-phénylphénol (oPP; CAS No. 90-43-7),
- 4-chloro-3-méthylphénol (CMK; CAS No. 59-50-7),
- 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT, CAS No. 26530-26-1).

Ces composés ne sont pas tous sans effets néfastes sur l'environnement.

PENTACHLOROPHENOL

4.1.4 Protection des textiles spéciaux (militaires, bâches de transport)

Selon la profession textile, les produits de substitution n'offrent pas des performances comparables (durée de vie très inférieure) et sont plus chers : il y a donc une difficulté potentielle dans ce domaine.

4.2 Techniques alternatives

Lutte contre la coloration du bois : séchage dans un four, pratiqué dans les pays nordiques. (OSPAR)

Couverture et imperméabilisation des aires de traitement et de stockage du bois.

4.3 Traitement des rejets dans l'industrie chimique

D'après le BREF sur les produits chimiques de base, les concentrations de PCP dans les rejets de l'industrie chimique, après traitement, associées à l'emploi des MTD, sont inférieures à 1 µg/l (Commission européenne, 2002).

4.4 Bilan environnemental et sanitaire des alternatives

4.4.1 Traitement du bois

Certaines des alternatives évoquées ci-dessus présentent de façon évidente des inconvénients majeurs qui font douter qu'ils constitueraient une solution durable :

- Créosote : source de HAP (notamment contient en assez fortes proportion naphthalène, phénanthrène, anthracène), qui est également une substance dangereuse prioritaire de la DCE.3
- Dichlofluamide : classé très toxique pour les organismes aquatiques.
- Propiconazole : également très toxique pour les organismes aquatiques (R50-53)
- Isothiazolone : également très toxique pour les organismes aquatiques (R50-53)

4.4.2 Traitement du cuir :

Le p-chlorométacrésol et les thiobenzothiazoles sont des produits fortement toxiques (Commission européenne, 2003a)

³ On peut se reporter à la fiche correspondante dans le présent rapport.

PENTACHLOROPHENOL

4.4.3 Tannerie et textiles

L'o-phénylphénol et le 4-chloro-3-méthylphénol sont classés R50 (très toxiques pour les organismes aquatiques).

On constate donc dans l'ensemble que le plupart des substituts sont très toxiques pour les organismes aquatiques.

5 CONCLUSIONS

L'usage du pentachlorophénol a fait l'objet de fortes restrictions en Europe. Il n'est plus produit en France et n'est plus utilisé en France que pour des activités bien particulières, avec notamment le traitement de textiles utilisés par l'armée ou comme bâches dans le transport de marchandises.

Son usage sera totalement restreint en Europe après 2008. Après cette date, quelques difficultés résiduelles pour parvenir à une suppression totale des rejets pourraient encore subsister :

- présence de PCP dans du bois, des produits textiles ou du cuir importés depuis des pays n'en ayant pas banni l'usage ;
- rejets de PCP par des matériaux ayant été anciennement traités au PCP

Concernant l'usage actuel pour les textiles militaires et les bâches, dont la terminaison est prévue pour 2008, la profession estime ne pas disposer aujourd'hui des produits de substitution adéquats. Il y a donc un risque que le problème lié à ce cas particulier ne soit réglé qu'après 2008.

Si le PCP a été remplacé quasiment intégralement, il faut tout de même souligner que la majorité des substituts se caractérisent pas leur forte toxicité pour les organismes aquatiques.

PENTACHLOROPHENOL

6 REFERENCES

6.1 Bibliographie et Sites Internet consultés

ACTA, 2004, Index phytosanitaire

ADEME, 1998, Pollution des sols liée aux activités de préservation du bois. Coll. : Connaître pour agir - Avril 1998 - 21x29,7 - 104 p.

Chanrion, Emballages en bois, Techniques de l'Ingénieur.

Commission européenne, 2001, Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

Commission européenne, 2002, Reference Document on Best Available Techniques for the Large Volume Organic Chemical Industry.

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

Commission européenne, 2003b, Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry.

FAO/UNEP, 1996, Decision guidance documents, Pentachlorophenol, Joint FAO/UNEP programme for the operation of prior informed consent

IEP (Institute of Environmental Protection), 2002, Preliminary Risk Profile, Pentachlorophenol, prepared for the POPs Expert Group under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution.

OKOPOL, 2003 substitution of hazardous chemicals in products and processes, Report for the Commission of the European Communities.

OSPAR Commission, 2001, Pentachlorophenol, OSPAR Priority Substances Series

UNECE, 2003, Health Risks of Persistent Organic Pollutants from Long-Range Transboundary Air Pollution, Chapter 1 - Pentachlorophenols.

UNEP, 2004, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants - Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention Draft Report.

http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/3rd_session/EGB_3_2/EGB3_2_TheGuide.pdf

PENTACHLOROPHENOL

6.2 Entreprises, organismes et experts interrogés

Agences de l'eau

Auvert et Duval

Centre technique du bois et de l'ameublement

Fédération française de l'acier

KJ Quinn

Union des industries textiles

Univar