

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Dernière mise à jour :25/05/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - R. DUJARDIN - G. LACROIX - J.P. LEFEVRE -
D. OBERSON-GENESTE - M.P. STRUB - S. TISSOT

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer

2,4-DICHLOROPHÉNOL

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	6
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	7
2.1 Paramètres physico-chimiques	7
2.2 Comportement	8
2.2.1 Dans l'eau	8
2.2.2 Dans les sols	9
2.2.3 Dans l'air	9
2.3 Persistance	9
2.3.1 Dégradation abiotique	9
2.3.2 Biodégradation	9
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	10
2.4.1 Organismes aquatiques	10
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	10
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	10
3.1 Devenir dans l'organisme	11
3.2 Toxicologie aiguë	11
3.3 Toxicologie chronique	12
3.3.1 Effets systémiques	12
3.3.2 Effets cancérigènes	14

2,4-DICHLOROPHÉNOL

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	15
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	16
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	16
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	17
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	18
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	18
4.1.1 Organismes aquatiques	18
4.1.2 Organismes terrestres	20
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	20
4.2.1 Organismes aquatiques	20
4.2.2 Organismes terrestres	20
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	21
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	21
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	21
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	21
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	21
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	21
5.4.2 Qualité de l'air	22
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	23
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	23
Propositions de l'INERIS	23
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	23
6.1 Familles de substances	23
6.2 Principes généraux	23
6.2.1 Eau	23
6.2.2 Air	24
6.2.3 Sols	25
6.3 Principales méthodes	25
6.3.1 Présentation des méthodes	25

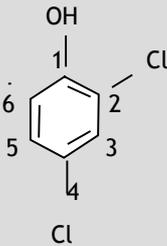
2,4-DICHLOROPHÉNOL

6.3.2 Autres méthodes	29
6.3.3 Tableau de synthèse	29
7. BIBLIOGRAPHIE	30

2,4-DICHLOROPHÉNOL

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
2,4-Dichlorophénol $C_6H_4Cl_2O$	120-83-2	204-429-6	Phénol,2,4-dichloro- 2,4-DCP	Solide sous forme de cristaux ou d'aiguilles
				

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

- 2,6-dichlorophénol (environ 8 %)
- Phénoxyphénols chlorés
- Diphényl-ethers chlorés
- Chlorodibenzofuranes

1.2 Principes de production

Le 2,4-dichlorophénol est obtenu par chloration de phénol ou de monochlorophénol à haute température dans un réacteur en fonte de fer. L'agent de chloration peut être du chlore ou de l'oxychlorure de soufre.

1.3 Utilisations

Les chlorophénols sont utilisés comme intermédiaires de synthèse et interviennent dans la fabrication d'herbicides et d'antiseptiques.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Le 2,4-dichlorophénol est employé également dans la fabrication d'antimites et de produits désinfectants.

1.4 Principales sources d'exposition

La présence de chlorophénols et organohalogénés dans la nature est essentiellement anthropique.

La chloration des eaux usées ou de l'eau de boisson et l'incinération des ordures ménagères peuvent former et libérer dans la nature des quantités importantes de chlorophénols.

Le 2,4-DCP présent dans l'environnement provient également de la contamination par les herbicides et pesticides agricoles ou leurs produits de dégradation.

La chloration des eaux contenant du matériel organique peut conduire à la formation de dichlorophénols dont le 2,4-dichlorophénol (Sithole et Williams, 1986).

Seulement une petite fraction ($\cong 5\%$) des chlorophénols : 2-CP, 2,4-DCP, et 2,4,6-TCP présents dans l'environnement est dispersée dans l'atmosphère. Ces rejets atmosphériques principalement associés à la fabrication et à l'utilisation des chlorophénols peuvent aussi provenir de l'incinération de résidus chlorés.

La majeure partie ($\cong 85\%$) de ces chlorophénols est retrouvée dans les eaux de surfaces.

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	Non disponible
Eaux	
- de surface (rivières)	0,6 $\mu\text{g}/\text{L}_{(1)}$
- de pluie	1 $\text{ng}/\text{L}_{(2)}$
Sols	Non disponible
Sédiments	< 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}_{(3)}$

(1) Données HSDB (2000) pour les rivières européennes.

(2) Estimé à partir des données HSDB (2000).

(3) IUCLID (2000).

La plupart des données disponibles concernent des sites supposés pollués ou mal caractérisés et ne permettent pas d'estimer des concentrations ubiquitaires.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	1 ppm = 6,780 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,147 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	0,21		Verschueren (1996)
Masse molaire (g/mol)	163		Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2000), Lide (2002), Merck (1996), Ullmann (1986)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	210		Guide de la chimie (1999), Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2000), IUCLID (2000), Lide (2002), Ullmann (1986)
Pression de vapeur (Pa)	8,6 à 20 °C 16 à 25 °C		Hempfling <i>et al.</i> , (1997)
Densité -vapeur (par rapport à l'air)	5,62 ⁽¹⁾		HSDB (2000)
-solide	1,39 ⁽²⁾	1,38 - 1,40	HSDB (2000), IUCLID (2000)
Tension superficielle (N/m)	(3)		
Viscosité dynamique (Pa.s)	(3)		
Solubilité (mg/L) dans l'eau	4 500 à 20 - 25 °C		Hempfling <i>et al.</i> , (1997), US EPA (1996)
Log Kow	3,05 ⁽²⁾	2,9 - 3,11	Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2000), OMS IPCS (1989), IUCLID (2000), STF (1991), US EPA (1992,1996)
Koc (L/kg)		83 à supérieur à 5 000 ⁽⁴⁾	Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2000), STF (1991) US EPA (1996)
Coefficient de partage sol-	(6)		

2,4-DICHLOROPHÉNOL

eau: Kd (L/kg)			
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	(6)		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	4.10 ⁻¹ à 20-25 °C (2)	2,75.10 ⁻¹ - 5,87.10 ⁻¹	Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2000), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	3,46.10 ⁻²		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	8,77.10 ⁻⁶		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	8,77.10 ⁻⁶		US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	8,77.10 ⁻⁶		US EPA (1996)

Choix des valeurs :

(1) Par rapport à l'air.

(2) Moyenne arithmétique de plusieurs valeurs.

(3) Non adéquat.

(4) Les valeurs de Koc fournies par les différentes sources bibliographiques sont :

380 et 545 (la seconde valeur est la moyenne géométrique d'une série de valeurs comprises entre 83 et plus de 5 000)(Hempfling *et al.*, 1997); 263, 661 et 708 (HSDB, 2000); 355 (STF, 1991);

d'autre part, des valeurs correspondant à la forme neutre et à la forme ionisée, respectivement 149 et 2,4 sont citées par US EPA (1996).

(5) Mesuré *in vitro* chez l'homme.

(6) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de f_{oc} est issue de mesure de terrain ou par défaut une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour f_{oc_sol} , de 0,05 pour f_{oc_sed} , de 0,1 pour f_{oc_mes} .

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Lorsqu'il atteint les eaux de surface, le 2,4-dichlorophénol a une forte tendance à s'adsorber sur les particules en suspension. La phase demeurant libre dans l'eau se volatilise dans l'atmosphère, des demi-vies de 70 à 514 jours, obtenues par modélisation, ont été rapportées. D'autres études de modélisation ont montré que la demi-vie du 2,4-dichlorophénol dans les systèmes aquatiques variait respectivement de 94 à 306 jours, selon la prise en considération ou non du compartiment "sédiment" dans le modèle.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

2.2.2 Dans les sols

Lorsqu'il est présent dans le sol, le 2,4-dichlorophénol a une mobilité faible à modérée. Compte tenu de sa constante de Henry, la volatilisation du 2,4-dichlorophénol à partir de sols humides constitue un processus de transfert important. Pour les mêmes raisons, la volatilisation à partir d'un sol sec est relativement faible. Dans les sols alcalins (pH = 10), le 2,4-dichlorophénol sera présent sous forme principalement ionisée donc dissociée, ce qui réduit son adsorption sur le matériel particulaire, à l'inverse, dans des sols acides, l'adsorption sera plus élevée, ce qui limitera sa mobilité.

L'adsorption sur les particules de sol est gouvernée par le pH et le pourcentage d'ions oxydes (Artiola-Fortuny et Fuller, 1982). Ces mêmes auteurs rapportent des valeurs de K_{oc} de 200 à 5 000 selon la nature du sol. Compte tenu du pKa de 7,8 à 20 °C, le 2,4-dichlorophénol est sous forme ionisée à pH 10 et sous forme non dissociée à pH <7. La forme ionisée ne s'adsorbe pas sur les sols organiques neutres ou chargés négativement. Il en est de même pour la forme non-ionisée (Johnson *et al.*, 1985).

2.2.3 Dans l'air

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 2,4-dichlorophénol émis dans l'atmosphère n'est présent que sous forme de vapeur. En cas de précipitations, le 2,4-dichlorophénol peut être entraîné par la pluie et s'introduire dans les compartiments terrestres (sols, eau et sédiments).

2.3 Persistance

Le devenir du 2,4-dichlorophénol dans le milieu aquatique a été largement étudié. La persistance est considérablement réduite en présence de microflore adaptée capable de les métaboliser. Cependant, les conditions abiotiques de température et de pH peuvent conduire à une persistance plus élevée (Krijgsheld et Van Der Gen, 1986).

2.3.1 Dégradation abiotique

La dégradation abiotique dans l'atmosphère est gouvernée par la constante de réaction photochimique ; ce taux est évalué à $1,06 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molécule-s}$ à 25 °C, qui correspond à une demi-vie de 15 jours et à la formation de $5 \cdot 10^5$ radicaux hydroxyles par cm^3 .

En raison de l'absence de groupes fonctionnels hydrolysables, le 2,4-dichlorophénol est faiblement hydrolysé dans l'eau.

2.3.2 Biodégradation

En culture statique inoculée par une eau usée de station d'épuration, le 2,4-dichlorophénol est rapidement dégradé à 99 % en 7 jours, et ne requiert pas de processus d'adaptation de la flore microbienne (Tabak *et al.*, 1981). La dégradation complète du 2,4-dichlorophénol se produit en 5 jours dans un montage DBO inoculé par une boue activée (Ingols *et al.*, 1966).

2,4-DICHLOROPHÉNOL

La biodégradation anaérobie, étudiée dans les sédiments de deux plans d'eau a permis d'observer une dégradation complète du 2,4-dichlorophénol en quatre semaines (Rogers et Hale, 1987). La biodégradation du 2,4-dichlorophénol se fait à la fois par voie aérobie et anaérobie. Des valeurs de 79 - 82 % de dégradation après 12 - 14 jours ont été rapportées dans des sols riches en argile dans des conditions aérobies. Des expériences similaires effectuées dans les sédiments ont montré une dégradation de 45 à 73 % sur une période de 15 à 30 jours. La majeure partie de la biodégradation du 2,4-dichlorophénol aboutit à la formation de 4-chlorophénol.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

La bioaccumulation chez les organismes aquatiques est relativement faible. (Krijgsheld et Van Der Gen, 1986). Des facteurs de bioconcentration (BCF) de 7,1 à 69 ont été calculés pour la carpe (CITI, 1992). Des BCF de 34 à 100 ont été calculés pour *Crassius auratus*, et de 257 à 263 pour les algues planctoniques d'eau douce (Suntio *et al.*, 1988). Ces mêmes auteurs ont mesuré un BCF de 10 pour la truite. Le 2,4-dichlorophénol s'accumule principalement dans la bile des poissons. Plusieurs auteurs ont mesuré des concentrations élevées de 2,4-dichlorophénol. Soderstrom *et al.* (1994) ont mesuré des concentration de 240 à 7 700 ng/g de bile chez la perche (*Perca fluviatilis*). Des concentrations de 7 à 20 µg/L ont été mesurées par Hodson *et al.* (1984) dans la bile de catostomes (*Catostomus commersoni*) prélevés en amont et en aval d'une usine papetière utilisant le procédé kraft. L'accumulation de 2,4-dichlorophénol dans le tissu musculaire des poissons demeure cependant relativement faible.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aucune donnée précise sur la bioaccumulation du 2,4-dichlorophénol n'a été trouvée dans la littérature.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (IARC, 1986, 1987 ; OMS-IPCS, 1987, 1989 ; HSDB, 1998 ; US EPA, 2000). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont généralement pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Par voie cutanée, le 2,4-dichlorophénol est rapidement absorbé par la peau.

Par voie orale, le 2,4-dichlorophénol est également très rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal du fait de sa forte solubilité lipidique et sa faible ionisation au pH physiologique. Il s'accumule principalement au niveau du foie et des reins. 80 à 90 % sont éliminés sous forme de glucuronates ou de sulfates par les urines (HSDB, 1998).

Par inhalation, les données relatives au 2,4-dichlorophénol sont inexploitable.

Il a par ailleurs été montré que le caractère lipophile du 2,4-dichlorophénol lui permet de se lier de manière réversible à l'albumine sérique humaine (Judis, 1982).

Études chez l'animal

Les résultats chez l'animal sont similaires à ceux observés chez l'homme.

L'étude de la distribution et du métabolisme du 2,4-dichlorophénol chez le rat a montré que les plus fortes concentrations se retrouvent au niveau des reins, du foie, du tissu adipeux et du cerveau. Il est aussi rapidement métabolisé. La demi-vie de ce composé et de ses conjugués dans le plasma, le cerveau, le foie et les reins se situe dans une fourchette de 4 à 30 minutes (Somani et Khalique, 1982).

Chez le lapin, les sulfates représentent au moins 16 % de l'élimination du 2,4-dichlorophénol par les urines (HSDB, 1998).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Les symptômes les plus fréquents consécutifs à l'exposition aiguë accidentelle ou volontaire au 2,4-dichlorophénol sont des convulsions, une ataxie, des maux de tête et une diminution de la température corporelle (OMS IPCS, 1987 ; Gosselin *et al.*, 1984).

Par inhalation, la sensation de brûlure s'accompagne d'une toux avec irritation de la gorge. Des crampes abdominales sont fréquemment ressenties lors de l'ingestion de 2,4-dichlorophénol (OMS IPCS, 1989).

Le 2,4-dichlorophénol présente une toxicité aiguë plus modérée que les tri-, tétra ou pentachlorophénol.

Cependant l'US EPA et l'OSHA ont été alertés par quatre cas de mort accidentelle survenus entre 1980 et 1998 en milieu industriel. Bien que l'information sur les circonstances des accidents soient très insuffisants, il s'agissait dans la majorité des cas de personnes ayant reçu du 2,4-dichlorophénol en fusion sur la peau (fuite de 2,4-dichlorophénol d'un tuyau sous-pression, vaporisation du produit provoquée par la présence accidentelle d'eau dans un

2,4-DICHLOROPHÉNOL

système à haute température). Les zones de contamination ont été selon les cas limitées au niveau du visage et du cou, ou étendues aux avant-bras, à un genou et une cuisse. Dans un des cas, le sujet a également été exposé au niveau des voies aériennes supérieures en respirant le 2,4-dichlorophénol présent sous forme de vapeurs au moment de l'accident.

La mort des quatre individus a été rapidement provoquée par un collapsus cardiovasculaire. Les autopsies mentionnent dans deux des cas la présence de brûlures au niveau des zones de contact avec le 2,4-dichlorophénol, ainsi qu'un œdème pulmonaire hémorragique. Les analyses biologiques post-mortem réalisées sur deux sujets ont également permis de mesurer des concentrations de 2,4-dichlorophénol de 13,1 mg/L et 24,3 mg/L dans le sang, 6,2 mg/L et 5,3 mg/L dans les urines, ou encore dans le second cas des valeurs de 18,7 mg/L dans la bile et 1,2 mg/L au niveau de l'estomac. Les différentes organisations américaines (US EPA, OSHA, NIOSH) déplorent le manque de données toxicologiques relatives au 2,4-dichlorophénol en fusion et travaillent sur l'élaboration de mesures pratiques destinées à protéger les travailleurs (US EPA, 2000).

Études chez l'animal

L'administration orale de 2,4-dichlorophénol à des rats a permis d'observer après quelques minutes une augmentation de la fréquence respiratoire, suivie par l'apparition d'une perte de la motricité et de fortes convulsions (Clayton et Clayton, 1993, 1994).

Les valeurs des DL₅₀ établies par voie orale chez la souris sont de 1 352 mg/kg pour les femelles et 1 276 mg/kg pour les mâles (Borzelleca *et al.*, 1985).

Un test de toxicité cutanée a permis de définir une DL₅₀ de 780 mg/kg pour une application de 2,4-dichlorophénol en fusion chez le rat (Étude non publiée Rhône Poulenc, 1992).

Par inhalation, la CL₅₀ est de 0,97 mg/L chez le rat pour une exposition de 4 heures (étude non publiée Rhône Poulenc, 1980).

3.3 Toxicologie chronique

Les expositions en milieu professionnel se font essentiellement par contact cutané ou par inhalation. La population générale peut être contaminée par inhalation de l'air ambiant ou ingestion d'eau ou d'aliments contaminés.

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Il existe peu d'informations quantitatives sur les expositions humaines au 2,4-dichlorophénol qui est de plus souvent associé à d'autres composés toxiques. C'est sans doute ce qui explique le peu de données dans la bibliographie mentionnant les effets systémiques du 2,4-dichlorophénol chez l'homme.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

En milieu professionnel, quelques cas de chloracné et de porphyrie ont été décrits aux États-Unis dans des usines de fabrication des 2,4 et 2,4,5-chlorophénols (Bleiberg *et al.*, 1964). Dans cette même étude, l'augmentation de l'excrétion de coproporphyrines chez les ouvriers de la maintenance a été observée, sans pour autant être associée à des troubles hépatiques.

La valeur moyenne de 2,4-dichlorophénol retrouvée dans les urines de travailleurs exposés aux pesticides se situe autour de 203 µg/L (Fatiadi, 1984).

Les troubles neurologiques et psychologiques parfois associés à l'exposition aux chlorophénols ne sont pas documentés en ce qui concerne le 2,4-dichlorophénol.

Études chez l'animal

L'administration pendant 3 mois de 2,4-dichlorophénol dans l'eau de boisson à des souris des deux sexes correspondant à des doses journalières variant de 50 à 500 mg/kg/jour n'a entraîné aucune perturbation dans la prise de poids des animaux. Les quelques différences hématologiques observées chez les mâles (augmentation des leucocytes) et paramètres biochimiques chez les femelles (diminution de la créatinine sanguine) ne constituent pas des signes de toxicité importants (Borzelleca *et al.*, 1985).

Dans une autre étude de protocole similaire, où les souris ont reçu dans l'alimentation des doses journalières d'environ 230 mg/kg/jour pendant 6 mois, les auteurs ont pu observer l'augmentation transitoire du volume des hépatocytes (Kobayashi *et al.*, 1972). C'est sur la base de ces effets qu'un NOEL de 100 mg/kg/jour a été calculé dans cette étude. Par contre l'analyse histologique des reins, de la rate et des glandes surrénales n'a montré aucune lésion particulière.

Aux doses estimées à 0,3, 3 et 30 mg/kg/jour (exposition prénatale de 90 jours et post-natale de 15 semaines), les auteurs ont mis en évidence chez les jeunes rats l'augmentation dose dépendante d'anticorps sériques de l'hémocyanine de mollusque, correspondant à un test de développement de la compétence immunitaire, de même qu'à la plus forte dose l'augmentation significative du poids du foie et de la rate. L'adjuvant complet de Freund a entraîné chez les animaux exposés à la concentration de 3 mg/kg/jour de 2,4-dichlorophénol une diminution significative de la réponse d'hypersensibilité retardée (Exon et Koller, 1985).

Faisant référence aux modifications de la réponse immunitaire, un NOEL de 0,3 mg/kg/jour a été établi pour cette étude. On peut remarquer qu'il est bien inférieur au NOEL de 100 mg/kg/jour établi par Kobayashi *et al.*, (1972) mentionné précédemment.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
2,4-dichlorophénol	Inhalation	ND*	ND*	Foie	Rate
	Ingestion	rapide	rapide	S.I.**	Peau
	Cutanée	rapide	rapide		

*ND : non déterminé

**S.I. : système immunitaire

3.3.2 Effets cancérogènes

- Classification

L'Union Européenne

Non classé cancérogène, (JOCE, 2001).

CIRC - IARC

Classification des chlorophénols en 2B, le mélange des chlorophénols pourrait être cancérogène pour l'homme (IARC, 1987).

US EPA (IRIS)

Le 2,4-dichlorophénol n'a pas fait l'objet d'une évaluation complète permettant de statuer sur son potentiel cancérogène chez l'homme.

- Études principales

Le CIRC/IARC a basé la classification des chlorophénols en 2B sur la base d'études concernant des expositions à des mélanges de chlorophénols pas toujours identifiés (IARC, 1987). Le 2,4-dichlorophénol n'a pas fait l'objet d'une classification individuelle.

L'IARC mentionne néanmoins l'étude de Lynge qui décrit l'augmentation de cancers du poumon et sarcomes des tissus conjonctifs dans certaines sous-populations travaillant dans des usines de production d'herbicides du groupe des chlorophénols (dichlorophénol et 4-chloro-ortho-crésol) au Danemark entre 1951 et 1959. Bien que l'exposition des personnes à la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine semble peu probable dans la mesure où les usines de production de trichlorophénol ont été écartées, les auteurs n'excluent cependant pas la présence de nombreux autres biais et ne peuvent conclure quant au pouvoir cancérogène du 2,4-dichlorophénol (Lynge, 1985).

Dans une autre étude réalisée sur 4 500 travailleurs, exposés non exclusivement au 2,4-dichlorophénol, une augmentation significative de l'incidence de cancers du poumon, cancers

2,4-DICHLOROPHÉNOL

du rectum et sarcomes des tissus conjonctifs a été observée chez les hommes. Chez les femmes, les tumeurs se situaient au niveau ORL. La présence de nombreuses substances en mélange ne permet pas dans cette étude de conclure sur le caractère cancérigène du 2,4-dichlorophénol (US EPA, 1987).

Une étude plus récente ayant suivi 878 salariés exposés professionnellement au 2,4-dichlorophénol entre 1945 et 1983 montre un excès de cancers lymphatiques et hématopoïétiques. L'exposition à d'autres chlorophénols ou contaminants n'est pas non plus exclue (Bond *et al.*, 1988).

Aucune activité cancérigène du 2,4-dichlorophénol n'a été mise en évidence dans les deux études menées chez la souris (B6C3F1) et le rat (F344/N) pour des administrations quotidiennes par voie orale comprises entre 2,5 et 10 ppm sur une période de 2 ans (NTP, 1988).

In vitro, le 2,4-dichlorophénol n'induit pas l'augmentation de la synthèse d'ADN sur cellules hépatiques de rats (IARC, 1987).

Caractère génotoxique : le 2,4-dichlorophénol a été examiné par l'Union Européenne mais n'a pas été classé (JOCE, 2001).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

Il n'existe pas de données publiées chez l'homme.

Études chez l'animal

Des études d'exposition prénatale et/ou postnatale ont été réalisées chez le rat (Exon *et al.*, 1984). Les femelles sont pendant toute la période de reproduction et de parturition exposées à différentes doses (3 ppm, 30 ppm ou 300 ppm) de 2,4-dichlorophénol administrées dans l'eau de boisson (0,3, 2 et 15 mg/kg p.c./j). A la naissance, les animaux ayant été exposés à une concentration prénatale de 300 ppm de 2,4-dichlorophénol présentent une taille significativement plus petite que les animaux témoins, alors que le foie et le thymus sont au contraire plus volumineux. On observe également sur ces animaux une augmentation des taux de globules rouges et d'hémoglobine.

Dans une seconde étude réalisée sur des souris exposées 90 jours en période prénatale, puis durant toute la période de gestation à des doses ne dépassant pas 500 mg/kg/j (eau de boisson), les auteurs n'ont mis en évidence aucun effet sur la reproduction (implantation, résorption, nombre de mort-nés, poids, indice de fertilité) (Seyler *et al.*, 1984).

En revanche, l'administration de doses croissantes de 2,4-dichlorophénol administrées par gavage à des rates entre le 6^e et le 15^e jours de gestation a entraîné une perte de poids dès 375 mg/kg/j. A la plus forte de dose de 750 mg/kg/j, un retard d'ossification, une augmentation du nombre de résorptions et une réduction du poids des fœtus non viables ont

2,4-DICHLOROPHÉNOL

été observés (Rodwell *et al.*, 1989). Seyler *et al.* (1984) ont par ailleurs montré chez le rat que la motilité et la pénétration des spermatozoïdes n'étaient pas altérées par l'exposition chronique (50 à 500 mg/kg/jour) de 2,4-dichlorophénol.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
ATSDR	Orale (subchronique)	100	MRL = 3.10^{-3} mg/kg/jour	1999
US EPA	Orale (subchronique)	100	RfD = 3.10^{-3} mg/kg/jour	1988

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Les valeurs de MRL ($3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/jour) et RfD ($3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/jour) établies respectivement par l'ATSDR (1999) et l'US EPA (IRIS) (1988) pour le 2,4-dichlorophénol font toutes deux référence à la même étude (Exon et Koller, 1985).

Ces valeurs sont fondées sur les modifications de la réponse immunitaire chez le rat exposé au 2,4-dichlorophénol dans l'eau de boisson. Un NOEL de 0,3 mg/kg/jour a été défini pour cette étude.

Facteurs d'incertitude : un facteur d'incertitude de 100 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme et pour tenir compte des populations sensibles. En considérant que les animaux sont, en plus des 15 semaines de leur vie, exposés *in utero* puis via le lait maternel, un facteur d'incertitude supplémentaire n'a pas été jugé nécessaire.

Calcul : $0,3 \text{ mg/kg/j} \times 1/100 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
RIVM	Orale	100	TDI = $3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	2001

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose une TDI de $3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/jour pour une exposition chronique au 2,4-dichlorophénol par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est fondée sur les modifications de la réponse immunitaire chez le rat exposé au 2,4-dichlorophénol dans l'eau de boisson (Exon and Koller, 1985). Pour cette étude, un NOEL de 0,3 mg/kg/j a été établi.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 100 est appliqué pour tenir compte de la variabilité intra- (facteur 10) et inter-espèces (facteur 10).

2,4-DICHLOROPHÉNOL

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Algues	<i>Chlorella vulgaris</i> (algue verte)	EC ₅₀ 96h	9 200 µg/L	Shigeoka, <i>et al.</i> , 1988 a
Algues	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (algue verte)	EC ₅₀ 48h	11 500 µg/L	Kuhn et Pattard, 1990
Algues	<i>Selenastrum capricornutum</i> (algue verte)	EC ₅₀ 96 h	14 000 µg/L	Shigeoka <i>et al.</i> , 1988 b
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 48 h	2 600 µg/L	Leblanc, 1980
	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 96 h	2 600 µg/L	Leblanc, 1980
Poissons	<i>Carassius auratus</i>	Cl ₅₀ 96 h	1 003 µg/L	Birge <i>et al.</i> , 1979
	<i>Lepomis macrochirus</i>	CL ₅₀ 24 h	4 700 µg/L	Buccafusco <i>et al.</i> , 1981
	<i>Lepomis macrochirus</i>	CL ₅₀ 96 h	2 000 µg/L	Buccafusco <i>et al.</i> , 1981
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 24 h	3 741 µg/L	Kennedy, 1990

2,4-DICHLOROPHÉNOL

	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 48 h	3 396 µg/L	Kennedy, 1990
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 72 h	2 831 µg/L	Kennedy, 1990
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 h	2 600 µg/L	Hodson <i>et al.</i> , 1984
	<i>Oryzias latipes</i> Médaka	CL ₅₀ 96 h	6 300 µg/L	Shigeoka <i>et al.</i> , 1988a
	<i>Oryzias latipes</i> Médaka	CL ₅₀ 15D	1 000 µg/L	Shigeoka <i>et al.</i> , 1988a
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96h	8 720 µg/L ⁽¹⁾	⁽¹⁾
	<i>Pimephales promelas</i> juvéniles de 35 jours	CL ₅₀ 8D	6 500 µg/L ⁽¹⁾	Phipps <i>et al.</i> , 1981
	<i>Pimephales promelas</i> juvéniles de 1 jour	CL ₅₀ 7D	3 480 µg/L	Mayes <i>et al.</i> , 1988
	<i>Platichthys flesus</i> poisson plat eau marine	CL ₅₀ 96 h	6 410 µg/L	Smith <i>et al.</i> , 1994
	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 24 h	2 930 µg/L	Benoit-Guyod <i>et al.</i> , 1984
	<i>Salmo trutta</i>	CL ₅₀ 24 h	1 700 µg/L	Hattula <i>et al.</i> , 1981
	<i>Solea solea</i>	CL ₅₀ 96 h	5 130 µg/L	Smith <i>et al.</i> , 1994
Organismes benthiques	Aucune donnée disponible			
Autres	<i>Allorchestes compressa</i> (amphipoe marin)	LOEC mortalité 96 h	71,0 µg/L	Burridge <i>et al.</i> , 1995
		NOEC mortalité 96 h	66.6 µg/L	Burridge <i>et al.</i> , 1995
	<i>Cambaridae</i>		7 500 µg/L	Telford, 1974

Moyenne de 4 valeurs - Geiger *et al.*, 1985, Phipps *et al.*, 1981, Broderius *et al.*, 1995

Aucun résultat de toxicité sur organismes benthiques n'est disponible dans la littérature.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

4.1.2 Organismes terrestres

Aucun résultat avec des organismes terrestres n'est disponible.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

Aucun résultat avec des organismes benthiques n'est disponible.

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Algues	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	CE ₁₀ (croissance)	6,3 mg/L	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
Algues	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	CE ₁₀ (biomasse)	2,4 mg/L	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	NOEC reproduction	210 µg/L	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
Poissons	<i>Pimephales promelas</i>	croissance 28 D (juvéniles)	290 µg/L	Holcombe <i>et al.</i> , 1982
		Croissance 28D (embryons)	460 µg/L	
Organismes benthiques	n.d.			
Autres	n.d.			

4.2.2 Organismes terrestres

Aucun résultat avec des organismes terrestres n'est disponible.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Indication(s) de danger : T, N

Phrases de risque : R22 - 24 - 34 - 51/53

Conseils de prudence : S 1/2 - 26 - 36/37/39 - 45 - 61

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1130 - 1131 - 1155

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- Air : non concerné
- Indices biologiques d'exposition : non concerné

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Non concerné.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Non concerné.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Par manque de données, l'OMS n'a pu déterminer de valeur guide.

5.4.2 Qualité de l'air

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000).

Non concerné.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND*
Urine	ND*
Cheveux	ND*
Placenta	ND*

*ND : Non Disponible

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

On dispose d'une donnée de toxicité chronique sur microcrustacé (*Daphnia magna*) à partir de laquelle on peut dériver une PNEC aquatique en appliquant un facteur 10 :

PNEC eau = 21 µg/L

6. METHODES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Chlorophénols.

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Echantillonnage :

Prélèvement en flacon bouché ou scellé : au moment du prélèvement, bien rincer le flacon avec l'eau à analyser et prélever à ras bord. L'emploi de flacon en verre ou en acier inoxydable est fortement conseillé. L'échantillon doit être extrait de préférence dans les deux jours suivant le prélèvement (risques de dégradation) ; si cela n'est pas possible, conserver les échantillons à l'abri de la lumière et à 4 °C. En présence d'halogènes libres ou d'oxydants provenant de processus de traitement microbiologique, ajouter quelques cristaux de thiosulfate de sodium pentahydraté ou 0,1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium à 10 % (m/m) pour 125 mL d'échantillon. Pour éviter d'autres interférences, il est conseillé de ne pas ajouter d'autre agent de conservation.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Extraction :

L'échantillon d'eau peut être considéré propre ou sale. Dans tous les cas, on ajoute un étalon interne à l'échantillon d'eau.

Dans le cas où l'eau est sale, on procède à une partition acide/base avant l'étape de dérivation : extraction par du toluène à pH acide (≈ 4), lavage de l'extrait toluène par une solution aqueuse alcaline. Cette solution aqueuse alcaline fait ensuite l'objet de la dérivation par acétylation, puis d'une extraction des composés acétylés par de l'hexane.

Dans le cas où l'échantillon est propre, l'eau est neutralisée avant de réaliser l'acétylation ; les dérivés acétylés sont ensuite extraits par de l'hexane.

Dosage :

Le dosage se fait dans un premier temps après séparation des composés sur une colonne chromatographique en phase gazeuse, et dans un deuxième temps, à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (ECD).

6.2.2 Air

Echantillonnage :

Aucune méthode spécifique aux chlorophénols n'a été relevée, il existe cependant les méthodes **OSHA N° 39 - Pentachlorophénol**, **OSHA N° 45 2,3,4,6-Tétrachlorophénol** qui font référence à un prélèvement sur résine XAD2 à 0,2 L/min pendant 4 heures et **NIOSH 5512 - Pentachlorophénol** qui fait référence à un prélèvement sur filtre en ester de cellulose puis dans un barboteur rempli avec de l'éthylène glycol.

Extraction :

Aucune méthode spécifique aux chlorophénols n'a été relevée, il existe cependant les méthodes **OSHA N° 39 - Pentachlorophénol** et **OSHA N° 45 2,3,4,6-Tétrachlorophénol** qui font référence à un prélèvement sur résine XAD2, ces résines sont alors désorbées par du méthanol. Pour ce qui est de la norme **NIOSH 5512 - Pentachlorophénol**, le prélèvement est opéré sur un ensemble membrane ester de cellulose (filtre) + barboteur éthylène glycol ; le filtre est désorbé par l'éthylène glycol contenu dans le barboteur puis on ajoute une quantité connue de méthanol avant analyse.

Dosage :

Aucune méthode spécifique aux chlorophénols n'a été relevée, il existe cependant les méthodes **OSHA N° 39 - Pentachlorophénol**, **OSHA N° 45 2,3,4,6-Tétrachlorophénol** et **NIOSH 5512 - Pentachlorophénol** qui font référence à un dosage par chromatographie en phase liquide avec détection UV.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

6.2.3 Sols

Echantillonnage :

Prélèvement d'un échantillon de sol : Il est conseillé d'éviter au maximum tout remaniement des échantillons. Il est impossible d'obtenir des échantillons composites sans pertes sévères en produits volatils. Les échantillons de sols doivent être transportés et conservés en bocaux hermétiques en verre, à l'obscurité et au froid à 4 ± 2 °C. L'analyse de l'échantillon doit se faire dans les plus brefs délais (48 h max.). La conservation maximale de l'échantillon est de 4 jours.

Extraction :

L'échantillon de sol (auquel on a ajouté l'étalon interne) est acidifié puis extrait par un mélange hexane-acétone (50 : 50) aux ultrasons. La phase organique est lavée par une solution alcaline. La phase aqueuse alcaline est récupérée, acidifiée et extraite de nouveau par de l'hexane. Enfin, la phase hexane est ré-extraite par une solution de carbonate de potassium et les chlorophénols contenus dans cette phase sont acétylés.

Dosage :

Le dosage se fait dans un premier temps après séparation des composés sur une colonne chromatographique en phase gazeuse, et dans un deuxième temps, à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (ECD).

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / ISO 14507 (septembre 2003) : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

- Domaine d'application

La norme définit une méthode de prétraitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques. Le prétraitement décrit dans la norme a pour but de préparer un échantillon pour essai dans lequel la concentration de contaminant est aussi proche que possible de celle du sol d'origine.

- Principe

Pour la détermination des composés peu volatils (composés définis comme ayant un point d'ébullition supérieur à 300 °C, pour une pression de 101 KPa), ce qui est le cas du phénanthrène, les aliquotes de l'échantillon peuvent être séchés, voire broyés avant d'être extraits selon la procédure analytique. Si l'on décide d'exprimer les résultats en échantillon composite, on peut réaliser d'abord des extraits individuels qui sont ensuite mélangés, ou mélanger des prélèvements pour obtenir un échantillon composite.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

- Interférences

Les échantillons pour essai peuvent être prélevés et extraits *in situ* à condition de disposer des dispositifs adéquats. Il convient de prendre des précautions pour éviter toute contamination du liquide d'extraction. Ceci doit être contrôlé par des essais à blanc soumis aux mêmes procédures que les échantillons.

B / XP X 31- 613 (1997) : Qualité des sols - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvement dynamique des gaz dans les sols en vue d'un criblage de terrain.

Domaine d'application

Cette norme présente les différentes méthodes de prélèvement de gaz qui peuvent être mises en œuvre lors d'un criblage de terrain. Les méthodes permettent de détecter et de délimiter une zone polluée par une analyse de la phase gazeuse interstitielle de la zone non saturée. Les mesures réalisées n'ont qu'un caractère semi-quantitatif. Les échantillons peuvent être traités sur place en ligne ou prélevés pour analyse en laboratoire.

Principe

Une fois la canne enfoncée à la profondeur désirée, elle est reliée à un système de pompage par l'intermédiaire d'un tube inerte.

L'opération comprendra les trois étapes suivantes :

- Purge du système pour éliminer l'air ambiant du système de prélèvement. Le pompage de cinq fois son volume est recommandé avant la mesure ou le prélèvement.
- Prélèvement des gaz :
 - par connexion à la canne d'un tube inerte (ce qui permet une mesure immédiate en continu),
 - par une seringue volumétrique étanche au gaz à travers un septum ou un tube inerte placé sur le circuit (ce qui permet une analyse sur site à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse),
 - par aspiration d'un volume connu de gaz à travers un tube d'adsorption (ce qui permet une analyse immédiate ou ultérieure),
 - par collecte des gaz du sol dans des conteneurs souples et rigides (ce qui permet une analyse ultérieure de contrôle).
 - Nettoyage du système à chaque fois que la canne est retirée du sol.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Les méthodes ne concernent que les mesures de gaz à faible profondeur (< 3 mètres), dans des sols à perméabilité moyenne (10^{-5} m/s) et en zone non saturée. Elles sont également limitées par la résistance du milieu à l'enfoncement de la canne de prélèvement.

Interférences

Les conditions climatiques et météorologiques ont une grande influence sur les gaz des sols. En effet, les mesures ne sont pas recommandées dans certaines conditions climatiques comme par exemple les périodes de gel ou de fortes pluies.

Nota: les chlorophénols sont des composés très réactifs qui ont tendance à se fixer sur toutes les surfaces (ligne d'échantillonnage, ampoule, etc). Cela risque de fausser l'analyse ; il est donc indispensable de prendre toutes les précautions en terme de passivation pour ces matériaux.

C / Projet ISO/CD 14154 (Février 1998) : Qualité des sols - Détermination de certains chlorophénols dans les sols - Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Domaine d'application

Ce projet présente une méthode de détermination de 15 chlorophénols, dont le 2,4-dichlorophénol, dans des échantillons de sol par dosage en chromatographie en phase gazeuse. Elle peut être également utilisée sur d'autres matrices solides comme les sédiments et les déchets solides.

La limite de quantification est de 0,01 à 0,05 mg/kg.

Principe

La méthode met en œuvre une extraction liquide-solide en milieu tamponné, suivie par une acétylation puis d'une extraction liquide-liquide. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons.

Interférences

Un blanc d'échantillon et un échantillon de référence doivent être analysés pour chaque série d'échantillons afin de déterminer les interférences pouvant apparaître durant l'extraction.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

D / NF EN 12673 (T 90-126) - (mars 1999) : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.

Domaine d'application

Cette norme européenne décrit le dosage par chromatographie en phase gazeuse de 19 chlorophénols, dont le 2,4-dichlorophénol, dans les eaux destinées à la consommation humaine, les eaux souterraines, les eaux de pluie, les eaux résiduaires, les eaux de mer et les eaux de surface.

Cette méthode permet de doser les chlorophénols sur une gamme allant de 0,1 µg/L à 1 mg/L environ, en fonction du degré de chloration des molécules et de la nature des eaux.

Cette présente norme décrit l'échantillonnage en faisant référence aux normes suivantes :

EN 25667 - Qualité de l'eau - Echantillonnage - Partie 1 et 2

ISO 5667 - Qualité de l'eau - Echantillonnage - Parties 5, 6, 8, 9, 10, 11.

Principe

La norme décrit un processus d'acétylation suivi d'une extraction liquide-liquide. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons. Une purification par partition acide/base peut être réalisée si nécessaire avant le traitement d'acétylation (cas des eaux sales principalement).

Interférences

Les agents de surfaces, les émulsifiants, les concentrations plus fortes de solvants polaires et autres substances phénoliques peuvent affecter l'étape de dérivatisation et d'extraction. Les particules présentes dans l'eau peuvent également créer des interférences et réduire le rendement. La présence dans l'eau d'une deuxième phase liquide perturbe l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et l'enrichissement. Dans ces cas là, l'examen se limite à la phase aqueuse et la portion de phase non aqueuse doit être notée séparément dans le rapport d'essai.

E / OSHA N° 45 (octobre 1983) : 2,3,4,6-Tétrachlorophénol (TCP).

Domaine d'application

Cette méthode décrit le prélèvement dans l'air, l'extraction et le dosage par chromatographie en phase liquide du 2,3,4,6-tétrachlorophénol ; elle peut s'appliquer au 2,4-dichlorophénol, sous réserve de valider au préalable les conditions du piégeage (débit et volume de prélèvement) et d'adapter les conditions d'élution HPLC.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Principe

Le prélèvement est réalisé par piégeage sur deux tubes de résine XAD-2 en série reliés à une pompe réglée à un débit de 0,2 L/min pour un volume de prélèvement de 48 L. Chaque tube de résine est ensuite désorbé par du méthanol.

L'extrait est analysé en chromatographie en phase liquide avec détection UV à 210 nm.

La limite inférieure de quantification du 2,3,4,6-tétrachlorophénol est de 0,003 mg/m³.

Interférences

Tout composé ayant le même temps de rétention que le 2,4-dichlorophénol. Cette méthode HPLC ne permet pas de différencier les isomères du dichlorophénol ; toutefois, les facteurs de réponse de ces isomères peuvent être considérés comme identiques à 210 nm.

6.3.2 Autres méthodes

Pour les prélèvements d'air, on peut opérer un piégeage sur support gel de silice à deux zones (150 mg/150 mg).

Les chlorophénols (dont le 2,6-di, mais aussi le 2,4-di et le 2,4,6-trichlorophénol) piégés sur le support gel de silice sont dosés par chromatographie en phase gazeuse / détection capture d'électrons (CG / ECD) en mettant en œuvre le protocole suivant :

- désorption de chaque zone du support de prélèvement (zone A et zone B séparément) par de l'eau,
- acétylation et extraction des dérivés formés par de l'hexane en milieu tamponné,
- quantification selon la méthode de l'étalonnage interne (bromophénol).

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	E	D	A, B
Extraction	E	D	C
Dosage	E	D	C

2,4-DICHLOROPHÉNOL

7. BIBLIOGRAPHIE

Artiola-Fortuny J. and Fuller W.H. (1982) - Adsorption of some mono-hydroxybenzene derivatives by soils. *Soil Sci*, **133**, 218-227.

ATSDR (1997) - Toxicological Profile for 2,4 dichlorophenol Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Georgia. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J. (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. report 711 701 025.

Benoit-Guyod J.L., Andre C. and Clavel K. (1984) - Chlorophenols: Degradation and Toxicity. *J Fr Hydrol*, **15**, 3, 249-266.

Birge W.J., Black J.A., Hudson J.E. and Bruser D.M. (1979) - Embryon-larval toxicity tests with organic compounds. Aquatic toxicology. Philadelphia, ASTM ST 667 American Society for Testing and Materials. L. L. Marking and R. A. Kirmele

Bleiberg J., Wallen M., Brodtkin R. and Applebaum I.L. (1964) - Industrially acquired porphyria. *Arch Dermatol*, **89**, 793-797.

Bond G.G., Wetterstroem N.H., Roush G.J., McLaren E.A., Lipps T.E. and Cook R.R. (1988) - Cause specific mortality among employees engaged in the manufacture, formulation, or packaging of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and related salts. *Br J Ind Med*, **45**, 2, 98-105.

Borzelleca J.F., Hayes J.R., Condie L.W. and Egle J.L., Jr. (1985) - Acute and subchronic toxicity of 2,4-dichlorophenol in CD-1 mice. *Fundam Appl Toxicol*, **5**, 3, 478-486.

Broderius S.J., Kahl M.D. and Høglund M.D. (1995) - Use of Joint Toxic Response to Define the Primary Mode of Toxic Action for Diverse Industrial Organic Chemicals. *Environ Toxicol Chem*, **14**, 9, 1591-1605.

Buccafusco R.J., Ells S.J. and LeBlanc G.A. (1981) - Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **26**, 4, 446-452.

Burrige T.R., Lavery T. and Lam P.K. (1995) - Acute toxicity tests using *Phyllospora comosa* (Labillardiere) C. Agardh (*Phaeophyta: Fucales*) and *Allorchestes compressa* Dana (*Crustacea: Amphipoda*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **55**, 4, 621-628.

CE (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the European Commission, Luxembourg.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté Européenne, Luxembourg.

CITI (1992) - Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CACL Japan; Published by Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center. ISBN 4-89074-101-1.

Clayton G.D. and Clayton F.E. (1993-1994) Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, In: Eds, John Wiley and Sons Inc, New York.

EPA/OSHA (Fev 2000) - Chemical advisory and notice of potential risk: skin exposure to molten 2,4-Dichlorophenol can cause rapid death.

Exon J.H., Henningsen G.M., Osborne C.A. and Koller L.D. (1984) - Toxicologic, pathologic, and immunotoxic effects of 2,4-dichlorophenol in rats. *J Toxicol Environ Health*, **14**, 5-6, 723-730.

Exon J.H. and Koller L.D. (1985) - Toxicity of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol. Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects. Chelsea, Lewis Publishers. Jolley *et al.*, vol 5, pp. 307-330

Fatiadi A.J. (1984) - Priority toxic pollutants in human urine: Their occurrence and analysis. *Environ Int*, **10**, 175-205.

Geiger D.L., Northcott C.E., Call D.J. and Brooke L.T. (1985) - Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*). Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin, Superior, WI.326.

Gosselin R.E., Smith R.P. and Hodge H.C. (1984) - Chemical Toxicology of Commercial Products. Baltimore, Williams and Wilkins.

Guide de la chimie (1999) - 2,4-dichlorophénol. Paris. CHIMEDIT, p 364

Hattula M.L., Wasenius V.M., Reunanen H. and Arstila A.U. (1981) - Acute Toxicity of Some Chlorinated Phenols, Catechols, and Cresols to Trout. *Bull Environ Contam Toxicol*, **26**, 3, 295-298.

Hempfling R., Doetsch P., Stubenrauch S., Mahr A., Bauer D., Koschmieder H.J. and Grünhoff D. (1997) - USM-System zur Atlantenbeurteilung - Instrumente für die pfadübergreifende Abschätzung und Beurteilung von atlasverdächtigen Flächen Institut Fresenius, Erlangen & Focon-Ingenieurgesellschaft, Aachen.

Hodson P.V., Dixon D.G. and Kaiser K.L.E. (1984) - Measurement of Median Lethal Dose As a Rapid Indication of Contaminant Toxicity to Fish. *Environ Toxicol Chem*, **3**, 2, 243-254.

Holcombe G.W., Gary P. and Fiandt J.T. (1982) - Effects of phenol 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol on embryo larval, and early-juvenile fathead minnows. *Arch Environ Contam Toxicol*, **11**, 1, 73-78.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

HSDB (1998) - 2,4 dichlorophenol. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2000) - 2,4 dichlorophenol. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

IARC (1986) - Occupational exposures to chlorophenols: Some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, World Health Organization, International Agency for research on Cancer, vol 41, pp. 319-356

IARC (1987) - 2,4 dichlorophenol - Genetic and related effects: an updating of selected IARC monographs. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, World Health Organization, International Agency for research on Cancer, suppl 6, p 281

Ingols R.S., Gaffney P.E. and Stevenson P.C. (1966) - Biological activity of halophenols. *J Water Pollut Control Fed*, **38**, 4, 629-635.

IUCLID (2000) - 2,4-dichlorophenol. International Uniform Chemical Information Database, European Commission Ispra, Italie. CD.

JOCE (2001) - Commission Directive 2001/59 /EC, 28th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Johnson R.L., Brillaante S.M., Isabelle L.M., Houck J.E. and Pankow J.F. (1985) - Migration of chlorophenolic compounds at the chemical waste disposal site at alkali, Lake Oregon - 2. Contaminant distributions, transport, and retardation. *Ground Water*, **23**, 5, 652-666.

Judis J. (1982) - Binding of selected phenol derivatives to human serum proteins. *J Pharm Sci*, **71**, 10, 1145-1147.

Kennedy C.J. (1990) Toxicokinetic Studies of Chlorinated Phenols and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). Ph.D. Thesis, Simon Fraser University, Canada:188 p.; *Diss Abstr Int B Sci Eng*, **53**(1):18 (1992)].

Kobayashi S., Fukuda K., Kawaguchi K., Toda C.H. and Kawamura H. (1972) - Chronic toxicity of residual metabolites of pesticides. *J Med Soc*, **19**, 356-362.

Krijgsheld K.R. and Van Der Gen A. (1986) - Assessment of the impact of the emission of certain organochlorine compounds on the aquatic environment. Part I: monochlorophenols and 2,4 dichlorophenol. *Chemosphere*, **15**, 97, 825-860.

Kuhn R. and Pattard M. (1990) - Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to Green Algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the Cell Multiplication Inhibition Test. *Water Res*, **24**, 1, 31-38.

Kuhn R., Pattard M., Parnak K.-D. and Winter A. (1989) - Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia Magna* in the 21 day reproduction test. *Water Res*, **25**, 4, 501-510.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

LeBlanc G.A. (1980) - Acute Toxicity of Priority Pollutants to Water Flea (*Daphnia magna*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **24**, 5, 684-691.

Lide D.R. (2002) - 2,4 dichlorophenol. Handbook of Chemistry and Physics. New York, CRC Press, 83th Ed.

Lyng E. (1985) - A follow-up study of cancer incidence among workers in manufacture of phenoxy herbicides in Denmark. *Br J Cancer*, **52**, 2, 259-270.

Mayes M.A., Shafer T.J. and Barron M.G. (1988) - Critical Evaluation of the Fathead Minnow 7-Day Static Renewal Test. *Chemosphere*, **17**, 11, 2243-2252.

Merck (1996) - The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Ralway, N.J., USA, Merck and co., Inc. 12th Ed.

NTP (1988) - Review of current DHHS, DOE and EPA research related to toxicology-Fiscal year 1988. National Toxicology Program, US Department of health and human services, Public health service.

OMS IPCS (1987) - Environmental health criteria 71: Pentachlorophenol. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

OMS IPCS (1989) - Environmental Health Criteria 93: chlorophenols other than pentachlorophenol. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen, 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

Phipps G.L., Holcombe G. and Fiandt J.T. (1981) - Acute Toxicity of Phenol and Substituted Phenols to the Fathead Minnow. *Bull Environ Contam Toxicol*, **26**, 5, 585-593.

Rodwell D.E., Wilson R.D., Nemeč M.D. and Mercieca M.D. (1989) - Teratogenic assessment of 2,4-dichlorophenol in Fischer 344 rats. *Fundam Appl Toxicol*, **13**, 4, 635-640.

Rogers J.E. and Hale D.D. (1987) - Anaerobic degradation of dichlorophenol isomers in freshwater pond sediments. Amer Chem Soc Div Environ Chem Preprints. New Orleans, vol 27, pp. 699-701

Seyler D.E., East J.M., Condie L.W. and Borzelleca J.F. (1984) - The use of in vitro methods for assessing reproductive toxicity. Dichlorophenols. *Toxicol Lett*, **20**, 3, 309-315.

SFSP (1999) - L'incinération des déchets et la santé publique. Collection Santé et Société, Société Française de Santé Publique, vol 7.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

Shigeoka T., Yamagata T., Minoda T. and Yamauchi F. (1988a) - Acute Toxicity and Hatching Inhibition of Chlorophenols to Japanese Medaka, *Oryzias latipes* and Structure-Activity Relationships. *J Hyg Chem*, **34**, 4, 343-349.

Shigeoka T., Yamagata T., Minoda T. and Yamauchi F. (1988b) - Acute Toxicity of Chlorophenols to Green Algae, *Selenastrum capricornutum* and *Chlorella vulgaris*, and Quantitative Structure-Activity Relationships. *Environ Toxicol Chem*, **7**, 10, 847-854.

Sithole B.B. and Williams D.T. (1986) - Halogenated phenols in water at forty Canadian potable water treatment facilities. *J Assoc Off Anal Chem*, **69**, 5, 807-810.

Smith S., Furay V.J., Layiwola P.J. and Menezes-Filho J.A. (1994) - Evaluation of the Toxicity and Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) of Chlorophenols to the Copepodid Stage of a Marine Copepod. *Chemosphere*, **28**, 4, 825-836.

Soderstrom M., Wachtmeister C.A. and Forlin L. (1994) - Analysis of chlorophenolics from bleach kraft mill effluents (BKME) in bile of perch (*perca fluviatilis*) from the baltic also measuring chlorocatechols. *Chemosphere*, **28**, 9, 1701-1719.

Somani S.M. and Khalique A. (1982) - Distribution and metabolism of 2,4-dichlorophenol in rats. *J Toxicol Environ Health*, **9**, 5-6, 889-897.

STF (1991) - Soil Transport and Fate Database 2.0 and Model Management System). Logan, Utah, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. R. C. Sims, J. L. Sims and S. G. Hansen.

Suntio L.R., Shiu W.Y. and Mackay D. (1988) - A review of the nature and properties of chemicals present in pulp mill effluents. *Chemosphere*, **17**, 1249-1290.

Tabak H.H., Quave S.A., Mashini C.I. and Barth E.F. (1981) - Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *J Water Pollut Control Fed*, **53**, 1503-1518.

Telford M. (1974) - Blood Glucose in Crayfish-II. Variations Induced by Artificial Stress. *Comp Biochem Physiol*, **48A**, 555-560.

Ullmann (1986) - 2,4dichlorophenol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim (Germany), VCH. W. Gerhartz, vol A7, pp. 1-8, 5th Ed.

US EPA (1987) - Background information and explanations of the methods used to derive the values given in IRIS. US Environmental Protection Agency. Washington. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (IRIS) (1988) - 2,4-Dichlorophenol - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (1992) - Dermal exposure assessment: principles and applications. EPA/600/8-91/011B. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

2,4-DICHLOROPHÉNOL

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: Technical Background Document. US Environmental Protection Agency. Washington. Publication 9355.4-17A -EPA/540/R-95/128-PB96-963502. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (2000) - EPA - Ag News Archive: February 2000. <http://www.epa.gov>.

Veerkamp W. and ten Berge W. (1994) - The Concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. The Hague, Shell International Petroleum Maatschappij, 2.10a Ed.

Verschuieren K. (1996) - Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, 3rd Ed.