

# NITROSAMINES

Dernière mise à jour : 15/09/2014

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : [JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR](mailto:JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR)

## REDACTEURS DE LA FICHE

C. DENIZE : [CYNTHIA.DENIZE@INERIS.FR](mailto:CYNTHIA.DENIZE@INERIS.FR)

A. GOUZY ; H. BIAUDET ; M. JEHANNE

*Veillez citer ce document de la manière suivante :*  
*INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nitrosamines, DRC-14-136881-01291A, 69 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)*

# NITROSAMINES

## RESUME

Les nitrosamines, ou composés N-nitrosés, sont des substances produites essentiellement de façon non-intentionnelle. Leur formation nécessite à la fois un précurseur de type substrat nitrosable (amine primaire, amine secondaire, ou sel d'ammonium quaternaire) et un agent nitrosant (par exemple des nitrites).

Cette fiche technico-économique s'attache à étudier les nitrosamines issues des amines secondaires, ces nitrosamines étant les seules à présenter une relative stabilité dans l'environnement.

L'exposition humaine aux nitrosamines est généralement due à leur formation non intentionnelle qui peut avoir lieu dans une variété de produits manufacturés, ou bien in vivo (en général en milieu acide dans l'estomac).

Plusieurs domaines susceptibles de former des nitrosamines ont été identifiés dans cette fiche, à savoir : le traitement de l'eau (à la fois traitement de l'eau en vue de sa potabilité et traitement des eaux usées), la production de caoutchouc, l'industrie agro-alimentaire, la fabrication de produits cosmétiques, l'usinage des métaux (par l'utilisation de fluides de coupe). Ces composés sont habituellement présents sous la forme d'un mélange de diverses nitrosamines.

Nombre des nitrosamines traitées dans cette fiche sont classées ou suspectées cancérogènes. Une réglementation visant à réduire l'exposition aux nitrosamines a été mise en place depuis une vingtaine d'années, celle-ci se concentre sur la limitation ou l'interdiction à la fois des nitrosamines, de leurs précurseurs et des agents nitrosants dans des produits de consommation type cosmétiques, jouets, préparations à base de viande.

Il existe peu de données quant à la présence des nitrosamines dans l'environnement. L'ANSES a effectué en 2011-12 une campagne nationale d'occurrence des nitrosamines portant sur près de 300 échantillons d'eaux souterraines : seuls 5 % des échantillons comportaient une nitrosamine, et ce à l'état de trace.

Quelle que soit la source d'émission des nitrosamines, la meilleure technique de réduction de ces émissions est préventive (éviter la formation des nitrosamines) ; soit en supprimant les sources d'amines secondaires, soit en supprimant les agents nitrosants (par exemple en utilisant de l'eau déminéralisée exempte de nitrates, les nitrates générant des agents nitrosants : les nitrites), soit en utilisant des inhibiteurs de nitrosation (cas de l'acide ascorbique dans le domaine agro-alimentaire), soit en substituant l'utilisation même des produits susceptibles d'émettre des nitrosamines (c'est par exemple le cas du procédé d'usinage à sec des métaux pour supprimer l'utilisation des fluides de coupe).

# NITROSAMINES

## ABSTRACT

Nitrosamines, or N-nitroso compounds, are substances produced essentially unintentionally. Their formation requires both a substrate of the nitrosatable substrate type (primary amine, secondary amine or quaternary ammonium salt) and a nitrosating agent (for example, nitrates).

This technical-economic sheet endeavors to study the nitrosamines resulting from secondary amines, those nitrosamines being the only ones to have relative stability in the environment.

Human exposure to nitrosamines is generally due to their unintentional formation, which may take place in a variety of manufactured products or in vivo (in general in an acidic environment in the stomach).

Several areas likely to form nitrosamines have been identified in this sheet, namely: water treatment (both water treatment for potability purposes and wastewater treatment), rubber production, the food processing industry, the manufacture of cosmetic products, metal machining (by using cutting fluids). These compounds are typically present in the form of a mixture of various nitrosamines.

Many of the nitrosamines addressed in this sheet are classified as or suspected to be carcinogenic. A regulation aiming to reduce the exposure to nitrosamines was established approximately twenty years ago, and focuses on limiting or prohibiting nitrosamines, their precursors and nitrosating agents in consumer goods of the cosmetic, toy, or meat-based preparation type.

Little data exists on the presence of nitrosamines in the environment. In 2011-12, the ANSES conducted a national campaign on the occurrence of nitrosamines pertaining to nearly 300 groundwater samples: only 5% of the samples included a nitrosamine, and in trace state.

Whatever the emission source of the nitrosamines, the best technique for reducing those emissions is preventive (avoiding nitrosamine formation), either by eliminating the sources of secondary amines, or by eliminating the nitrosating agents (for example by using nitrate-free demineralized water, since nitrates generate the nitrosating agents: nitrites), or by using nitrosation inhibitors (case of ascorbic acid in the food processing field), or by substituting the very use of the products that may emit nitrosamines (which is for example the case in the dry machining method for metals in order to eliminate the use of cutting fluids).

# NITROSAMINES

## SOMMAIRE

1	GENERALITES.....	6
1.1	DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES.....	6
1.2	REGLEMENTATIONS.....	9
1.3	VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE.....	15
1.4	AUTRES TEXTES.....	17
1.5	CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	18
1.6	SOURCES NATURELLES DE NITROSAMINES.....	23
1.7	SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE NITROSAMINES.....	24
2	PRODUCTION ET UTILISATIONS.....	45
2.1	DONNEES ECONOMIQUES.....	45
2.2	PRODUCTION.....	45
2.3	SECTEURS D'UTILISATION INTENTIONNELLE.....	45
3	REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	47
3.1	EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES.....	47
3.2	EMISSIONS ATMOSPHERIQUES.....	47
3.3	EMISSIONS VERS LES EAUX.....	47
3.4	EMISSIONS VERS LES SOLS.....	48
4	DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	49
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT.....	49
4.2	PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	50
5	PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS.....	52
5.1	TRAITEMENT DE L'EDCH.....	52
5.2	TRAITEMENT DES EAUX USEES.....	56
5.3	INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE.....	57
5.4	FLUIDES DE COUPES.....	58
5.5	CAOUTCHOUC.....	58
5.6	TABACS.....	60

# NITROSAMINES

---

5.7 COSMETIQUES.....	60
5.8 PROPERGOLS.....	63
CONCLUSION .....	64
6 LISTE DES ABREVIATIONS.....	65
7 BIBLIOGRAPHIE.....	67

# NITROSAMINES

## 1 GENERALITES

### 1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

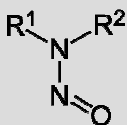
Les nitrosamines, ou composés nitrosés, sont des substances qui peuvent se former par réaction à partir de précurseurs (substrats nitrosables : amines primaires, amines secondaires, ou sels d'ammonium quaternaires), avec des agents nitrosants comme les nitrites (ANSES, 2012a).

Les acides aminés peuvent également être précurseurs de nitrosamines. La réaction peut avoir lieu dans un milieu acide (par exemple lors de la digestion animale ou humaine) ou dans des conditions de température élevée (par exemple lors de la friture des aliments) (AFSCA, 2010).

L'appellation « nitrosamine » comprend un grand nombre de molécules, le Tableau 1 ci-après, présente les caractéristiques générales des nitrosamines étudiées dans cette fiche et le Tableau 2 liste (de façon non-exhaustive) les nitrosamines non-traitées.

# NITROSAMINES

Tableau 1 Caractéristiques générales des nitrosamines étudiées(OSHA; HHS, 2011; ANSES, 2012d; ANSES, 2013; Chemical book, 2014).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
Nitrosamines. 	Formule générale de la famille des nitrosamines			
N-nitrosodiméthylamine. $C_2H_6N_2O$	62-75-9	200-549-8	<b>NDMA</b> , Dimethylnitrosamine, Dimethylnitrosoamine, N,N-Dimethylnitrosamine, DMNA	Liquide jaune
N-nitrosométhyléthylamine. $C_3H_8N_2O$	10595-95-6		<b>NMEA</b> , Ethylmethylnitrosamine, Methylethylnitrosoamine, Nitrosomethylethylamine, Nitrosoethylmethylamine, N-Nitrosoethylmethylamine, N,N-Methylethylnitrosamine, N-Methyl-N-nitroso-ethamine	Liquide jaune
N-nitrosodiéthylamine. $C_4H_{10}N_2O$	55-18-5	200-226-1	<b>NDEA</b> , diethylnitrosamine, diéthylnitrosoamine, N,N-diethylnitrosamine, N-ethyl-N-nitrosoethanamine, diethylnitrosamine, DANA, DENA, DEN	Liquide jaune
N-nitrosodipropylamine. $C_6H_{14}N_2O$	621-64-7	210-698-0	<b>NDPA</b>	Liquide jaune
N-nitrosodibutylamine. $C_8H_{18}N_2O$	924-16-3	213-101-1	<b>NDBA</b>	Liquide jaune
N-nitrosomorpholine. $C_4H_8N_2O_2$	59-89-2		<b>NMOR</b>	Cristaux jaunes
N-nitrosopipéridine. $C_5H_{10}N_2O$	100-75-4	202-886-6	<b>NPIP</b>	Liquide jaune
N-nitrosopyrrolidine. $C_4H_8N_2O$	930-55-2	213-218-8	<b>NPYR</b>	Liquide jaune
N-nitrosodiéthanolamine. $C_4H_{10}N_2O_2$	1116-54-7	214-237-4	<b>NDELA</b> , 2,2'-(nitrosoimino)bisethanol	Liquide jaune

# NITROSAMINES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
N-Methyl-N'-Nitro-N-Nitrosoguanidine. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	70-25-7	200-730-1	<b>MNNG</b> , 1-méthyl-3-nitro-1-nitrosoguanidine	Cristaux jaunes
N-Nitrosoethyl-n-butylamine. C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	4549-44-4		<b>NEBA</b>	Liquide jaune
N'-Nitrosoanabasine. C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	37620-20-5		<b>NAB</b>	Liquide jaune
4-(Methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanol. C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	76014-81-8		<b>NNAL</b>	
4-(Methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone. C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	64091-91-4		<b>NNK</b>	Solide cristallin jaune pâle.
N-Nitrososarcosine. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13256-22-9		<b>NSAR</b>	Solide cristallin jaune pâle
N-Nitrosornicotine. C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	16543-55-8		<b>NNN</b>	Solide jaune clair
3-(N-methylnitrosamino) propionic acid. C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10478-42-9		<b>MNPA</b>	Solide blanc
4-(N-methylnitrosamino) butyric acid.			<b>NMBA</b>	
Nitrosoazetidine-4-carboxylic acid. C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30248-47-6		<b>NAZCA</b>	Solide incolore
N-nitrosodiphénylamine. C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	86-30-6		<b>NDPhA</b>	Poudre ou flocons jaune à brun ou solide noir
Nitroso-diisopropylamine C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	601-77-4		<b>NDIPA</b>	Solide blanc cassé à jaune pâle
N-nitroso N-méthyl N phénylamine. C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	614-00-6		<b>NMPPhA</b> , <b>NMPA</b>	
N-nitroso N-éthyl N-phénylamine. C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	612-64-6		<b>NEPhA</b> , <b>NEPA</b> N-nitroso-N-ethylaniline	
N-nitroso dibenzylamine C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	5336-53-8		<b>NDBzA</b>	



# NITROSAMINES

Tableau 2 Caractéristiques générales de nitrosamines non-traitées dans cette fiche (ANALYTICE, 2009; ANSES, 2013).

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
1-nitroso-2,3-dihydropyrrole. C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	37449-28-8		N-nitrosopyrroline	
N-nitrosodicyclohexylamine. C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	947-92-2		NDCHA	
N-nitrosodiisononylamine. C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O	643014-99-7		Liquide jaune pâle	

Cette fiche technico-économique n'a pas comme objectif de traiter de la toxicité ou de l'écotoxicité de ces substances, néanmoins, pour quelques nitrosamines, des informations de cet ordre sont disponibles sur le site du Portail Substances Chimiques<sup>1</sup> de l'INERIS.

## 1.2 REGLEMENTATIONS

Les principaux textes réglementaires concernant les nitrosamines sont présentés ci-après.

### 1.2.1 REGLEMENTATION REACH

Seules les nitrosamines suivantes sont listées dans l'Annexe XVII du Règlement REACH en tant que substances cancérogènes de catégorie 1B (les autres nitrosamines abordées dans cette fiche ne sont pas mentionnées) :

- Diméthylnitrosamine (NDMA)
- 1-méthyl-3-nitro-1-nitrosoguanidine (MNNG)
- 2,2'-(nitrosoimino)bisethanol (NDELA)
- Nitrosodipropylamine (NDPA)

A ce titre, ces substances sont soumises à des restrictions, à savoir qu'elles :

- 1) Ne peuvent être mises sur le marché, ni utilisées pour le grand public (et sont donc réservées à un usage professionnel) :
  - en tant que substance,

<sup>1</sup> <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

# NITROSAMINES

- en tant que constituant d'autres substances, ou
- dans les mélanges en concentration individuelle dans la substance ou le mélange égale ou supérieure :
  - soit à la limite de concentration spécifique pertinente visée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008
  - soit à la concentration pertinente spécifiée dans la directive 1999/45/CE

Sans préjudice de l'application d'autres dispositions communautaires relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et des mélanges, les fournisseurs veillent à ce que, avant la mise sur le marché, l'emballage de ces substances et mélanges porte la mention ci-après, inscrite de manière visible, lisible et indélébile « Réservé aux utilisateurs professionnels ».

- 2) Par dérogation, le paragraphe 1) ne s'applique pas de façon générale ou pour ces substances :
- a) aux médicaments à usage médical ou vétérinaire au sens de la directive 2001/82/CE et de la directive 2001/83/CE ;
  - b) aux produits cosmétiques au sens de la directive 76/768/CEE
  - c) aux carburants et dérivés d'huiles suivants :
    - carburants qui font l'objet de la directive 98/70/CE
    - produits dérivés des huiles minérales prévus pour être utilisés comme combustibles ou comburants dans des application de combustion mobiles ou fixes,
    - combustibles vendus en système fermé (par exemple bonbonne de gaz liquéfié) ;
  - d) aux couleurs pour artistes relevant de la directive 1999/45/CE

Cette dérogation porte de façon générale sur toutes les substances classées cancérogènes de catégorie 1B, et s'applique à des domaines où les nitrosamines ne sont ni utilisées, ni générées, seuls les domaines pharmaceutique et cosmétique sont concernés par la dérogation.

## 1.2.2 TEXTES GENERAUX

Les nitrosamines ne sont pas mentionnées dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60 du 23 octobre 2000).

Ces substances n'appartiennent pas non plus à la liste des 12 substances prioritaires qui ont été ajoutées par la Directive 2013/39/UE aux 33 substances de la DCE qui font déjà l'objet d'une surveillance dans les eaux de surface<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> DIRECTIVE 2013/39/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

# NITROSAMINES

La Directive<sup>3</sup> sur les normes de qualité environnementales (NQE) pour l'eau ne mentionne aucune substance de la famille des nitrosamines.

Les nitrosamines n'ont pas été listées dans l'annexe I du règlement 689/2008 relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses.

Les nitrosamines n'ont pas été listées dans la liste prioritaire d'évaluation dans le cadre du programme européen des substances existantes (règlement CE N° 793/93).

Les nitrosamines ne sont pas citées dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (Communication de la Commission au Conseil et au Parlement européen, du 17 décembre 1999, sur une stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens).

## 1.2.3 COSMETIQUES

Le Règlement (CE) No 1223/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques interdit d'utilisation plusieurs nitrosamines dans les cosmétiques, dont la NDMA, la NDPA, la NDELA, la MNNG. De plus, ce règlement interdit l'utilisation de nitrite de sodium dans les produits cosmétiques en présence d'amines secondaires et/ou tertiaires, ou de tout autre composé susceptible de former des nitrosamines.

Selon cette même source, la teneur en nitrosamines ne doit pas dépasser 0,05 mg/kg dans les diverses matières premières présentant une fonction amine et la teneur maximale en amine secondaire doit être inférieure à 0,5 %.

Il est également spécifié pour ces matières premières qu'elles doivent être conservées dans des récipients sans nitrites.

Bien que de portée non réglementaire, en France, la norme FD ISO/TR 14735 apporte des directives techniques concernant la limitation et le dosage des nitrosamines dans les cosmétiques (AFNOR, 2013).

---

<sup>3</sup> 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.

# NITROSAMINES

## 1.2.4 PRODUITS ALIMENTAIRES

D'après le Règlement<sup>4</sup> (UE) N° 1129/2011, le nitrite de sodium (E 250), le nitrite de potassium (E 249), le nitrate de sodium (E251) et le nitrate de potassium (E252) sont autorisés en tant qu'additifs alimentaires pour la conservation de certaines préparations à base de viandes, bien qu'ils puissent entraîner la formation de nitrosamines. La directive 2006/52/CE réglemente les doses maximales de nitrite de sodium (E 250), nitrite de potassium (E 249), nitrate de sodium (E251) et nitrate de potassium (E252) pouvant être ajoutées aux denrées alimentaires durant leur fabrication, allant de 100 à 500 mg/kg, et selon le produit concerné, la dose maximale résiduelle allant de 50 à 250 mg/kg.

Aux USA, la FDA (Food and Drug Administration) a imposé une teneur maximale en nitrites de 120 mg/kg dans les viandes préparées (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

## 1.2.5 PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES

Le règlement<sup>5</sup> (UE) No 540/2011 stipule que les produits phytopharmaceutiques daminozide, benfluraline, triallate et oryzalin ne doivent pas présenter des concentrations supérieures à certaines limites respectivement en NDMA, NEBA, NDIPA et NDPA (voir Tableau 3).

Tableau 3 Réglementation encadrant les teneurs en nitrosamines dans les produits phytopharmaceutiques.

Nom de la substance active	CAS de la substance active	Nitrosamine visée par la réglementation	Concentration maximum de nitrosamine (mg/kg)	Utilisation en France de la substance (ACTA, 2014)
Daminozide	1596-84-5	NDMA	2,0	Autorisée
Benfluraline	1861-40-1	NEBA	0,1	Autorisée
Triallate	2303-17-5	NDIPA	0,02	Autorisée
Oryzalin	19044-88-3	NDPA	0,1	Autorisée

<sup>4</sup> RÈGLEMENT (UE) N° 1129/2011 DE LA COMMISSION du 11 novembre 2011 modifiant l'annexe II du règlement (CE) n° 1333/2008 du Parlement européen et du Conseil en vue d'y inclure une liste de l'Union des additifs alimentaires

<sup>5</sup> Règlement d'exécution (UE) No 540/2011 de la commission du 25 mai 2011 portant application du règlement (CE) no 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil, en ce qui concerne la liste des substances actives approuvées.

# NITROSAMINES

La Décision<sup>6</sup> de la Commission du 4 mai 2007 interdit toute utilisation du produit phytosanitaire tolylfluanide qui pourrait entraîner une contamination des eaux souterraines ou de surface (le traitement d'une eau comportant de la tolylfluanide peut mener à la formation de NDMA). Cette interdiction est valable pour les états membres ayant recours au procédé de traitement de l'eau par ozonation, en raison de risque de formation de nitrosamines dans l'eau potable. Cette substance a d'ailleurs été interdite d'utilisation dans les produits phytosanitaires à l'échelle européenne, suite à sa radiation de la liste de l'Annexe I du Règlement 1107/2009/CE le 30/11/2010.

## 1.2.6 CAOUTCHOUC ET MATIERES PLASTIQUES

En France, l'Arrêté<sup>7</sup> du 9 novembre 1994 indique une limite de migration spécifique (LMS) des nitrosamines présentes dans les matériaux et objets en caoutchoucs au contact des denrées, produits et boissons alimentaires. Elle est de 0,01 µg/cm<sup>2</sup> pour les nitrosamines, et de 0,1 µg/cm<sup>2</sup> pour les substances nitrosables. Ces produits incluent les capsules, joints, bouchons et autres dispositifs de fermeture.

Pour les tétines et sucettes en caoutchouc l'arrêté du 9 Novembre 1994 (mis à jour) intègre les dispositions de la Directive européenne 93/11/CEE<sup>8</sup>, d'après laquelle ces articles ne doivent pas présenter de migration de nitrosamines supérieure à 0,01 mg/kg de caoutchouc, et de migration de substances nitrosables supérieure à 0,1 mg/kg de caoutchouc (essais réalisés avec de la salive artificielle pendant 24 heures à une température de 40°C)<sup>9</sup>.

L'ANSES souligne qu'à ce jour, les matériaux en caoutchouc (à l'exception des tétines et sucettes) ne font pas l'objet d'un règlement européen spécifique. En effet, le Règlement (UE) n°10/2011<sup>10</sup> concernant les matières plastiques, ne précise aucune limite spécifique portant sur la migration des nitrosamines et substances nitrosables applicable aux articles en caoutchouc et matières plastiques en contact avec les denrées alimentaires (ANSES, 2012c).

<sup>6</sup> La Décision de la Commission du 4 mai 2007 établissant des mesures de protection contre les utilisations des produits phytosanitaires contenant du tolylfluanide qui entraînent la contamination de l'eau de boisson (2007/322/CE).

<sup>7</sup> L'Arrêté 9 novembre 1994 relatif aux matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires.

<sup>8</sup> Directive 93/11/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, concernant la libération de N-nitrosamines et de substances N-nitrosables par les tétines et les sucettes en élastomère ou caoutchouc.

<sup>9</sup> La norme française NF EN 12868 de Décembre 1999 indique les méthodes pour déterminer la libération de N-nitrosamines et de substances N-nitrosables dans les tétines et les sucettes en élastomère ou caoutchouc.

<sup>10</sup> Règlement (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 portant sur les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

# NITROSAMINES

Toutefois, le Règlement européen (CE) No 1935/2004<sup>11</sup> concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires impose aux industriels de vérifier l'inertie des matériaux mis en contact avec les aliments. De plus, la Réglementation Européenne<sup>12</sup> définit la limite de migration spécifique (LMS) des nitrosamines dans les aliments, soit de 1 µg/dm<sup>2</sup> de matériau en contact, et la LMS des substances nitrosables soit de 10 µg/dm<sup>2</sup> de matériau en contact.

En France, un seul laboratoire est accrédité COFRAC pour le dosage de 11 nitrosamines (NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NEPhA, NMPhA, NDBzA) dans les tétines et les caoutchoucs en contact avec les aliments ou boissons, il s'agit de l'ISHA<sup>13</sup>.

La Directive 2009/48/CE<sup>14</sup> interdit l'utilisation de nitrosamines et de composés nitrosables dans les jouets destinés aux enfants de moins de 36 mois et ceux destinés à être mis en bouche. La migration de nitrosamines ne doit pas dépasser 0,05 mg/kg de matière et celle des composés nitrosables 1 mg/kg de matière.

En accord avec la commission européenne<sup>15</sup>, le gouvernement fédéral allemand maintient ses dispositions réglementaires nationales existantes et plus strictes prévues pour les nitrosamines ainsi que leurs précurseurs libérés par certains jouets. La législation allemande fixe une limite de migration à 0,01 mg/kg pour les nitrosamines, et à 0,1 mg/kg pour les substances nitrosables émises par des jouets en caoutchouc naturel ou synthétique conçus pour des enfants de moins de trente-six mois et destinés ou de nature à être mis en bouche.

## 1.2.7 FLUIDES DE COUPE

La diéthanolamine est une amine secondaire précurseur des nitrosamines, et potentiellement présente dans les fluides de coupe<sup>16</sup>. En France, aucune contrainte ou valeur limite n'est imposée concernant la teneur de ce composé dans les fluides de coupe. En Allemagne l'utilisation d'amines secondaires est réglementée, en effet la teneur en diéthanolamine, ne

<sup>11</sup> Règlement (CE) No 1935/2004 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE.

<sup>12</sup> Arrêté du 9 novembre 1994 relatif aux matériaux et objets en caoutchouc au contact des denrées, produits et boissons alimentaires

<sup>13</sup> Ce laboratoire est aussi accrédité COFRAC pour le dosage de nitrosamines dans les aliments, les boissons et dans les prélèvements atmosphériques.

<sup>14</sup> Directive 2009/48/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la sécurité des jouets.

<sup>15</sup> Décision de la Commission du 7 octobre 2013 [notifiée sous le numéro C(2013) 6387]. (JOUE du 09-10-2013)

<sup>16</sup> Les fluides de coupe sont des huiles minérales ou synthétiques, ou bien des fluides aqueux, utilisés pour la lubrification lors de l'usinage des métaux.

# NITROSAMINES

doit pas dépasser 5 mg/kg (Ministère fédéral du Travail et des Affaires sociales allemand, 2005; ANSES, 2012d).

Bien qu'elle soit sans portée réglementaire, notons que les auteurs de l'étude « Risques liés à l'utilisation des fluides de coupe » menée par l'INRS en 2002 recommandent de limiter la teneur en NDELA dans les fluides de coupe à 1 mg/L.

## 1.2.8 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

Les nitrosamines ne sont pas mentionnées dans l'Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

## 1.2.9 REGLEMENTATION AYANT TRAIT AUX DECHETS

Les nitrosamines ne sont pas concernées par la directive n°2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 qui établit une hiérarchie d'interventions sur les déchets : prévention, préparation en vue du réemploi, recyclage, autres valorisations, notamment énergétique, élimination. Elle fixe également un objectif général de priorité à la prévention.

## 1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

### 1.3.1 NORMES DANS L'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE (OU EDCH)

Les nitrosamines ne sont pas mentionnées dans la Directive eau potable<sup>17</sup>, qui impose une teneur maximale en différentes substances, et différents paramètres microbiologiques, pour les eaux destinées à la consommation humaine. Une discussion est en cours au niveau européen pour inclure la NDMA dans la révision de la directive "eau potable" à une norme de 10 ng/L (AESN, 2009).

<sup>17</sup> Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

# NITROSAMINES

Il n'existe pas de norme française pour le dosage des nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). Cependant, suite à un épisode de pollution de l'eau potable (voir § 1.7.1.1.3 Pollution des captages d'eau potable par rejets industriels), l'ANSES considère qu'une concentration de 100 ng/L de NMOR n'entraîne pas d'excès de risques<sup>18</sup> pour le consommateur (ANSES, 2012b).

Aux Etats Unis et au Canada, la présence de nitrosamines (en particulier la NDMA) dans l'eau potable est particulièrement étudiée en raison de leur présence due à un procédé de traitement de l'eau utilisé outre-Atlantique mais interdit en France : la chloramination (voir § 1.7.1.1.1 Traitement eau / potabilisation).

La valeur habituellement retenue pour les nitrosamines par les agences nord-américaines est 10 ng/L (ANSES, 2012b), mais le OEHHA<sup>19</sup> de l'Etat de Californie recommande de ne pas dépasser 3 ng/L pour la NDMA et 5 ng/L pour la NMOR<sup>20</sup>.

Sans valeur réglementaire, la concentration limite dans l'EDCH habituellement retenue par l'OMS<sup>21</sup> pour la NDMA est 100 ng/L, correspondant à un ERI (excès de risque individuel) de  $10^{-5}$  (WHO, 2011).

## 1.3.2 NORMES DANS LES EAUX USEES

La NDMA peut être présente dans les effluents issus de certains sites industriels utilisant des nitrites et des amines dans leurs procédés de fabrication (fabrication de caoutchouc, tannage du cuir, fabrication de pesticides, industries agro-alimentaires, fonderies...). Une limite réglementaire de 200 ng/L de NDMA dans les eaux usées a été introduite en Ontario (Canada) en 1992 (Santé Canada, 1999).

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de norme appliquée à l'échelle européenne concernant la concentration limite des nitrosamines ni de ses précurseurs dans les eaux usées.

## 1.3.3 NORMES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié de norme à l'échelle européenne concernant les nitrosamines dans les eaux souterraines.

<sup>18</sup> Excès de risque supérieur à  $10^{-5}$ .

<sup>19</sup> Office of Environmental Health Hazard Assessment <http://oehha.ca.gov/>

<sup>20</sup> <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>

<sup>21</sup> <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=7229>



# NITROSAMINES

## 1.4 AUTRES TEXTES

Les nitrosamines n'appartiennent pas à la liste des substances pertinentes au titre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau RSDE (cf. <http://www.ineris.fr/rsde/>). Elles n'appartiennent pas non plus à la liste des substances à rechercher dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5<sup>22</sup>/j (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).

Les nitrosamines n'appartiennent pas à la liste des 823 substances du plan micropolluants 2010-2013<sup>23</sup>.

En 2012, l'ANSES a rendu trois avis faisant suite à une pollution en NMOR de captages d'eau potable par des rejets industriels (pour accéder au contenu de ces avis, se référer au paragraphe 1.7.1.1.3) :

- L'avis datant du 25 octobre 2012, relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de NMOR dans les eaux destinées à la consommation humaine. Cet avis fait suite à la saisine de la Direction Générale de la Santé n° 2012-SA-0172.
- L'avis datant du 12 septembre 2012 relatif à « l'impact éventuel d'eau contaminée par la NMOR sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles ». Cet avis fait suite à la saisine de la Direction Générale de la Santé n° 2012-SA-0188.
- L'avis du 7 novembre 2012, relatif aux matériaux en caoutchouc destinés au contact des denrées alimentaires. Cet avis fait suite à la saisine de la Direction Générale de la Santé saisine n° 2011-SA-0183.

Enfin, les nitrosamines n'appartiennent ni à la liste des produits chimiques prioritaires ni à la liste des substances potentiellement préoccupantes selon la commission OSPAR<sup>24</sup>.

<sup>22</sup> DBO5 : la demande biologique en oxygène est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries), en 5 jours à 20°C.

<sup>23</sup> <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html>

<sup>24</sup> Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est.

La liste OSPAR des substances potentiellement préoccupantes a été adoptée en 2002. C'est une liste au fonctionnement dynamique et qui est régulièrement mise à jour lorsque de nouvelles informations sont disponibles. Ceci a conduit à retirer des substances de la liste. Il y a actuellement 315 substances qui pourraient faire l'objet de mesures OSPAR de par leur persistance, leur potentiel de bioaccumulation et leur toxicité ou tout autre considération équivalente. Certaines substances de la liste ont été incluses à la liste OSPAR des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires.

# NITROSAMINES

## 1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

### 1.5.1 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE DES NITROSAMINES

Pour rappel, quatre nitrosamines sont listées dans l'Annexe XVII du Règlement REACH en tant que substances cancérigènes de catégorie 1B, ce qui les classe comme substances cancérigènes avec une portée réglementaire (le détail des nitrosamines concernées est disponible dans le paragraphe 1.2.1).

Le **règlement (CE) n° 790/2009** de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP<sup>25</sup> (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage pour certaines substances de la famille des nitrosamines. Ces données sont présentées dans le Tableau 4 ci-après.

---

Le but est d'identifier les substances qui sont préoccupantes pour l'environnement marin, et pour lesquelles les engagements de la stratégie Substances dangereuses devraient être appliqués, mais qui ne sont pas couvertes de façon adéquate par la législation européenne ou par tout autre forum international ([http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450000\\_000000\\_000000](http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450000_000000_000000)) .

<sup>25</sup> Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n° 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

# NITROSAMINES

Tableau 4 Informations relatives à la classification des nitrosamines(ECHA, 2014).

Substance	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)		
	classification	étiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
N-nitrosodiméthylamine (NDMA) 200-549-8 62-75-9	H301 H330 H350 H372 H411	GHS06 GHS08 GHS09 Dgr	H301 H330 H350 H372 H411
N-nitrosométhyléthylamine (NMEA) 10595-95-6	H301 H315 H319 H335 H351	GHS06 GHS08 Dgr	H301 H315 H319 H335 H351
Diethylnitrosoamine (NDEA) 200-226-1 55-18-5	H301 H341 H350 H412	GHS06 GHS08 Dgr	H301 H341 H350 H412
Nitrosodipropylamine (NDPA) 210-698-0 621-64-7	H302 H350 H411	GHS07 GHS08 GHS09 Dgr	H302 H350 H411
N-nitrosodibutylamine (NDBA) 213-101-1 924-16-3	H302 H351	GHS07 GHS08 Wng	H302 H351
N-Nitrosomorpholine (NMOR) 59-89-2	H301 H341 H351	GHS06 GHS08 Dgr	H301 H351 H361
1-nitrosopiperidine (NPIP) 202-886-6 100-75-4	H301 H351	GHS06 GHS08 Dgr	H301 H351
1-nitrosopyrrolidine (NPYR) 213-218-8 930-55-2	H302 H350 H351	GHS07 GHS08 Dgr	H302 H350 H351
N-nitrosodiéthanolamine (NDELA) 214-237-4 1116-54-7	H350	GHS08 Dgr	H350

# NITROSAMINES

Substance	Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009)		
	classification	étiquetage	
Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS	Codes des mentions de danger	Code des pictogrammes mention d'avertissement	Code des mentions des dangers
1-methyl-3-nitro-1-nitrosoguanidine (MNNG) 200-730-1 70-25-7	H315 H319 H332 H350 H411	GHS07 GHS08 GHS09 Dgr	H315 H319 H332 H350 H411
N-Nitroso-N-ethylbutylamine (NEBA) 4549-44-4	H302	GHS07 Wng	H302
N'-Nitrosoanabasine (NAB) 37620-20-5	H301	GHS06 Dgr	H301
4-(N-Nitrosomethylamino)-1-(3-pyridyl)-1- butanone (NNK) 64091-91-4	H301 H302 H317 H351	GHS06 GHS07 GHS08 Dgr Wng	H301 H302 H317 H350 H351





Le Tableau 5 ci-après présente la signification des codes de danger et des informations additionnelles d'après la Commission Européenne ainsi que la signification des pictogrammes du règlement CLP pour les nitrosamines.

# NITROSAMINES

Tableau 5 Signification des codes de danger et des Informations additionnelles attachées aux nitrosamines, d'après la Commission Européenne (2011) ainsi que des pictogrammes.

Code de danger et information additionnelle	
H301	Toxique en cas d'ingestion.
H302	Nocif en cas d'ingestion
H315	Provoque une irritation cutanée
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H330	Mortel par inhalation.
H332	Nocif par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques
H350	Peut provoquer le cancer
H351	Susceptible de provoquer le cancer
H372	Risque avéré d'effets graves pour les organes.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
H412	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme

# NITROSAMINES

Pictogrammes	
GHS06	 <p>Toxique</p>
GHS07	 <p>Attention</p> <p>Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique</p>
GHS08	 <p>Sensibilisant, mutagène, cancérogène, reprotoxique.</p>
GHS09	 <p>Dangereux pour l'environnement</p>
Wng	« Warning »
Dgr	« Danger »

Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) classe une des nitrosamines traitées dans cette fiche dans la catégorie 2A, c'est à dire "probablement cancérogène pour l'Homme" et six dans la catégorie 2B, soit « peut-être cancérogène pour l'Homme », enfin, une nitrosamine est classée dans la catégorie 3 ce qui signifie que la substance est « inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme », le tableau suivant récapitule les classements :

# NITROSAMINES

Tableau 6 Substances classées par le CIRC à la date du 02/06/2014.

Substance chimique	N° CAS	Classement CIRC
NDMA (*)	62-75-9	2A
NMEA	10595-95-6	2B
NDEA	55-18-5	2A
NDPA (*)	621-64-7	2B
NDBA	924-16-3	2B
NMOR	59-89-2	2B
NPIP	100-75-4	2B
NPYR	930-55-2	2B
NDELA (*)	1116-54-7	2B
MNNG (*)	70-25-7	2A
NAB	37620-20-5	3

(\*) Substances déjà listées dans l'Annexe XVII du Règlement REACH en tant que substances cancérogènes de catégorie 1B.

## 1.6 SOURCES NATURELLES DE NITROSAMINES

La NDMA peut se former naturellement dans l'eau, l'air ou les sols, suivant des procédés biologiques, photochimiques et chimiques, à partir de précurseurs naturels ubiquitaires tels que les amines secondaires et les agents nitrosants (nitrites...). Par exemple, la NDMA peut se former la nuit dans l'air à partir de la diméthylamine et des oxydes d'azote (la NDMA dans l'atmosphère ne peut s'accumuler que la nuit en raison de sa dégradation rapide par photolyse due à la lumière du soleil (Mitch, Sharp *et al.*, 2003)). Les bactéries présentes dans les sols peuvent également synthétiser la NDMA à partir de précurseurs aminés et nitrés. Les précurseurs de la NDMA sont répandus dans l'environnement, notamment dans les plantes, les poissons, les algues, les urines et fèces (y compris les déjections d'animaux d'élevage) (Santé Canada, 1999).

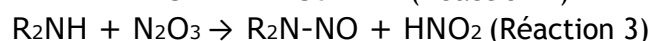
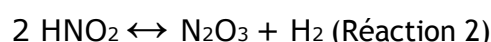
# NITROSAMINES

## 1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE NITROSAMINES

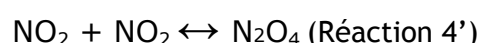
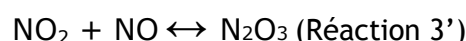
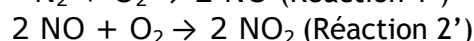
Le processus de formation des nitrosamines (appelée nitrosation) nécessite d'une part un agent nitrosant et d'autre part une amine secondaire (la nitrosation d'amines tertiaires a également été observée, mais les amines secondaires sont les plus réactives).

La nitrosation peut s'effectuer soit en milieu aqueux, soit en milieu gazeux.

- En milieu aqueux, la première étape est la formation de l'agent nitrosant. Cet agent est obtenu par conversion des nitrites en acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ), cette réaction ayant lieu en milieux acide compris entre 2 et 4 (Réaction 1). L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est ensuite converti en une espèce nitrosante active comme l'anhydride nitreux ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), le nitrosyl thiocyanate (ON-NCS), des halogénures nitreux (NOX) ou l'ion acidium nitreux ( $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ) (Réaction 2) (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009). L'espèce nitrosante réagit ensuite avec une amine secondaire et produit une nitrosamine, mais ceci uniquement dans des conditions de pH propre à l'amine (Réaction 3). La formation de l'agent nitrosant peut être facilitée en présence de catalyseurs tels que les halogénures, les thiocyanates, les acétates et phtalates ; à l'inverse, l'acide ascorbique, les tanins et les tocophérols inhibent cette réaction.



- En milieu gazeux, la première étape reste la formation de l'agent nitrosant. Cet agent est obtenu par réaction en milieu basique, entre le dioxygène ( $\text{O}_2$ ) et le diazote ( $\text{N}_2$ ), on obtient alors du monoxyde d'azote (NO) qui lui-même réagit avec du dioxygène formant alors du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) (Réactions 1' et 2'). Le dioxyde d'azote ainsi obtenu réagit soit avec du monoxyde d'azote, générant alors de l'anhydride nitreux ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), une espèce nitrosante active (Réaction 3'), soit avec une autre molécule de dioxyde d'azote produisant un autre agent nitrosant : le tétraoxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) (Réaction 4').



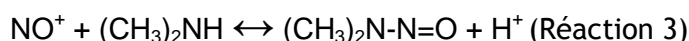
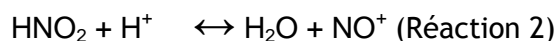
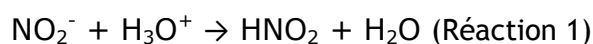


# NITROSAMINES

Ce schéma réactionnel générique se retrouve dans différents domaines qui font l'objet d'autant de paragraphes ci-après.

Suez (2009) indique aussi que les bromures et les chlorures augmentent la vitesse de nitrosation par formation de NOBr et NOCl.

Plus en détail, selon Mitch (2003), le processus de formation de la NDMA à partir de nitrites et de diméthylamine se compose de trois étapes, la première étape correspond à la formation en milieu acide d'acide nitreux à partir de nitrites (Réaction 1), la molécule d'acide nitreux réagit ensuite avec un proton afin de générer un ion nitrosium (Réaction 2), et ce dernier entre en réaction avec la diméthylamine pour former la NDMA (Réaction 3).



Cette réaction se déroule plus rapidement en milieu acide (pH 3-4).

A pH neutre et basique, bien que la formation de nitrosamines soit plus lente, certains facteurs peuvent favoriser leur apparition comme les réactions photochimiques, la présence de formaldéhyde et d'acide fulvique, qui jouent le rôle de catalyseur à pH neutre.

De façon générale, la diméthylamine est le précurseur principal de la NDMA, mais celle-ci peut également être formée à des taux plus faibles à partir de triméthylamine<sup>26</sup>, de la diméthyléthanolamine, et la triméthylamine-N-oxide (constituant de l'urine) (Mitch and Sedlak, 2004).

<sup>26</sup> La triméthylamine est présente dans le poisson en cours d'altération

# NITROSAMINES

## 1.7.1 TRAITEMENT DE L'EAU

### 1.7.1.1 NITROSAMINES DANS LES EAUX DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE (EDCH)

Au Canada, pays où l'eau potable est produite par désinfection à la chloramine, l'exposition de la population à la NDMA par le biais de l'eau potable serait relativement faible par rapport à celle due à l'alimentation en général (Santé Canada, 2011). D'après OEHHA (2006), l'exposition à la NDMA par l'EDCH au Canada représenterait environ 10 % de l'exposition totale à ce composé, estimation très majorante dans le cas de la France, où le traitement de l'EDCH par chloramine n'est pas utilisé.

De par un contexte technique différent nous disposons de peu d'information concernant la formation de nitrosamine au cours du traitement de potabilisation des eaux en France.

#### 1.7.1.1.1 Traitement eau / potabilisation

Les procédés de production d'eau potable peuvent mener à la formation de nitrosamines, majoritairement la NDMA, mais aussi la NMOR, la NPIP, et la NPYR (Wang, Zhang *et al.*, 2013).

En Chine, la NDMA ne constituerait que 10 % des nitrosamines présentes dans l'eau potable, les autres n'étant pas ou peu caractérisées (Krasner, Mitch *et al.*, 2013).

En France, plusieurs laboratoires, notamment le laboratoire GALYS (Groupe Emeraude), ont développé des méthodes d'analyse des nitrosamines dans l'eau potable. La NDMA est concernée, ainsi que d'autres nitrosamines associées (NDEA, NMOR, NMEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR). Des traces de NDMA et NMOR ont ainsi été détectées en eau traitée lors des essais à échelle industrielle sur des usines de coagulation sur filtre (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2006).

L'AESN a mis en évidence différentes situations présentant un risque potentiel lié aux nitrosamines lors de la potabilisation de l'eau :

- un temps de contact important avec le désinfectant,
- le démarrage d'installation ou mise en place de matériaux neufs (un réactif neuf (charbon) ou un matériau neuf (joints caoutchouc, métal neuf) pourrait favoriser la formation de nitrosamines en faible quantité) (AESN, 2009).

D'après Santé Canada (2011), il existe trois mécanismes différents pour la formation de nitrosamines associés à la désinfection de l'eau :

# NITROSAMINES

## 1) Formation de nitrosamines par oxydation de précurseurs

La présence de NDMA dans l'EDCH est principalement due aux procédés de traitement de l'eau par la chloramine<sup>27</sup> (traitement non autorisé en France), et par procédé de chloration dans une moindre mesure (procédé de désinfection de l'eau utilisé en France). Les précurseurs organiques azotés (c'est-à-dire la diméthylamine ou DMA, et triméthylamine) déjà présents dans l'eau réagissent avec la chloramine pour former la NDMA. Cette réaction a lieu dans les jours qui suivent le traitement (Santé Canada, 2011).

La réaction de nitrosation en présence de chlore est favorisée par un pH neutre, et implique la formation de l'intermédiaire  $N_2O_4$  (tetraoxyde d'azote) qui est un réactif fortement nitrosant (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009).

Les sources de précurseurs sont généralement :

- les effluents d'eaux usées (riches en matières organiques),
- l'oxydation normale des matières organiques naturelles, telles que les substances humiques, qui entraîne la formation de précurseurs de nitrosamines (Santé Canada, 2011).
- Les composés azotés présents dans les rejets industriels sont des précurseurs potentiels de nitrosamines. Par exemple, des amines tertiaires issues des rejets d'industries pharmaceutiques, ainsi que des ammoniums quaternaires présents dans les produits cosmétiques peuvent constituer des précurseurs de NDMA (Krasner, Mitch *et al.*, 2013). Certaines substances azotées utilisées dans les produits phytopharmaceutiques sont également concernés (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009) (voir paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).
- Les systèmes de traitement de l'eau pour la production d'EDCH peuvent émettre des précurseurs de nitrosamines (voir Tableau 7).

---

Il me semble que cette note ne fait que répéter ce qui est déjà dit auparavant ?

# NITROSAMINES

Tableau 7 Procédés de traitement de l'eau pour la production d'EDCH susceptibles de provoquer la formation de précurseurs de nitrosamines.

Procédé de traitement de l'eau	Commentaires	Références
Coagulation cationiques à base d'amines quaternaires	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé de clarification par floculation,</li> <li>- Taux de NDMA produit en fonction du coagulant utilisé : EpiDMA<sup>28</sup> &gt; polyDADMAC<sup>29</sup> &gt; Polyacrylamide.</li> <li>- Formation également de NDBA et NPIP.</li> </ul>	(Santé Canada, 2011) (Krasner, Mitch <i>et al.</i> , 2013) (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009)
Résines échangeuses d'anions	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé de dénitrification<sup>30</sup>,</li> <li>- Résine comportant un groupe ammonium quaternaire (résine anionique forte) ou un groupe amine (résine anionique faible) : formation de NDMA.</li> <li>- La formation de nitrosamines est plus importante avec la résine diméthyléthanol-ammonium quaternaire, et moindre avec la résine à groupements triméthylammonium quaternaire.</li> <li>- Pas de formation de NDMA avec les résines triéthyl et tripropylammonium.</li> <li>- Le processus de formation des nitrosamines reste inconnu.</li> </ul>	(Santé Canada) (Krasner, Mitch <i>et al.</i> , 2013) (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2006) (AESN, 2009)
Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les polymères utilisés pour les membranes de filtration peuvent comporter des groupes fonctionnels diméthylamine, qui est un précurseur de la NDMA.</li> <li>- L'encrassement des membranes causé par des effluents tertiaires favorise la formation de NDMA dans l'EDCH.</li> </ul>	(OEHHA, 2006)
Osmose inverse	Le procédé d'osmose inverse génère des nitrosamines lorsque les membranes sont encrassées par des effluents.	(Fujioka, Stuart J. Khan <i>et al.</i> , 2012)
Polymères cationiques aminés		(SUEZ ENVIRONNEMENT, 2006)
Nitrification	Transformation de l'ammoniac en nitrate, sous l'action de micro-organismes.	(AESN, 2009)

<sup>28</sup> Epichlorhydrique-DiméthylAmine

<sup>29</sup> PolyDiAllylDiméthylAmmoniumChlorure

<sup>30</sup> En France, la circulaire N° 1143 du 24 juillet 1985 du ministère de la santé préconise un contrôle initial des nitrosamines sur les eaux traitées par dénitrification (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009)

# NITROSAMINES

## 2) Formation de nitrosamines par chloration en présence de nitrites

Ce procédé peut rapidement former des nitrosamines. D'après Santé Canada (2011), le chlore libre et les nitrites ne se trouvant pas en concentrations notables dans les usines de traitement d'eau, ce mécanisme serait probablement de moindre importance par rapport à la formation de nitrosamines à partir de précurseurs.

## 3) Ozonation

L'ozonation (et les autres procédés d'oxydation) peut provoquer l'apparition de la NDMA dans l'EDCH si des précurseurs sont déjà présents (Jacek Nawrocki, 2011).

En particulier, en présence du tolylfluanide, un pesticide qui est interdit en Europe depuis le 30/11/2010, le procédé d'ozonation de l'eau peut mener à la formation de NDMA (voir § 1.2.5). Ce sont des produits de dégradation du tolylfluanide qui jouent le rôle de précurseurs de la NDMA (Santé Canada, 2011). LA BNV-D<sup>31</sup> ne rapporte pas de vente de tolylfluanide en France au moins depuis le 01/01/2008 (les données de ventes étant disponibles à compter du 01/01/2008), on peut donc supposer que cette source de nitrosamines dans l'EDCH en France est négligeable.

### 1.7.1.1.2 Pollution des captages d'eau potable par pollution des sols

La présence de NDMA dans l'eau potable peut être due à la dégradation de la diméthylhydrazine (composant de propergol, voir paragraphe 1.7.7).

La NDMA, la NEBA, la NDIPA et la NDPA peuvent être présentes en tant qu'impureté dans divers pesticides utilisés en agriculture, l'épandage de ces produits peut par conséquent être aussi à l'origine de la contamination des captages d'eau potable (cf paragraphe 1.7.9.).

### 1.7.1.1.3 Pollution des captages d'eau potable par rejets industriels

L'ANSES (2013) a effectué sur la période 2011-2012 une campagne nationale d'occurrence des perchlorates et des nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation humaine. Concernant les nitrosamines, 299 échantillons d'eaux brutes et 299 échantillons d'eaux traitées ont été réceptionnés, soit un total de 598 échantillons. Les nitrosamines dosées sont listées dans le tableau ci-après.

<sup>31</sup> Banque nationale des ventes réalisées par les distributeurs de produits phytopharmaceutiques

# NITROSAMINES

**Tableau 8 Nitrosamines listées dans le cadre de la campagne nationale d'occurrence des perchlorates et des nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation française.**

Substances		N° CAS
N-nitrosodiméthylamine	NDMA	62-75-9
N-nitrosométhylethylamine	NMEA	10595-95-6
N-nitrosodiéthylamine	NDEA	55-18-5
N-nitroso-n-propylamine	NDPA	621-64-7
N-nitroso-n-butylamine	NDBA	924-16-3
N-nitrosomorpholine	NMOR	59-89-2
N-nitrosopiperidine	NPIP	100-75-4
N-nitrosopyrrolidine	NPYR	930-55-2
N-nitrosodiphénylamine	NDPhA	86-30-6

Les résultats permettent de tirer les enseignements suivants à l'échelle nationale :

- Les molécules les plus fréquemment quantifiées en eaux traitées sont la NDMA, la NDEA et la NMOR.
- Les niveaux de concentration retrouvés en eaux traitées sont généralement inférieurs à 100 ng/L.
- Les nitrosamines sont détectées plus souvent en sortie de station de traitement qu'en eau brute ce qui est cohérent avec l'hypothèse de la présence de précurseurs présents dans la ressource et transformés lors de l'étape d'oxydation.

Lors de cette étude, il a été relevé un cas de pollution chronique en NMOR des eaux brutes souterraines et EDCH près de la commune de Lillebonne en Haute-Normandie en 2012 (bassin de Bolbec et du Commerce en Seine Maritime). Cette pollution a donné lieu à un avis de l'ANSES relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de NMOR dans l'eau destinée à la consommation humaine (ANSES, 2012b) :

- L'Agence a conclu que cette pollution était probablement due aux rejets d'une industrie pharmaceutique utilisant la morpholine dans ses procédés et à la contamination d'anciennes friches industrielles où furent implantés notamment des sites de fabrication de caoutchouc.
- L'Agence a recommandé de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en NMOR au moins au niveau de la valeur limite dans les meilleurs délais.

# NITROSAMINES

Suite à cet avis des mesures de restriction d'usage de l'EDCH ont été mises en place dans la zone concernée, et un autre avis de l'ANSES a été émis concernant l'impact éventuel d'eau contaminée par la NMOR sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles (ANSES, 2012a). L'ANSES indique que le faible pouvoir de bio accumulation dans les organismes vivants, ainsi que l'absence d'accumulation et la faible persistance dans les sols suggèrent que la contamination des produits animaux est susceptible de diminuer fortement dès l'arrêt d'utilisation des eaux contaminées (ANSES, 2012a).

#### 1.7.1.1.4 Conclusion sur les nitrosamines dans l'eau de consommation humaine

La voie de contamination « chronique » de l'EDCH est celle de la potabilisation par l'oxydation de précurseurs, la campagne nationale d'occurrence des nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation humaine menées par l'ANSES en 2011-12 a d'ailleurs révélé que le nombre d'échantillons où au moins une nitrosamine a été détecté est plus important dans les eaux traitées que dans les eaux brutes (ANSES, 2013).

La pollution des captages d'eau potable par les rejets industriels représente une voie d'exposition ponctuelle des populations aux nitrosamines qui n'est pas négligeable (ANSES, 2013).

#### 1.7.1.2 NITROSAMINES DANS LES EAUX DE PISCINE

Des nitrosamines comme la nitrosodiméthylamine (NDMA) peuvent aussi être formées lors de la chloration des eaux de piscines.

Les concentrations moyennes en NDMA mesurées par Walse et Mitch (2008) (données rapportées dans J. De Laat et al., 2009) varient entre 5 et 300 ng/L comparables voire supérieures à des EDCH. Toujours d'après la même source, deux autres nitrosamines, la N-nitrosodibutylamine et la N-nitrosopipéridine ont également été détectées à des concentrations proches de la limite de quantification.

#### 1.7.2 DESINFECTION DE CIRCUITS DE REFOIDISSEMENT

Des amines sont employées comme désinfectants dans le traitement de désinfection des circuits de refroidissements d'installations industrielles. Notamment dans le cas de centrales thermiques la monochloramine est employée dans la désinfection des circuits et des tours aérorefrigérantes des centrales nucléaires d'EDF en France (pour lutter contre la présence de la bactérie de la Légionelle, ou contre des amibes pathogènes). Cette utilisation de monochloramine est donc susceptible de conduire à la formation de nitrosamines dans l'installation, ou dans le milieu récepteur à l'aval des rejets de ces installations. De la NDMA a été détectée parfois en sortie de rejet par EDF (avec une limite de quantification de 15 ng/L) (AFSSET, 2007).

# NITROSAMINES

## 1.7.3 TRAITEMENT ANTI-CORROSION ET ANTI-TARTRE DE CIRCUITS D'EAU

Des amines sont employées pour protéger des métaux ferreux (acier). Certaines amines sont utilisées pour leurs propriétés filmantes (il s'agit d'amines à longue chaîne dites « grasses », qui ont pour effet la formation d'une couche de protection contre la corrosion), ou neutralisantes (protection par déplacement du pH).

Elles sont employées notamment pour traiter des réseaux de chauffage, des réseaux de chaudières à vapeur, des réseaux en eau de mer (par exemple sur des plateformes de forage).

L'emploi de ces amines dans des circuits d'eau pourra conduire à la formation et au rejet dans les eaux usées et dans les milieux aquatiques de nitrosamines.

## 1.7.4 FABRICATION DE CAOUTCHOUC

Les nitrosamines émises dans l'atmosphère par l'industrie du caoutchouc sont la NDMA, la NDEA, NDBA, la NMOR, et la NPIP (INRS, 2013a).

Les processus réactionnels dans le mélange élastomère conduisant à la formation des nitrosamines sont complexes.

Les espèces nitrosables sont essentiellement les amines secondaires issues de la décomposition de certains agents de vulcanisation ou de certains « shortstop »<sup>32</sup> lors de la vulcanisation (INRS, 1997; ANGUS, 2010) : le tétraméthylthiuramedisulphide (TMTD), le zinc diéthylthiocarbamate (ZDEC), la N,N-diéthylhydroxylamine (DEHA) en présence de fer chélaté et la morpholinomercaptobenzothiazole (MBS). Elles sont les précurseurs des principales nitrosamines volatiles retrouvées dans ce milieu, à savoir la NDMA, la NDEA, et la NMOR. Toutefois, d'autres nitrosamines sont susceptibles d'être produites en de plus faibles quantités dans ce type d'industrie, soit la NDBA, la NPIP et la NPYR (Amina, 2011). Santé Canada (2011) précise que les accélérateurs de vulcanisation sont des dialkylamines. Ces composés jouent aussi le rôle de stabilisants. Les nitrosamines se forment pendant la phase de vulcanisation du caoutchouc où les dialkylamines peuvent réagir avec les agents de nitrosation.

Les sources d'agents nitrosants semblent diverses et sont mal cernées. Les mieux définies sont les oxydes d'azote NOx atmosphériques ou adsorbés sur les charges composant le mélange et les ions nitrites et nitrates, sels fondus dans le procédé de vulcanisation continue en bain de sel (INRS, 1997).

<sup>32</sup> Un shortstop est une substance ajoutée pendant le procédé de polymérisation pour terminer la réaction



# NITROSAMINES

La NMOR est produite non intentionnellement par réaction de la morpholine avec des nitrites. La morpholine est une amine secondaire utilisée notamment dans l'industrie du caoutchouc. De ce fait, la NMOR peut être présente sur les sites de fabrication de pneumatiques (ANSES, 2012c).

## 1.7.5 PRODUITS COSMETIQUES

Deux situations peuvent impliquer la présence de nitrosamines dans les cosmétiques :

- Les nitrosamines se forment par réaction entre les agents de nitrosation, comme les nitrites ou les oxydes d'azote et les composés aminés couramment utilisés dans les ingrédients des produits de soins personnels (Santé Canada, 2011).

Rappelons que l'emploi des nitrites dans les préparations cosmétiques est interdit en Europe par la Directive Cosmétiques (voir le paragraphe sur la réglementation produits cosmétiques 1.2.1.1).

- Certains ingrédients rentrant dans la composition des cosmétiques contiennent des nitrosamines en tant qu'impuretés.

La base de données EWG'sSkin Deep liste les ingrédients rentrant dans la composition de produits cosmétiques en vente sur le marché américain et susceptibles de comporter des nitrosamines en tant qu'impureté (EWG'sSkin Deep, 2014), parmi les ingrédients les plus courants, on note :

- La triéthanolamine (cette substance rentre dans la composition d'environ 4500 produits),
- La cocamidopropyl betaine (environ 4200 produits),
- La lécithine (environ 4200 produits),
- La stearalkonium hectorite (environ 2500 produits).

Ces ingrédients entrent dans la composition de cosmétiques utilisés en France (L'observatoire des cosmétiques, 2014), nous pouvons par conséquent envisager la fabrication et l'utilisation de ces cosmétiques comme des sources potentielles de nitrosamines.

Santé Canada (2011) indique que les produits qui peuvent contenir des nitrosamines sont : les shampoings, les revitalisants et toniques capillaires, les gels pour le bain et la douche, les crèmes et les huiles, les toniques pour le visage et les nettoyants.

## 1.7.6 FABRICATION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES

La NMOR est un produit de réaction de la morpholine, amine secondaire utilisée dans l'industrie pharmaceutique comme intermédiaire de synthèse de nombreux principes actifs dont les amines  $\alpha,\alpha$  disubstituées pour lesquelles les applications médicales sont multiples : antimigraineux (Flunarizine), antihistaminique (Cetirizine), anticancéreux (Letrozole),

# NITROSAMINES

Traitements contre la maladie de Parkinson (Selegiline, Rasagiline), Traitements contre la maladie d'Alzheimer (Cinacalcet, Rivastigmine), Antiagrégant plaquettaire (Clopidogrel) (Hauréna, 2010).

La NMOR peut être présente dans les rejets des usines utilisant la morpholine au cours de leurs procédés (ANSES, 2012b). De tels rejets ont été identifiés en France, notamment suite à la campagne nationale de mesure de substances émergentes menée par l'ANSES en 2012 (cf paragraphe 1.7.1.1.3).

## 1.7.7 LES CARBURANTS DE FUSEES (PROPERGOL LIQUIDE)

L'UDMH (unsymmetrical dimethylhydrazine) est une substance essentiellement utilisée pour entrer dans la composition de nombreux propergols liquides pour fusées. Cette substance peut générer de la NDMA selon différents mécanismes :

- lorsque l'UDMH est oxydé en présence d'ions cuivriques ( $\text{Cu}^{2+}$ ), par le permanganate de potassium, l'iodate de potassium, le peroxyde d'hydrogène, et l'oxygène. La formation de NDMA par oxydation de l'UDMH est maximale à pH neutre et pH élevé (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).
- au cours de réaction de chloration<sup>33</sup> produisant de l'UDMH, étant donné que la NDMA est produite lorsque l'UDMH est oxydé (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Néanmoins, la société SAFRAN, producteur français d'ergol<sup>34</sup> liquide pour les fusées Ariane n'utilise pas d'UMDH dans ses carburants de fusée (HERAKLES, 2014a). On peut donc estimer que cette source de NDMA n'est pas présente à l'échelle européenne.

## 1.7.8 ALIMENTS

Les nitrosamines ne sont pas ajoutées intentionnellement dans l'alimentation mais se forment spontanément à partir des substances qui y sont présentes. Ces substances sont soit présentes naturellement, comme les amines qui sont à la base des protéines de la viande et du poisson, ou ajoutées durant le procédé de transformation, comme les nitrates ou nitrites ajoutées aux viandes en tant que conservateurs. Les nitrosamines se forment lorsque les nitrites, qui peuvent se former à partir des nitrates, réagissent avec des amines secondaires ou tertiaires. La teneur en nitrosamine des aliments tend à augmenter dans le temps, et leur formation est favorisée par les températures élevées, notamment lorsque les aliments sont frits (HHS, 2011).

<sup>33</sup> La chloration est une réaction d'oxydation

<sup>34</sup> Constituant (soit comburant, soit combustible) d'un propergol

# NITROSAMINES

D'autre part, une source importante de l'exposition humaine aux nitrosamines est l'ingestion de nitrates. En effet, 5 % des nitrates ingérés sont réduits par la salive en nitrites, qui peuvent réagir dans le milieu gastro-intestinal (acide) avec les amines secondaires et tertiaires, mais aussi les amides, et les carbamates (HHS, 2011; Santé Canada, 2011).

L'exposition à la NDMA peut se produire par :

- l'ingestion d'aliments contenant des alkylamines, qui peuvent causer la formation de NDMA dans l'estomac,
- la consommation de viandes, fromages, et boissons à base de malt (comme la bière et le whisky) qui peuvent contenir de faibles niveaux de nitrosamines formées pendant le traitement (US EPA, 2014).

Bien qu'elle ne soit pas bioaccumulable, la NDMA a été détecté dans de nombreux aliments : fromages, viandes, poissons, boissons alcoolisées (bière, rhum, whisky, brandy) (OEHHA, 2006).

## 1.7.8.1 ALIMENTS TRAITÉS PAR DES NITRATES OU NITRITES

Les nitrites et les nitrates utilisés pour la conservation des viandes ont pour but principal d'éviter la prolifération de *Clostridium botulinum*, la bactérie qui génère la toxine du botulisme (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Selon Santé Canada (2011), les aliments conservés par l'addition de nitrate ou de nitrite, comme les salaisons (en particulier le bacon) et les fromages (ces méthodes de conservation introduisant des agents de nitrosation dans les aliments) sont sources de nitrosamines. De plus, leur cuisson favorise encore davantage la formation de NDMA (OEHHA, 2006).

## 1.7.8.2 LES ALIMENTS CONSERVÉS PAR FUMAGE

Ces aliments concernés sont les poissons et les produits de viande fumés, les oxydes d'azote présents dans la fumée agissant comme des agents de nitrosation (OEHHA, 2006; Santé Canada, 2011).

## 1.7.8.3 LES ALIMENTS DESHYDRATÉS PAR DES GAZ DE COMBUSTION

Les gaz de combustion pouvant contenir des oxydes d'azote, les aliments déshydratés par ce procédé sont par exemple le malt (au cours de la fabrication de bière et de whisky, lors de l'étape de touraillage), le lait en poudre écrémé (ce procédé n'est pas appliqué en Europe), les poudres de poissons entrant dans la composition de soupes de poissons déshydratées et d'arômes (Santé Canada, 2011).

# NITROSAMINES

Notons que les procédés de déshydratation ont évolué depuis plusieurs dizaines d'années et que les quantités de nitrosamines générées ont fortement diminuées.

## 1.7.8.4 LES ALIMENTS MARINES

La NDMA est présente dans les aliments conservés dans le sel et le vinaigre (Mitch, Sharp et al., 2003). Sont concernés plus particulièrement les légumes, du fait de la réduction microbienne des nitrates en nitrites (Santé Canada, 2011).

## 1.7.8.5 NITROSATION PAR ACTION BACTERIENNE.

Des conditions humides de culture ou de stockage des aliments entraînent la formation de nitrosamines par des bactéries (Santé Canada, 2011). D'autres composants de l'alimentation comme la choline, ou la lecithine, sont transformées en diméthylamine ou triméthylamine par des bactéries, qui mènent probablement à la formation de NDMA (OEHHA, 2006).

Dans les fromages, la NDMA peut être retrouvée mais de manière moins importante, en raison des procédés de séchage des fromages et par catalyse de la réaction de nitrosation par les levures (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Des bactéries dénitrifiantes qui colonisent les organes de certains patients, ainsi que la levure *Candida Albicans* qui peut être présente dans la bouche, sont également des catalyseurs de nitrosation.

## 1.7.9 PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES

Selon Santé Canada (2011), la NDMA est présente en tant qu'impureté dans divers pesticides de qualité technique et commerciale utilisés en agriculture, dans les hôpitaux et chez les particuliers. La NDMA se forme au cours de la fabrication ou de l'entreposage du pesticide. De plus, Santé Canada indique que, bien que la teneur en NDMA des pesticides ait diminué ces dernières années, les produits phytosanitaires suivants peuvent être contaminés :

la bénomol, le bromacil, le dicamba, l'acide 2,4 dichlorophénoxyacétique (2,4-D), le mécoprop et l'acide (4-chloro-2-méthylphénoxy) acétique (MCPA).

En France, les ventes des produits phytosanitaires autorisés comportant potentiellement, selon Santé Canada, de la NDMA (à savoir le dicamba, le 2-4D, le mécoprop et le MCPA), sont importantes (de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par an) et relativement stables (cf. Tableau 9 et la Figure 1), l'utilisation de ces produits représente par conséquent une source potentielle de pollution en NDMA des milieux aquatiques.

# NITROSAMINES

Tableau 9 Ventes françaises des produits phytosanitaires pouvant comporter de la NDMA.

Substance	Pesticide autorisé (ACTA, 2014)	Ventes (Tonne/an) (Source : BNVD)			
		2010	2011	2012	2013
Bénazoline	NON	-	-	-	-
Bromacil	NON	-	-	-	-
Dicamba	OUI	150	170	200	180
2,4-D	OUI	550	670	680	490
Mécoprop	OUI	40	30	20	20
MCPA	OUI	760	850	880	790

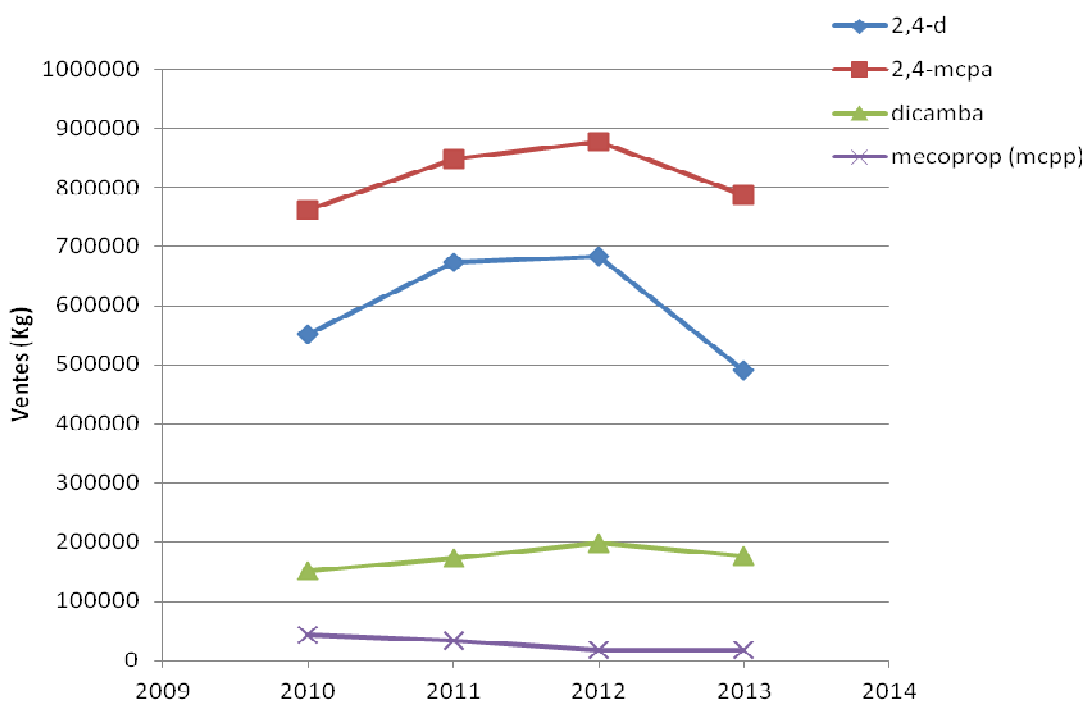


Figure 1 Représentation graphique des ventes des produits phytosanitaires comportant de la NDMA en tant qu'impureté.

Rappelons que le règlement (UE) No 540/2011 limite en Europe les teneurs en NDMA, NEBA, NDIPA et NDPA, dans divers produits phytopharmaceutiques : daminozide, benfluraline, triallate et oryzalin (cf. paragraphe 1.2.5). Les quantités maximales de nitrosamines (au sens

# NITROSAMINES

de la réglementation) émises dans l'environnement ont été estimées, pour l'année 2013, en prenant en compte les ventes de ces produits phytopharmaceutiques et en supposant que le niveau de concentration des nitrosamines est égal à la limite réglementaire (cf. Tableau 10).

Tableau 10 Estimation des quantités maximales de nitrosamines émises par les produits phytosanitaires dont la concentration en nitrosamine est réglementée.

Substance	Nitrosamine visée par la limitation	Concentration maximale de nitrosamine (g/T)	Ventes 2013 (Tonne/an) <sup>35</sup>	Rang des ventes 2013 (478 substances)	Quantité maximale émise en 2013 (g)
Benfluraline	NEBA	0.10	31	158	3
Daminozide	NDMA	2.00	3	281	6
Oryzalin	NDPA	0.10	159	80	16
Triallate	NDIPA	0.02	191	66	4

On peut donc en conclure que les émissions de NEBA, NDMA, NDPA, et NDIPA sont comprises entre 0 et quelques grammes, ce qui ne représente pas une émission significative de nitrosamines dans l'environnement aquatique.

## 1.7.10 TABAC

La préparation du tabac favorise la formation de nitrosamines (OEHHA, 2006). La présence de ces composés nitrosés est due à la nitrosation des constituants naturels du tabac durant le séchage et la fermentation.

La combustion du tabac entraîne la formation pyrolytique de nitrosamines volatiles, incluant la NDMA. La NDMA peut se former également à partir de nicotine (Santé Canada, 2011).

L'ajout de nitrites et nitrates au tabac entraîne la formation de nitrosamines lors de la combustion de celui-ci (OEHHA, 2006).

<sup>35</sup> Source : BNVD

# NITROSAMINES

D'après Santé Canada, trois principaux groupes de composés nitroso sont présents dans le tabac et les produits du tabac : les nitrosamines volatiles, non volatiles et spécifiques du tabac. L'OMS/IARC (2007) a ainsi dressé une liste non exhaustive des nitrosamines susceptibles d'être ainsi formées :

- les nitrosamines volatiles :
  - NDMA
  - NPYR
  - NPIP
  - NMOR
  - NDELA
  
- les nitrosamines non-volatiles :
  - NSAR
  - MNPA
  - NMBA
  - NAzCA
  
- les nitrosamines spécifiques du tabac :
  - NNN
  - NNK
  - NNAL
  - NAB

## 1.7.11 VEHICULES AUTOMOBILES

La NDMA a été détectée dans des émissions de véhicules à moteurs diesels, (Santé Canada, 1999) et a été détectée dans les intérieurs d'automobiles, se volatilissant à partir des garnitures (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

## 1.7.12 LUBRIFIANTS ET FLUIDES DE COUPE

Sont concernés les fluides aqueux dont les additifs tels que la diéthanolamine et la morpholine (des amines secondaires) réagissent avec des nitrites ou des composés nitrés et forment des nitrosamines. Ces nitrites peuvent être présents dans le fluide ou se former à partir de nitrates présents dans l'eau de dilution des fluides (Comité Technique National des Industries de la Métallurgie, 2011).

La NDELA est une nitrosamine qui apparaît dans l'huile de coupe suite au stockage et à l'utilisation d'huiles formulées contenant des additifs anticorrosion nitrés qui interagissent avec la diéthanolamine (INRS, 2013a).

# NITROSAMINES

La diéthanolamine peut aussi être présente en tant qu'impureté de la triéthanolamine. Lors d'une étude menée par l'INRS (2002), il s'est avéré que la concentration urinaire en NDELA des ouvriers exposés aux fluides de coupe aqueux contenant des nitrites était significative, à l'inverse des ouvriers exposés à des fluides sans nitrites.

## 1.7.13 DISPOSITIFS DE CAPTURE ET STOCKAGE DU DIOXYDE DE CARBONE

Selon l'Agence Européenne pour l'Environnement (European Environment Agency, 2011), les solvants à base d'amines utilisés dans ces dispositifs pour traiter le CO<sub>2</sub> avant capture et stockage sont susceptibles, en présence de NO<sub>x</sub>, de générer des nitrosamines pouvant par la suite être rejetées dans l'atmosphère, sauf si le rejet est lui-même traité.

D'après cette même source, de nouveaux solvants sont en cours de développement, avec un potentiel de dégradation moindre.

## 1.7.14 FONDERIES DE FONTE ET D'ACIER

Lors de la fabrication de moules, de la NDMA et de la NDEA peuvent se former à partir de la diméthyléthylamine (DMEA), utilisée comme liant pour le procédé Ashland, et des oxydes d'azote des gaz de combustion (INRS, 2013b), ces deux nitrosamines peuvent par la suite être rejetées dans l'atmosphère.

Selon Santé Canada (1999), la NDMA peut être présente dans les rejets d'industriels des fonderies.

## 1.7.15 COLORANTS TRACEURS D'EAU

De façon anecdotique, on peut noter que la NDEA peut se former dans l'environnement par la réaction des nitrites avec les colorants traceurs type rhodamine B et rhodamine WT (substances permettant de déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport).



# NITROSAMINES

## 1.7.16 NITROSAMINES DANS LES EAUX USEES INDUSTRIELLES

### 1.7.16.1 SECTEURS INDUSTRIELS CONCERNES

La NDMA peut être présente dans les rejets d'industries diverses à travers des émissions directes de cette substance ou bien de ses précurseurs (Santé Canada, 1999).

Suez -CIRSEE propose une liste de précurseurs azotés possibles, issus de rejets industriels (voir le Erreur ! Source du renvoi introuvable. ci-après).

Tableau 11 Précurseurs potentiels de nitrosamines issus des rejets industriels (liste non exhaustive) modifié (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009).

Domaine d'application	Substances	Usage en France	
		Usage médical (Source : VIDAL, (ACTA, 2014))	Usage vétérinaire (Source : (Dictionnaire des Médicaments Vétérinaires, 2014))
Produits pharmaceutiques	Aminopyrine Oxytétracycline Chlorpheniramine Methadone Methapyrilene Chlorpromazine Dextropropoxyphene N,N-Diméthylglycine 2-Diméthylaminoethanol Chlorure de Neurine Carnitine Chlorure de Tetraméthylammonium	Autorisé Autorisé Autorisé Autorisé Interdit Autorisé Interdit (*) (*) (*) (*) Autorisé Interdit	(*) Autorisé Autorisé Autorisé (*) Autorisé (*) (*) (*) (*) Autorisé (*)
Produits phytopharmaceutiques	Fenuron Thiram Ferbam Ziram Succinic acid 2,2-diméthylhydrazide Tolylfluanide		Interdit Autorisé Interdit Autorisé Autorisé Interdit
Produits cosmétiques	Betaine		Autorisé
Composés azotés	Choline Acétylcholine N,N-Diméthylglycine méthyl ester N,N-Diméthyl-dodécylamine Triméthylamine-N-oxide Triméthylamine		-

(\*): Pas d'information relative à l'usage

# NITROSAMINES

Les amines sont une famille très complexe et diversifiée de composés utilisés dans une très grande variété de domaines industriels, et il n'est pas possible de rendre compte dans le cadre de cette fiche de l'ensemble de leurs usages pouvant conduire à la formation potentielle de nitrosamines. Seules des exemples d'activités et de matériaux industriels parmi les plus significatifs sont donnés ci-après.

# NITROSAMINES

Tableau 12 Activités industrielles susceptibles de rejeter de nitrosamines dans l'eau.

Industrie	Commentaire	Source
Fabrication d'amines	La NDMA a été observée dans des rejets aux USA.	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003)
Fabrication d'herbicides	La NDMA a été observée dans des rejets aux USA.	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003)
Fabrication de pesticides	La NDMA a été observée dans des rejets aux USA.	(Santé Canada, 1999; Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003)
Fabrication de produits pharmaceutiques	-La NDMA a été observée dans des rejets aux USA. -La morpholine, amine secondaire utilisée dans l'industrie pharmaceutique comme intermédiaire de synthèse de nombreux principes actifs est un précurseur de la NMOR. Des rejets ont été observés en France.	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003; ANSES, 2012b)
Tannage du cuir	Au cours du « travail de rivière » <sup>36</sup> la NDMA et la NMOR peuvent se former si des amines secondaires telles que le sulfate de diméthyl amine sont utilisés).	(Santé Canada, 1999) (CNAMTS and INRS, 2013)
Fabrication du caoutchouc	-La NDMA peut se former lors de la fabrication de produits en caoutchouc (notamment les pneumatiques). - La NDMA a été observée dans des rejets aux USA.	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003; ANSES, 2012c)
	La NMOR est issue de la morpholine, qui est une amine secondaire utilisée notamment dans l'industrie du caoutchouc.	(Santé Canada, 1999; Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003; ANSES, 2012c)
	Nitrosamines issues de la phase de vulcanisation du caoutchouc, par nitrosation des accélérateurs de vulcanisation (dialkylamines).	(Santé Canada, 2011)
Transformation d'aliments	Cf paragraphe 1.7.8	(Santé Canada, 1999)
Fonderies		(Santé Canada, 1999; INRS, 2013b)
Fabrication de colorant		(Santé Canada, 1999)

<sup>36</sup> Le « travail de rivière » est une succession de cinq opérations : le trempage (la peau est réhumidifiée pour retirer les impuretés et les souillures), le pelanage (cette opération consiste au retrait chimique des poils grâce aux pelains), l'écharnage (à cette étape, on retire le tissu sous-cutané mécaniquement), le confitage (les résidus de tissu sous-cutané sont éliminés), le picklage (à ce stade, la peau est putrescible, pour la préparer à l'étape suivante et pour la conserver, elle est acidifiée et salée pour lui retirer de l'eau).

# NITROSAMINES

Les deux BREF (Best available techniques REFerence document) portant sur les forges et fonderies et sur le tannage des cuirs et peaux ne fournissent pas d'informations quant aux nitrosamines utilisées ou émises par ces deux filières (Commission Européenne, 2005; Commission Européenne, 2013).

## 1.7.16.2 GENERATION PAR LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

Un des précurseurs de la NDMA est la diméthylamine, mais un doute subsiste quand à son rôle au cours de la formation de la NDMA dans les effluents secondaires. En effet d'autres composés organiques azotés pourraient constituer des précurseurs plus importants (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Dans les usines de traitement des eaux usées, la concentration de NDMA peut augmenter si le traitement par chloration a lieu avant la filtration sur membrane, ce procédé ayant pour but de limiter le développement de bactéries (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

## 1.7.17 NITROSAMINES DANS LES EAUX USEES URBAINES

Sachant que certains produits cosmétiques (et l'eau potable dans certains cas) peuvent comporter des nitrosamines, la présence de nitrosamines en entrée des stations d'épuration des eaux usées urbaines n'est pas à exclure, et la présence résiduelle de nitrosamines en sortie de station peut être envisagée si les traitements appliqués sont inefficaces sur celles-ci.

La NDMA a été également détectée dans des boues issues de traitement d'eaux usées municipales, et utilisées comme fertilisants agricoles. Dans ce cas, la formation de nitrosamines peut être due à une nitrosation ayant lieu en condition anaérobie (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

La consommation d'aliments comportant des nitrosamines ne peut pas être considérée comme une source de nitrosamines au niveau des stations d'épuration des eaux usées urbaines. En effet, le métabolisme des nitrosamines chez l'être humain ne résulte pas dans une présence de nitrosamines dans les déjections : les nitrosamines soit sont dégradées, soit contribuent à la méthylation d'une macromolécule de l'ADN ( : action cancérogène).

# NITROSAMINES

## 2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

### 2.1 DONNEES ECONOMIQUES

Nous n'avons pas trouvé d'informations économiques quant à la production de nitrosamines dans l'Union européenne ni même quant à ses secteurs d'utilisation, ceci est probablement lié au fait que dans la quasi-totalité des cas, les nitrosamines ne sont pas produites de façon intentionnelle à des fins industrielles mais sont issues de processus réactionnels non-souhaités.

### 2.2 PRODUCTION

La NDMA peut être obtenue par réaction entre du chlorhydrate de diméthylamine et du nitrite de sodium en milieu acide chlorhydrique chauffé à 70-75 °C. (LOOKCHEM, 2014).

Par le passé, la NMEA était préparée par réaction du nitrite de sodium avec une solution de N,N-diméthyl-N,N-diéthylméthylènediamine en milieu acide chlorhydrique concentré. Elle était également préparée en faisant réagir du nitrite de sodium avec de la méthyléthylamine à 60°C. Il n'a pas été prouvé que la NMEA ait été produite industriellement à des fins commerciales (GUIDECHEM, 2014).

### 2.3 SECTEURS D'UTILISATION INTENTIONNELLE

#### 2.3.1 SECTEURS D'UTILISATION DES NITROSAMINES

Les trois principaux secteurs d'utilisation des nitrosamines relevés lors de nos recherches sont : l'industrie chimique organique, l'industrie du caoutchouc et la recherche.

- Dans le cas de la recherche, les nitrosamines en question sont produites en petites quantités et non à des fins industrielles, il s'agit particulièrement de la NDMA, de la MNNG (HHS, 2011), de la NMEA (TOXNET, 2012b), de la NMOR (TOXNET, 2012c), de la NPYR (TOXNET, 2012d), et de la NDBA (HHS, 2011).

# NITROSAMINES

- Dans le domaine du caoutchouc, la NDMA a déjà été utilisée au Canada et est possiblement toujours utilisée dans d'autres pays comme produit ignifuge dans les préparations de caoutchouc (Santé Canada, 2011). Quant à la NDPhA, elle est employée dans le procédé de fabrication des caoutchoucs chloroprènes : lorsque le niveau de polymérisation du polychloroprène souhaité est atteint, une solution de NDPhA est introduite dans le réacteur, elle a pour fonction de désactiver la polymérisation (Technique de l'ingénieur, 2013).
- Concernant l'industrie de la chimie organique, la NDMA a été utilisée selon Toxnet<sup>37</sup> comme intermédiaire dans la fabrication de l'UDMH, qui est un composant de propergols pour fusées ainsi que dans la production d'antioxydants, d'additifs pour lubrifiants, et d'adoucisateurs de copolymères (TOXNET, 2012a). Hormis pour la production d'UDMH (cf. paragraphe 1.7.7), nous n'avons pu vérifier, malgré nos recherches, si ces utilisations étaient encore effectives à ce jour. La NDPhA sert également d'intermédiaire de synthèse du di-n-butylhydrazine (HHS, 2011).

Selon les informations recueillies, les usages intentionnels sont d'ampleur anecdotique, ils ne seront donc pas pris en compte dans la suite de ce document.

---

<sup>37</sup> <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

# NITROSAMINES

## 3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

### 3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Nous ne disposons pas de données chiffrées quant aux émissions anthropiques de nitrosamines, nous pouvons cependant faire l'inventaire des principales voies d'émission.

Les nitrosamines peuvent être produites par des sources industrielles de manière non intentionnelle par le biais de réactions chimiques telles que celles qui impliquent alkylamines avec des oxydes d'azote, l'acide nitreux ou des sels de nitrite.

Les sources industrielles potentielles de nitrosamines et de ses précurseurs comprennent les sous-produits de tanneries, d'usines de fabrication de pesticides, les fabricants de caoutchouc et de pneumatiques, les sites utilisant et produisant des alkylamines, les installations de fumage d'aliments, les fonderies et les fabricants de colorants (US EPA, 2014).

### 3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

Malgré nos recherches, nous ne disposons pas d'informations relatives aux émissions de nitrosamines dans l'atmosphère.

### 3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX

L'industrie pharmaceutique utilisant la morpholine dans ses procédés de fabrication, ainsi que des friches industrielles d'anciennes usines de fabrication de caoutchouc sont susceptibles d'émettre de la NMOR vers les eaux : un cas de contamination des eaux par la NMOR a été rapporté en Seine-Maritime en 2012 (voir § 1.7.1.1.3) (ANSES, 2012b).

La NDMA peut aussi être émise dans l'environnement suite à l'application de boues résiduelles sur des sols riches en nitrate ou en nitrite (la présence de nitrates dans les sols pouvant être réduits en nitrites par la bactérie) (Santé Canada, 2011). De par sa grande mobilité dans les sols ((OEHHA, 2006)) on peut envisager la migration de la NDMA issue des boues résiduelles vers les eaux souterraines.

# NITROSAMINES

## 3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

La formation de NDMA peut avoir lieu par épandage des boues d'épuration, dans les sols riches en nitrates ou nitrites (Santé Canada, 2011).

Pour rappel, les quantités maximales de nitrosamines émises en 2013 lors de l'utilisation de produits phytosanitaires ont été estimées au paragraphe 1.7.9, elles étaient de l'ordre de quelques grammes.



# NITROSAMINES

## 4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

#### 4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

La NDMA est peu susceptible de se volatiliser ou de se bioaccumuler ou de s'adsorber sur des particules. La photodégradation est le principal procédé d'élimination dans le milieu aquatique. La vitesse de dégradation par photolyse peut être sensiblement réduite par la présence de facteurs nuisant à la transmission de la lumière, comme une couverture de glace, ou une forte concentration de substances organiques et de matières en suspension. Ainsi, le potentiel de persistance de la NDMA dans les eaux souterraines est plus important que dans les eaux de surface, où la demi-vie est de 17 heures à 25 °C, contre une demi-vie estimée à 1 008 à 8 640 heures dans les eaux souterraines (Santé Canada, 2011).

Certaines caractéristiques sont communes à plusieurs nitrosamines, comme la NDMA, la NDBA, la NDEA, la NDPA, la NMOR et la NPYR, notamment la solubilité dans l'eau, la stabilité à l'obscurité et à pH neutre ou alcalin et la moindre stabilité à la lumière (ANSES, 2012a).

#### 4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

A la surface des sols, la NDMA est rapidement éliminée par photolyse, par dégradation microbienne ou par volatilisation. Par contre, une fois qu'elle a migré plus en profondeur du sol, la NDMA est très mobile, et elle est donc susceptible de migrer dans les eaux souterraines. De plus la biodégradation de la NDMA est plus lente en milieu anaérobie, elle sera donc meilleure dans un sol aéré que dans un sol détrempé (Santé Canada, 2011).

De par les réactions/actions conjointes de photolyse/migration/volatilisation, on peut supposer que la couche superficielle des sols ne contient que peu de NDMA par comparaison aux couches plus profondes (OEHHA, 2006).

#### 4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

La NDMA présente une faible pression de vapeur (2.7 mm Hg à 20 °C), et elle n'est pas susceptible d'être adsorbée sur les particules. Dans l'atmosphère, la NDMA devrait se dégrader rapidement par exposition à la lumière du soleil, avec un temps de demi-vie estimé entre 5 et 30 minutes (OEHHA, 2006) ; (Santé Canada, 2011).

# NITROSAMINES

## 4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

### 4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Nous n'avons pas identifié d'étude récente portant sur la quantification de nitrosamines dans les eaux de surface, mais uniquement dans le domaine des eaux destinées à la consommation humaine.

En 1999, la NDMA a été fréquemment mesurée dans les EDCH (Eaux Destinées à la Consommation Humaine) et eaux brutes en Californie. La NDMA présente dans les eaux brutes et EDCH peut provenir de procédés de traitement des eaux usées par la chloramine (procédé non utilisé en France) ou de production d'eau potable par nanofiltration. Elle peut également provenir de rejets d'usines de production de propergol (OEHA, 2006).

L'ANSES (2013) a effectué sur la période 2011-2012 une campagne nationale d'occurrence des perchlorates et des nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation humaine. Concernant les nitrosamines, sur les 299 échantillons d'eaux brutes réceptionnés, plus d'un tiers correspond à des eaux de surface et le reste correspond principalement à des eaux souterraines (ont aussi été échantillonnées des eaux marines et des mélanges d'eaux). Les nitrosamines dosées sont listées dans le Tableau 8.

Pour les 9 nitrosamines recherchées sur les 299 échantillons d'eaux brutes :

- 14 échantillons (5 %) contiennent une nitrosamine à l'état de traces, c'est-à-dire à une concentration comprise entre la limite de détection et la limite de quantification,
- 2 échantillons (<1 %) contiennent une nitrosamine à une concentration supérieure à 10 ng/L (un échantillon contient de la NDMA dont la concentration est égale à 72 ng/L et un autre échantillon contient de la NMOR à une concentration de 1200 ng/L),
- 2 nitrosamines ont été retrouvées à des teneurs supérieures à la limite de quantification (NDMA, NMOR),
- 6 nitrosamines ont été détectées au moins une fois (NDMA, NMOR, NDEA, NPYR, NDBA, NPIP).

Les molécules les plus fréquemment quantifiées en eaux brutes sont la NDMA, la NDEA et la NMOR et leurs niveaux de concentration sont, hormis pour deux échantillons, inférieurs à 10 ng/L.

### 4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Nous ne disposons d'aucune donnée sur les concentrations de nitrosamines dans les sédiments ou les sols,

# NITROSAMINES

A la date du 30/06/2014, la base de données Basol n'indique pas de site ou sol pollué par des nitrosamines.

De faibles concentrations de NDMA ont été mesurées dans l'eau potable en Ontario, sa présence étant ici attribuée à la contamination de l'eau souterraine par des effluents industriels et à la formation de NDMA dans les usines de traitement de l'eau (Gazette du Canada, 2000).

Des concentrations allant de 20 000 ng/L à 400 000 ng/L dans des sources d'eau potables ont été relevées en Californie, aux abords d'un site d'essais de moteurs de fusées utilisant un carburant à base d'UDMH. De même, près d'un autre site ayant des activités similaires en Californie, des concentrations allant jusqu'à 3000 ng/L ont été relevées. La NDMA étant dans ce cas produite à partir de l'oxydation de l'UDMH (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

## 4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Au Canada, la NDMA a été recherchée mais n'a pas été décelée dans l'air ambiant, sauf à proximité d'emplacements industriels, lors d'enquêtes réalisées dans plusieurs villes du sud de l'Ontario (Gazette du Canada, 2000).

Des études ont permis de quantifier les concentrations de nitrosamines dans les ateliers de l'industrie du caoutchouc (INRS, 1997), mais les concentrations aux abords des sites n'ont pas été mesurées.

## 4.2.4 CONCLUSION SUR LE DEVENIR ET LA PRESENCE DE NITROSAMINES DANS L'ENVIRONNEMENT

Peu d'informations sont disponibles quant au comportement et à la présence des nitrosamines dans l'environnement. On peut cependant noter que de par leur sensibilité aux rayonnements UV, leur présence dans l'atmosphère et les eaux de surface reste négligeable, de même pour le milieu terrestre où les nitrosamines migrent vers les eaux souterraines.

En conclusion, les eaux souterraines paraissent être le compartiment environnemental le plus susceptible d'en contenir, lorsqu'une source non-intentionnelle proche a contaminé l'aquifère.

# NITROSAMINES

## 5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

### 5.1 TRAITEMENT DE L'EDCH

Dans la mesure où des nitrosamines qui seraient générées par le traitement de l'eau potable parviennent jusqu'aux eaux usées et ne sont pas supprimées par les procédés de traitement appliqués dans la station d'épuration, elles traversent cette dernière et se retrouvent dans le milieu naturel. Par conséquent, une réduction de la concentration en nitrosamines dans l'EDCH est un moyen indirect de réduire des émissions de nitrosamines dans le milieu naturel.

#### 5.1.1 TRAITEMENTS CURATIFS DE SOURCES CONTAMINEES

Le tableau ci-après récapitule les procédés de traitement de l'eau dans le cas d'une présence de nitrosamines dans l'eau brute. Certaines de ces techniques, si elles sont efficaces pour supprimer les nitrosamines déjà présentes dans l'eau brute, peuvent avoir pour inconvénient de former des précurseurs, susceptibles de générer des nitrosamines à un stade ultérieur (mais en concentration probablement inférieure).

# NITROSAMINES

Tableau 13 Procédés de traitement de l'eau utilisés pour réduire le teneur de NDMA et de ses précurseurs dans l'EDCH.

Procédé de traitement de l'eau	Avantages	Inconvénient	Références
Photolyse directe par des rayonnements UV à 220-260 nm (basse ou moyenne pression)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Considérée par plusieurs sources comme la meilleure méthode d'élimination des nitrosamines dans l'eau</li> <li>- Une concentration inférieure à 0,005 µg/L devrait pouvoir être atteinte par ce procédé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- utilisation des doses d'UV très élevées</li> <li>- Formation de précurseurs de NDMA, la NDMA peut donc se reformer dans les réseaux (en particulier si le traitement par chloration est appliqué après la photolyse)</li> <li>- Procédé coûteux</li> <li>- Peut se révéler complexe pour les petites installations</li> </ul>	(AESN, 2009) (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2009) (Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003) (WHO, 2011)
Procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le précurseur diméthylamine est produite en moins grande quantités.</li> <li>- L'ajout de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) accélère de 30 % le processus de dégradation de la NDMA lorsqu'elle a lieu en présence d'une lampe UV basse pression</li> </ul>		(Santé Canada, 2011)
Ozonation	Désactivation des précurseurs de la NDMA	Formation de radicaux hydroxyles En fonction des conditions d'emploi (notamment des précurseurs spécifiques en présence), l'ozonation peut générer des nitrosamines, ou au contraire réduire leur formation dans l'eau potable.	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003) (Krasner, Mitch <i>et al.</i> , 2013)
Réduction par des ions fer zerovalents	Rendement amélioré par addition de nickel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation de diméthylamine et ammoniacque</li> <li>- Cinétique très lente</li> <li>- Procédé non économiquement viable</li> </ul>	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003)

# NITROSAMINES

Procédé de traitement de l'eau	Avantages	Inconvénient	Références
Phytoremédiation	Procédé prometteur pour l'élimination des nitrosamines dans les eaux souterraines destinées à l'EDCH		(Jacek Nawrocki, 2011)
Minéralisation (conversion en CO <sub>2</sub> ) de la NDMA			(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003)
Biodégradation par des bactéries du sol en condition aérobie (dégradation plus rapide) et anaérobie.		- Stade études en laboratoire - Aucune preuve de dégradation bactérienne n'a été mise en évidence sur le terrain	(Mitch, Sharp <i>et al.</i> , 2003) (Jacek Nawrocki, 2011)
Adsorption sur charbon actif	Elimination des précurseurs de la NDMA		(Krasner, Mitch <i>et al.</i> , 2013)
Oxydation par le chlore	Désactivation des précurseurs de la NDMA dans le cas particulier d'une chloramination ultérieure, pratique qui semble spécifique aux USA.		(Krasner, Mitch <i>et al.</i> , 2013)
Photolyse UV + osmose inverse	- L'élimination de la NDMA à moins de 10 ng/L (norme en vigueur en Californie) - L'osmose inverse permet d'éliminer une grande partie de la NDEA, et la totalité de la NMOR, de la NDBA et de la NPIP.		(Jacek Nawrocki, 2011)

# NITROSAMINES

L'AESN<sup>38</sup> indique que les nitrosamines ne sont pas éliminées par les filières de traitement conventionnelles pour la production d'eau potable. L'agence ajoute que la meilleure technologie consiste en une photolyse directe par des rayonnements UV à 220-260 nm (basse ou moyenne pression) mais à des doses très élevées et avec formation de précurseurs. La meilleure solution est donc d'éviter leur formation.

La reformation de précurseurs par photolyse de NDMA étant considérée assez faible, l'apparition de NDMA dans l'EDCH après traitement est majoritairement due à la présence dans l'eau brute de précurseurs (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

D'après l'ANSES, des essais ont été conduits par les traiteurs d'eau dans le cadre d'une pollution des eaux brutes et EDCH en Haute-Normandie en 2012. L'ANSES précise qu'il existe peu d'informations spécifiques relatives à l'efficacité des traitements de l'EDCH pour la NMOR. Dans le cadre de cette étude, les essais n'ont pas démontré d'efficacité du charbon actif en poudre (CAP) sur la teneur en NMOR. De même il n'a pas été trouvé de résultats relatifs à l'efficacité du traitement de la NMOR par les rayonnements UV, et les produits de photodégradation de cette molécule ne sont pas connus. L'Agence conclut par le fait qu'il n'apparaît pas de solution de traitement évidente pour diminuer les concentrations en NMOR dans les EDCH à des teneurs de l'ordre du nanogramme par litre (ANSES, 2012b).

## 5.1.2 TECHNIQUES POUR PREVENIR LA FORMATION DE PRECURSEURS ET DE NITROSAMINES LORS DU TRAITEMENT D'EAUX NON CONTAMINEES

- Afin d'éviter la formation de précurseurs de nitrosamines par l'utilisation de coagulation cationiques à base d'amines quaternaires, l'alternative consiste à choisir des coagulants à base de polyélectrolytes et, si cette technologie est employée, des résines échangeuses d'ions d'une nature adéquate (Santé Canada, 2011). Suez (2009) indique que les polymères à base de polyacrylamide génèrent moins de précurseurs que les polymères polyDADMAC et EpiDMA qui sont constitués à base de DMA.
- En Europe, les procédés de désinfection de l'eau sont parfois optimisés par prétraitement au charbon actif qui permet d'éliminer une partie des matières organiques précurseur des nitrosamines. Sans pouvoir les chiffrer, Krasner et Mitch (2013) indiquent que ces procédés augmentent le cout du traitement de l'eau.
- L'AESN a mené une étude indiquant les procédés de traitement de l'eau qui n'entraînent pas la production de nitrosamines<sup>39</sup> :
  - la dénitrification biologique,

<sup>38</sup> <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=7229>

<sup>39</sup> <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=7229>

# NITROSAMINES

- la nitrification biologique,
- la dénitratation,
- une chaîne de traitement classique d'eau de surface comprenant pré-ozonation, clarification, post-ozonation et filtration sur charbon actif, à condition qu'aucun précurseur spécifique tel le tolyfluanide (un produit phytosanitaire) ne soit présent au moment de l'ozonation.

## 5.1.3 CONCLUSION SUR LES TRAITEMENTS DE POTABILISATION

Il n'existe pas de traitement adapté à toutes les nitrosamines, dans le cas de la NDMA, la photolyse directe par des rayonnements UV est la technique la plus performante (qui dans le cas de la NDMA présente l'inconvénient de générer ses précurseurs favorisant par conséquent une potentielle formation ultérieure de NDMA dans les réseaux) alors que dans le cas de la NMOR, les essais de photolyse n'ont pas été concluants. La solution à privilégier est encore d'éviter la formation des nitrosamines. L'ANSES recommande d'ailleurs l'analyse des précurseurs tels que diéthylamine, diméthylamine et morpholine afin de mieux appréhender les phénomènes de dégradation/transformation de ces molécules dans le milieu naturel et dans les filières de traitement (résiduaires et filières d'eaux potables) (ANSES, 2013).

## 5.2 TRAITEMENT DES EAUX USEES

Mitch et Sharp (2003) indiquent que la présence de NDMA dans les eaux a été très étudiée, contrairement aux autres nitrosamines qui peuvent être formés à partir de composés organiques azotés.

Le tableau ci-après rassemble les procédés de réduction de la présence de nitrosamines dans les eaux usées.



# NITROSAMINES

Tableau 14 Procédés de réduction de la présence des nitrosamines dans les eaux usées (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Procédé de traitement de l'eau	Avantages	Traitement des rejets urbains	Traitement des rejets industriels
UV-péroxyde d'hydrogène ou ozone-péroxyde d'hydrogène	Elimination de la diméthylamine (précurseur de la NDMA)	X	X
Traitements biologiques	Efficaces pour éliminer la NDMA, notamment sur les eaux usées d'origine urbaine	X	X
Osmose inverse	Efficace pour éliminer les précurseurs sous forme colloïdale et sous forme dissoute (diméthylamine protonnée)		X
Microfiltration sur boues activées d'eaux usées	Elimination de précurseurs adsorbés sur des particules		X

## 5.3 INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE

L'agence américaine HHS (U.S. Department of Health and Human Services) mentionne l'acide ascorbique et ses isomères comme inhibiteur de formation des nitrosamines, et précise que ces composés sont souvent ajoutés aux préparations alimentaires pour éviter la formation des nitrosamines (HHS, 2011) ; (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

L'OMS précise qu'une consommation modérée de divers composés antioxydants comme l'acide ascorbique, la vitamine E et le thé vert permet de réduire la formation endogène de nitrosamines (WHO, 2011).

La teneur en NDMA dans la bière a massivement chuté lorsque les fabricants de malt ont modifié leurs procédés de fabrication en utilisant des méthodes de chauffage indirectes pour éviter le contact entre l'orge et les gaz de chauffage. Une autre méthode consiste à appliquer du dioxyde de soufre en tant qu'agent d'extinction (Mitch, Sharp *et al.*, 2003).

Afin de réduire la teneur en nitrosamines dans les aliments, des efforts ont été menés en Europe pour réduire la concentration en nitrites et nitrates admissible pour la conservation des aliments. De plus, des inhibiteurs de nitrosation comme l'ascorbate et l'érythorbate sont utilisés.

# NITROSAMINES

## 5.4 FLUIDES DE COUPES

La réduction d'émission de nitrosamines peut s'effectuer via trois axes (TECHNOLOGIES PROPRES ET SOBRES, 1996; CRAMIF, 2011) :

- La suppression de l'utilisation de fluide de coupe grâce à un procédé d'usinage à sec (technique envisageable pour les matériaux ne nécessitant pas de lubrification moyenne ou élevée). L'entreprise Legrand, à Limoges l'a expérimenté avec succès (après quelques adaptations) dans les années 90. Les essais ont été réalisés sur une machine qui usine des pièces de contact principal de prises de courant en laiton. Six mois de production, 24 heures sur 24, ont montré que la qualité de l'usinage des pièces n'était en rien affectée par l'absence de lubrifiant. Legrand s'était fixé pour objectif de réduire de 80 % la consommation d'huile, en adaptant d'autres machines à l'usinage à sec et en développant la microlubrification par pulvérisation, sur les postes ne pouvant pas passer au zéro lubrifiant (TECHNOLOGIES PROPRES ET SOBRES, 1996). Nous n'avons pu au travers de nos recherches vérifier l'atteinte de ces objectifs.
- L'utilisation du procédé de microlubrification par pulvérisation localisée d'huile végétale (procédé possible, à condition que le contact entre la pièce et l'outil soit permanent, pour le fraisage, taraudage, perçage, alésage, sciage, emboutissage, rectification possible mais pas en tournage). Lors de la microlubrification, l'huile végétale est pulvérisée avec précision par un jet d'air basse pression sur l'arrête de coupe de l'outil, et ceci à travers une ou plusieurs buses. Elle permet, notamment, de réduire considérablement la consommation de fluide de coupe (de l'ordre de 200 fois) et facilite la valorisation des copeaux, pratiquement secs (procédé utilisé par la Télémécanique). L'investissement de départ est rapidement amorti (souvent moins d'un an) (TECHNOLOGIES PROPRES ET SOBRES, 1996).
- L'emploi d'huiles sévèrement raffinées ou bien de fluides aqueux, il s'agit de fluides sans amines (ou avec une amine primaire telle que la monoéthanolamine) et/ou sans nitrites dans leur composition (CRAMIF, 2011).

En conclusion, il existe des alternatives à l'emploi de fluides de coupe générant des nitrosamines, et certaines d'entre elles ont déjà démontré leur efficacité.

## 5.5 CAOUTCHOUC

La réduction de la formation de nitrosamines dans l'industrie du caoutchouc passe par l'une ou l'association de plusieurs des techniques suivantes :

- l'utilisation d'inhibiteurs de nitrosation,

# NITROSAMINES

- l'élimination d'agents nitrosants,
- l'élimination des sources d'amines secondaires génératrices de nitrosamines,
- l'utilisation d'un autre mode de vulcanisation.

La réduction ou suppression des agents nitrosants introduits dans le mélange par les charges s'effectue grâce à l'addition d'inhibiteurs « scavengers » tels que l'alpha-tocophérol, l'urée, l'acide amidosulfonique (INRS, 1997).

Le remplacement des moteurs thermiques, sources de NOx (agent nitrosant), par des moteurs électriques (INRS, 1997).

Les sources d'amines secondaires génératrices de nitrosamines sont multiples dans cette industrie, il s'agit d'accélérateurs de vulcanisation, ou de terminateurs de polymérisation.

Pour supprimer ces sources, il est possible d'avoir recours à des substituts ou bien de développer des caoutchoucs ne nécessitant pas leur utilisation.

- Suppression par substitution :

La DEHA (Diéthylhydroxylamine) est un shortstop de polymérisation qui génère une amine secondaire précurseur de la NDEA: à titre d'exemple, la société DOW a développé CHAINGUARD™ I-15, un shortstop apte à se substituer à la DEHA (ANGUS, 2010).

Parmi tous les substituts aux accélérateurs de réaction utilisés pour la fabrication du caoutchouc, on compte le ZBEC (Zinc dibenzyl Dithiocarbamate), le DPG (N,N'-Diphenyl guanidine), le CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide), le TBzTD (Tetrabenzylthiuram Disulfide), le MBT (2-mercapto Benzothiazole) (HARWIK; RHEINCHEMIE, 2014)...

- Suppression par développement d'une nouvelle technologie :

Des chercheurs ont breveté un caoutchouc pour pneumatique obtenu en mélangeant du soufre et du caprolactame disulfure avec un composant de caoutchouc diénique. Le pré-mélange ainsi obtenu ne nécessite pas d'accélérateur de vulcanisation susceptible de former des nitrosamines (Hiroaki Narita, 2009). Toutefois, lors de cette étude, nous n'avons pas relevé d'application industrielle de cette nouvelle technologie.

- Le mode de vulcanisation sur bain de sel, contenant des nitrates et des nitrites, peut aussi être remplacé par d'autres systèmes de vulcanisation tels que le four à air chaud (chauffage par résistances électrique ou au gaz), le four micro-ondes UHF (Ultra Haute Fréquence) générant moins de nitrosamines (INRS, 1997; CRAMIF, 2011).

# NITROSAMINES

En conclusion, le remplacement du mode de vulcanisation permet de limiter les émissions de nitrosamines. Cependant, pour les diminuer significativement l'utilisation d'inhibiteurs de nitrosation et l'élimination des sources d'amines secondaires génératrices de nitrosamines semblent être les voies les plus intéressantes (INRS, 1997).

## 5.6 TABACS

De façon anecdotique, au regard des autres sources de nitrosamines, on peut considérer la cigarette électronique comme un substitut à la cigarette classique, les quantités de nitrosamines émises étant jugées négligeables.

Une étude menée en 2007 sur les quantités de nitrosamines<sup>40</sup> contenues dans différents produits dérivés du tabac (cigarettes classiques, électroniques, tabac à priser, ...) a révélé des concentrations totales de ces nitrosamines de l'ordre de 8 ng/g pour les cigarettes électroniques, comprises entre 3365 et 9290 ng/g pour les cigarettes classiques ; de l'ordre de 2000 ng/g pour le tabac à priser, de 8 ng/patch et de 2 ng/chewing-gum (Zachary and Michael, 2011).

## 5.7 COSMÉTIQUES

La norme FD ISO/TR 14735 recommande trois stratégies pour réduire la quantité de nitrosamines dans les cosmétiques (AFNOR, 2013) :

- La réduction ou la suppression des éventuelles sources de nitrite, pour cela, plusieurs solutions sont suggérées :
  - 1) L'utilisation d'eau purifiée lors de la fabrication (eau exempte de nitrates susceptibles de former des nitrites).
  - 2) L'utilisation de récipients de stockage destinés aux matières premières et aux produits en acier ou plastique exempts de nitrites.
  - 3) Le contact minimum avec de l'air contenant des oxydes d'azote durant le procédé de fabrication du produit en séparant la production des équipements qui utilisent des hydrocarbures et des flammes nues, sources d'oxydes d'azote (par exemple en utilisant des systèmes de chauffage indirect).
  - 4) La minimisation de l'utilisation de matières premières comportant des nitrites et nitrates superflus.

<sup>40</sup> 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone; N'-nitrosonornicotine; N'-nitrosoanatabine; N'-nitrosoanabasine.

# NITROSAMINES

Cosmetics Europe (2009) souligne que certains conservateurs (sans les identifier) peuvent catalyser des réactions nitrosantes potentielles.

- La réduction ou l'élimination des sources d'amines secondaires, elle s'opère grâce au suivi de la réglementation qui vise à contrôler les puretés des matières premières (par exemple, la diéthanolamine et la diisopropanolamine comportent des amines secondaires à l'état de trace), les conditions de stockage et l'utilisation de système favorisant la nitrosation.
- L'incorporation d'inhibiteurs de nitrosation : la norme FD ISO/TR 14735 met l'accent sur le fait qu'il n'existe pas d'inhibiteur de nitrosation universel, et que le choix de l'inhibiteur doit s'effectuer au cas par cas. Néanmoins, quelques lignes directrices peuvent orienter le choix :
  - Les émulsifiants anioniques ont un pouvoir inhibiteur supérieur aux émulsifiants cationiques et non-ioniques (les émulsions non-ioniques et cationiques requièrent de plus importantes quantités d'inhibiteur que les émulsions anioniques, et ceci, indépendamment des caractéristiques de solubilité de l'amine),
  - La présence d'un ingrédient organoazoté hydrophile dans une émulsion anionique nécessite un inhibiteur de nitrosation en plus de l'émulsifiant déjà utilisé,
  - Les inhibiteurs doivent être choisis en fonction de leur réactivité avec les nitrites et de leur miscibilité (inhibiteurs hydrophiles ou hydrophobes).

Cosmetic Europe (2009) a répertorié les inhibiteurs de nitrosation en fonction de leur miscibilité, la liste figure dans le tableau ci-après:

# NITROSAMINES

Tableau 15 Liste des inhibiteurs de nitrosation répertoriés par Cosmetics Europe.

Inhibiteurs hydrophiles	Inhibiteurs hydrophobes	Inhibiteur hydrophobe et hydrophile
Acide ascorbique Acide sulphamique Acide gentisique Sodium adipate Cysteine Ascorbate de sodium Acide Erythorbique Sodium ascorbyl phosphate Glutathione Bisulfite de sodium Hydroquinone* Citrate de sodium Phosphate d'ascorbyle de magnésium Erythorbate de sodium Ethanolamine Tartrate de sodium Sorbate de potassium * l'utilisation de l'hydroquinone est sujette à des restrictions spécifiques selon la directive des cosmétiques.	Palmitate d'ascorbyle Ethoxyquin Tocopherol Gallate d'octyle Di-t-butyl hydroquinone Gallate de propyle	Acide gallique

# NITROSAMINES

Selon Cosmetic Europe, une inhibition de nitrosation efficace nécessite l'utilisation de combinaisons d'inhibiteurs qui empêchent la formation de l'ion iminium<sup>41</sup> et de piègeurs de nitrites. Les pièges à ions iminium les plus appropriés sont les anions des esters citrate, adipate et tartrate. Les piègeurs de nitrite appropriés pour être utilisés en conjonction avec les pièges à ions iminium sont l'acide ascorbique et ses sels, l'acide érythorbique et ses sels, le phosphate d'ascorbyle de sodium ou de phosphate d'ascorbyle de magnésium. Ces deux derniers sont les piègeurs de nitrites privilégiés du fait de leur stabilité dans les formulations.

Pour réduire la formation de nitrosamines dans les cosmétiques, il est nécessaire d'intégrer des inhibiteurs de nitrosation à la fois à la phase hydrophobe et à la phase hydrophile (Commission Européenne, 2012).

En conclusion, les voies de réduction d'émission des nitrosamines dans le domaine des cosmétiques sont bien identifiées et mises en œuvre, néanmoins, nous ne disposons pas d'informations concernant les probables coûts engendrés.

## 5.8 PROPERGOLS

Actuellement la société Herakles fournit l'ergol<sup>42</sup> liquide MMH (Mono Méthyl Hydrazine) répondant aux exigences des applications spatiales satellites et lanceurs. Celle-ci est principalement destinée à la propulsion de l'étage EPS d'Ariane 5 mais également au marché des satellites géostationnaires (HERAKLES, 2014b).

L'oxydation de la MMH a été étudiée dans une atmosphère reconstituée enrichie en dioxygène. Les principaux produits de la réaction ont été identifiés et suivis dans le temps. La formation de nitrosamines n'a pas été observée dans ces conditions expérimentales (Molinet J, Pasquet V *et al.*, 2009).

En somme, la MMH semble être une alternative à l'UDMH (substance potentiellement génératrice de NDMA) dans les propergols liquides.

<sup>41</sup> Composé organique de structure générale  $[R^1R^2C=NR^3R^4]^+$

<sup>42</sup> Constituant d'un propergol

# NITROSAMINES

## CONCLUSION

Les nitrosamines sont des substances dont les voies d'émission, essentiellement non-intentionnelles, sont multiples et pour la plupart bien identifiées ; il s'agit des activités de traitement de l'eau (dans une moindre mesure pour la France, étant donné que la chloramine, principal précurseur de la NDMA identifié, y est interdite), de fabrication du caoutchouc, des fluides de coupe, des industries cosmétique, pharmaceutique et agro-alimentaire.

Peu d'informations sont disponibles quant au comportement des nitrosamines dans l'environnement. Du fait de leur sensibilité aux rayonnements UV, leur présence dans l'atmosphère et les eaux de surface reste négligeable, de même pour le milieu terrestre où les nitrosamines migrent vers les eaux souterraines.

Du point de vue de la réduction des émissions, des solutions sont déjà mises en œuvre dans certains domaines (fabrication du caoutchouc, industrie cosmétiques, agro-alimentaire, ...) via :

- la suppression ou la limitation des sources d'amines secondaires, et des agents nitrosants,
- l'utilisation d'inhibiteurs de nitrosation,
- le développement de technologies alternatives,
- des techniques de traitement de rejets

Nous ne disposons pas de données concernant les coûts de ces solutions de réduction d'émission de nitrosamines.



# NITROSAMINES

## 6 LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AESN	Agence de l'Eau Seine-Normandie
ANSES	Agence Nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ARIA (base de données)	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels
BASOL	Base de données des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CIRSEE	Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement
CLIC	Comité Local d'Information et de Concertation
CLP	Classification, Labelling, Packaging
Commission OSPAR	Commission Oslo-Paris
CRAMIF	Caisse Régionale d'Assurance Maladie d'Ile de France
CSST	Commission de la santé et de la sécurité au travail (Québec)
DCE	Directive Cadre Eau
EDCH	Eau destinée à la consommation humaine
ESIS	European chemical Substances Information System
ERI	Excès de Risque Individuel
FDA	Food and Drug Administration
HHS	US Department of Health and Human Services
HPV	High Production Volume
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
INM	The institute of Naval Medecine

# NITROSAMINES

INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IREP	Registre français des émissions polluantes
ISHA	Institut Scientifique d'Hygiène et d'Analyse
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LHN	Laboratoire d'Hydrologie de Nancy
LMS	Limite de Migration Spécifique
NQE	Norme de Qualité Environnementale
OEHHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment
OMS	Organisation mondiale de la santé
ONERA	Office national d'études et de recherches aérospatiales
POP	Polluant Organique Persistant
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances. REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre
RSDE	Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
SGH	Système Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été crée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.
US EPA	US Environmental Protection Agency

# NITROSAMINES

## 7 BIBLIOGRAPHIE

- ACTA (2014). INDEX PHYTOSANITAIRE ACTA 2014, ISBN n° 978.2.85794.281.8.
- AESN (2009). RISQUE SANITAIRE ASSOCIE AUX NITROSAMINES. 09-AEP-01. <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=7229>
- AFNOR (2013). FD ISO/TR 14735 - Cométiques - Méthodes analytiques - Nitrosamines : directives techniques concernant la limitation et le dosage des N-nitrosamines dans les produits cosmétiques.
- AFSCA (2010). Nitrosamines. Fiche 1.9 <http://www.favy-afsca.fgov.be/comitescientifique/avis/documents/Annexe1-fiche1.9.Nitrosamines.pdf>
- Amina, N. (2011). DÉVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UNE MÉTHODE D'ÉCHANTILLONAGE ET D'ANALYSE DES NITROSAMINES DANS L'AIRPARCLHP-MS, UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL.
- ANALYTICE. (2009). "Expertises et essais divers - Les nitrosamines, classées cancérigènes." from [http://www.analytice.com/fr\\_content/others/actu.php?id=24](http://www.analytice.com/fr_content/others/actu.php?id=24).
- ANGUS (2010). CHAINGUARD™ I-15 Polymerization Shortstop [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_03ef/0901b803803ef346.pdf?filepath=angus/pdfs/noreg/319-00051.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_03ef/0901b803803ef346.pdf?filepath=angus/pdfs/noreg/319-00051.pdf&fromPage=GetDoc)
- ANSES (2012a). AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à « l'impact éventuel d'eau contaminée par la N-nitrosomorpholine (NMOR) sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles ». Saisine n° 2012-SA-0188.
- ANSES (2012b). AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de N-nitrosomorpholine dans l'eau destinée à la consommation humaine. Saisine n° 2012-SA-0172.
- ANSES (2012c). AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif aux matériaux en caoutchouc destinés au contact des denrées alimentaires. Saisine n° 2011-SA-0183.
- ANSES (2012d). Les fluides de coupes. Saisine n° 2009-SA-0328 fluides de coupe.
- ANSES (2013). Campagne nationale d'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine Perchlorates et Nitrosamines
- Chemical book. (2014). from [http://www.chemicalbook.com/ProductIndex\\_EN.aspx](http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx).
- CNAMTS and INRS (2013). Fiche d'aide au repérage - Tanneries et mégisseries. FAR 17. <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=FAR%2017>
- Comité Technique National des Industries de la Métallurgie (2011). Prévention des risques chimiques provoqués par les fluides de coupe. Recommandation n° R451. <http://www.ameli.fr/employeurs/prevention/recherche-de-recommandations/pdf/R451.pdf>
- Commission Européenne (2005). BREF Forges et fonderies
- Commission Européenne. (2011). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Commission Européenne (2012). Opinion on Nitrosamines and Secondary Amines in Cosmetic Products SCCS/1458/11. [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_090.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_090.pdf)

# NITROSAMINES

- Commission Européenne (2013). BREF Tanning of Hides and Skins
- CRAMIF (2011). Exposition aux fluides de coupe (huiles entières et fluides aqueux) <http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/fip4-exposition-coupe-huiles-entieres-fluides-aqueux.pdf>
- Dictionnaire des Médicaments Vétérinaires (2014). [http://www.lepointveterinaire.fr/mybdd/search/principes\\_actifs/like/tmao/516/bb5page/dmv/consulter.html](http://www.lepointveterinaire.fr/mybdd/search/principes_actifs/like/tmao/516/bb5page/dmv/consulter.html)
- ECHA (2014). C&L Inventory database <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database>
- European Environment Agency (2011). Air pollution impacts from carbon capture and storage (CCS)
- EWG'sSkin Deep. (2014). "Nitrosamines." from <http://www.ewg.org/skindeep/ingredient/726336/NITROSAMINES/>.
- Fujioka, T., Stuart J. Khan, James A. McDonald, Rita K. Henderson, Yvan Poussade, J. o. E. Drewes and Long D. Nghiem (2012). "Effects of membrane fouling on N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes." Journal of Membrane Science.
- Gazette du Canada (2000). Avis concernant l'évaluation de la substance prioritaire N-nitrosodiméthylamine. Volume 134 n°8.
- GUIDECHEM. (2014). "Ethanamine, N-methyl-N-nitroso-(CAS No. 10595-95-6)." from <http://www.guidechem.com/reference/dic-306702.html>.
- HARWIK. "Rubber Chemicals." from [http://www.harwickstandard.com/product\\_lit/HARWICK\\_ACCELERATORS.PDF](http://www.harwickstandard.com/product_lit/HARWICK_ACCELERATORS.PDF).
- Hauréna, C. (2010). Réaction entre organozinciques aromatiques ou benzyliques, amines et aldéhydes : Synthèse multicomposant d'amines  $\alpha$ -disubstituées, Université Paris-Est
- HERAKLES (2014a). Communication personnelle - Propergol
- HERAKLES. (2014b). "Matières Premières - Herakles fabrique et commercialise des Matières Premières énergétiques pour la propulsion spatiale.", 2014, from <http://www.herakles.com/espace/produits-et-prestations/elastomeres-tissus-de-carbone/?lang=fr>.
- HHS (2011). Report on Carcinogens. 12e édition <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf>
- Hiroaki Narita, I. I., Takashi Miyasaka, Hirofumi Hayashi (2009). Rubber Composition For Tire And Its Producing Method
- INRS (1997). N-Nitrosamines volatils dans l'industrie du caoutchouc. n° 168 3e trimestre 1997.
- INRS (2013a). Fabrication d'objets en caoutchouc. FAR16.
- INRS. (2013b). "Fiche d'aide au repérage - Fonderies de fonte et d'acier.", from <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=FAR%2020>.
- Jacek Nawrocki, P. A. (2011). "Nitrosamines and water." Journal of Hazardous Materials.
- Krasner, S. W., W. A. Mitch, D. L. McCurry, D. Hanigan and P. Westerhoff (2013). "Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review." Water Research.
- L'observatoire des cosmétiques (2014). <http://www.observatoireDESCOSMETIQUES.COM/>
- LOOKCHEM. (2014). "N-NITROSODIMETHYLAMINE." from <http://www.lookchem.com/N-NITROSODIMETHYLAMINE/>.
- Ministère fédéral du Travail et des Affaires sociales allemand (2005). Restrictions on the use of water-miscible or water-mixed cooling lubricants whose use can result in the formation of N-nitrosamines

# NITROSAMINES

Mitch, W. and D. Sedlak (2004). "Characterization and Fate of N-Nitrosodimethylamine Precursors in Municipal Wastewater Treatment Plants." Environnement Science and Technology **38**: 1445-1454.

Mitch, W. A., J. O. Sharp, R. R. Trussell, R. L. Valentine, L. Alvarez-Cohen and D. L. Sedlak (2003). "N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in drinking water." ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE Volume 20, Number 5, 2003.

view." ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE Volume 20, Number 5, 2003.

Molinet J, Pasquet V, Bougrine A. J and D. H (2009). "Oxidation Kinetics of Methylhydrazine in a Strictly Single-Phase Medium Studied in Reconstituted Air." Kinetics and Catalysis Vol. 50(No. 5): pp.715-724.

OEHHA (2006). Public Health Goal for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water. <http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/122206NDMAphg.pdf>

OSHA. "N-Nitrosodiethanolamine." from <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org031/org031.html>.

RHEINCHEMIE. (2014). "Nitrosamin free cross-linkers." from <http://www.rheinchemie.com/rubber/products/polymer-bound-chemicals/nitrosamin-free-cross-linkers.html>.

Santé Canada (2011). Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada. Document technique, N-Nitrosodiméthylamine (NDMA). ISBN : 978-1-100-97924-3.

Santé Canada (1999). PRIORITY SUBSTANCES LIST ASSESSMENT REPORT. N-Nitrosodimethylamine (NDMA).

SUEZ ENVIRONNEMENT (2006). Optimisation des procédés de clarification : Utilisation des polymères cationiques. [http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Dossier\\_partage/ETUDES-Logo/Rapports/05AEP06.pdf](http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Dossier_partage/ETUDES-Logo/Rapports/05AEP06.pdf)

SUEZ ENVIRONNEMENT (2009). Risque sanitaire associé aux nitrosamines 0912ABr103\_Nitrosamines/mdl

Technique de l'ingénieur (2013). Caoutchoucs chloroprènes (CR) : Élaboration et propriétés. Technique de l'ingénieur. Volume n° 22750.0996

TECHNOLOGIES PROPRES ET SOBRES (1996). Fluides de coupe & environnement. n° 2.

TOXNET (2012a). N-NITROSODIMETHYLAMINE <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/-zAcQaX:1>

TOXNET (2012b). "N-NITROSOETHYLMETHYLAMINE."

TOXNET (2012c). "N-NITROSOMORPHOLINE."

TOXNET (2012d). "N-NITROSOPYRROLIDINE."

US EPA (2014). Technical Fact Sheet - N-Nitroso-dimethylamine (NDMA). Fiche n° EPA 505-F-14-005.

Wang, C., X. Zhang, J. Wang, S. Liu, C. Chen and Y. Xie (2013). "Effects of organic fractions on the formation and control of N-nitrosamine precursors during conventional drinking water treatment processes." Science of the Total Environment.

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/9789241548151\\_ch12.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_ch12.pdf?ua=1)

Zachary, C. and S. Michael (2011). "Electronic cigarettes as a harm reduction strategy for tobacco control: A step forward or a repeat of past mistakes?" Journal of Public Health Policy **32**: 16-31.