

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dernière mise à jour : 28/06/2012

RESPONSABLE DU PROGRAMME

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

REDACTEUR DE LA FICHE

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols, DRC-11-118962-11079A, 74 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

SOMMAIRE

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | GENERALITES | 3 |
| 1.1 | DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES | 3 |
| 1.2 | REGLEMENTATION..... | 6 |
| 1.3 | VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE | 7 |
| 1.4 | AUTRES TEXTES..... | 8 |
| 1.5 | CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE..... | 9 |
| 1.6 | SOURCES NATURELLES DES NONYLPHENOLS..... | 13 |
| 2 | PRODUCTION ET UTILISATION..... | 14 |
| 2.1 | PRODUCTION ET VENTE | 14 |
| 2.2 | SECTEURS D'UTILISATION | 15 |
| 3 | REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT..... | 27 |
| 3.1 | EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES..... | 27 |
| 3.2 | EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES | 27 |
| 3.3 | EMISSIONS ATMOSPHERIQUES | 30 |
| 3.4 | EMISSIONS VERS LES EAUX | 31 |
| 3.5 | EMISSIONS DIFFUSES | 33 |
| 3.6 | EMISSIONS DUES AUX USAGES..... | 33 |
| 3.7 | FACTEURS D'EMISSIONS..... | 36 |
| 4 | DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT | 37 |
| 4.1 | COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT | 37 |
| 4.2 | PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT..... | 39 |
| 5 | PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS | 48 |
| 5.1 | REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE MILIEU AQUATIQUE | 48 |
| 5.2 | REDUCTION DES EMISSIONS DIFFUSES | 65 |
| 6 | CONCLUSION | 66 |
| 7 | LISTE DES ABREVIATIONS ET ENTREPRISES, ORGANISMES ET EXPERTS INTERROGES | 68 |
| 8 | BIBLIOGRAPHIE..... | 70 |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

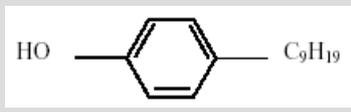
1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

1.1.1 NONYLPHENOLS

Les nonylphénols appartiennent à la famille des alkylphénols : leurs caractéristiques générales sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. Caractéristiques générales des nonylphénols.

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme physique (*) |
|--|------------|-----------|-----------|--------------------|
| NONYLPHENOLS $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$  | 25154-52-3 | 246-672-0 | - | Liquide visqueux |

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Les nonylphénols constituent une famille de composés de formule $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$ possédant un noyau benzénique et une chaîne carbonée à 9 carbones, linéaire ou ramifiée. Les nonylphénols ramifiés possèdent une chaîne principale de 8 carbones au maximum, le degré de branchements et leurs positions sont très variables selon les isomères.

Les principaux composés sont (INRS, 2006 ; STRUB, 2010) :

- n-nonylphénols (CAS : 25154-52-3) : mélange d'isomères de nonylphénols dont la chaîne alkylée est linéaire ;
- 4-nonylphénol linéaire, 4-n-nonylphénol ou p-nonylphénol (CAS : 104-40-5) ;
- 4-nonylphénol ramifié (CAS : 84852-15-3) : mélange de nonylphénols à chaînes ramifiées, toutes en position 4 sur le cycle benzénique, correspondant à la principale proportion des nonylphénols industriels ;

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- nonylphénol ramifié (mélange d'isomères dont la chaîne alkyle est ramifiée) (CAS : 90481-04-2).

Les nonylphénols se présentent sous la forme d'un liquide visqueux jaune pâle et dégagent une légère odeur phénolique. Ils sont généralement disponibles en solution avec des impuretés (dont le dinonylphénol). Il existe aussi des formulations commerciales de mélange « nonylphénol / dinonylphénol ». Les nonylphénols sont également présents sous forme d'impuretés dans les solutions de dinonylphénols.

1.1.2 ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS

De grandes quantités de nonylphénols sont utilisées pour produire des éthoxylates de nonylphénols, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Les éthoxylates de nonylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en nonylphénols. Pour cette raison, l'union européenne a évalué conjointement les risques pour les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols.

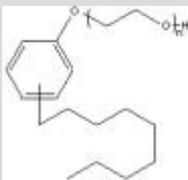
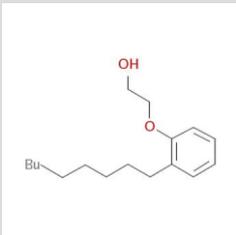
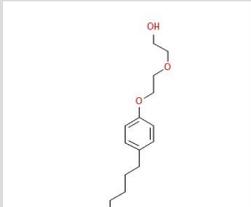
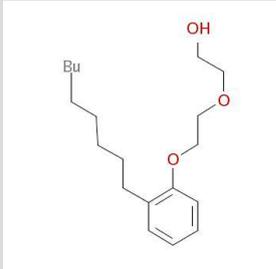
Pour cette même raison, nous traiterons dans ce document à la fois des activités susceptibles d'occasionner des rejets de nonylphénols et de celles pouvant générer des rejets d'éthoxylates de nonylphénols.

Les éthoxylates de nonylphénols (NPE) sont constitués d'un groupe phénol lié à une chaîne alkyle de 9 carbones et à une chaîne éthoxylée. Leur formule générale est $C_9H_{19}-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, où n peut varier entre 1 et 100, avec une prédominance de NPE industriels contenant entre 6 et 12 groupes éthoxylés (Environnement Canada, 2002). Chaque NPE est conventionnellement décrit en indiquant la longueur moyenne de sa chaîne de groupes éthyloxy. Par exemple, le NP10E correspond au 2-(nonylphenoxy)ethanol.

Les caractéristiques générales de quelques éthoxylates de nonylphénols sont présentées dans le Tableau 2 ci-après.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 2. Caractéristiques générales des éthoxylates de nonylphénols.

| Substance chimique | N° CAS | N° EINECS | Synonymes | Forme physique (*) |
|---|------------|-----------|---|--------------------|
| <p>ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS</p> <p>$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$</p>  | 9016-45-9 | 500-024-6 | <p>Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether</p> <p>Polyethylene Mono(nonylphenyl)ether Glycols</p> | Solide |
| <p>NP10E</p>  | 27986-36-3 | 248-762-5 | 2-(nonylphenoxy)ethanol | - |
| <p>NP20E</p>  | 20427-84-3 | 243-816-4 | 2-[2-(4-nonylphenoxy)ethoxy]ethanol | - |
| <p>NP20E</p>  | 27176-93-8 | 248-291-5 | 2-[2-(nonylphenoxy)ethoxy]ethanol | - |

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1.2 REGLEMENTATION

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols ne peuvent être mis sur le marché ni employés en tant que substances ou constituants de préparations à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en masse pour les usages suivants (directive 2003/53/CE du 18 juin 2003¹ et reprise dans l'Annexe XVII du règlement REACH) :

- nettoyage industriel et institutionnel (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- produits de nettoyage domestique ;
- traitement des textiles et cuirs (sauf si certains traitements sont mis en place) ;
- produits de traitement des trayons (médecine vétérinaire) ;
- usinage des métaux (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- fabrication de papier et de pâte à papier ;
- produits cosmétiques et d'hygiène corporelle (sauf spermicides) ;
- coformulants² dans les pesticides et les biocides (les pesticides bénéficiant d'une autorisation nationale échappent à cette disposition jusqu'à expiration de leur autorisation).

Ces dispositions sont applicables depuis le 17 janvier 2005.

Les nonylphénols, en tant que substances toxiques pour la reproduction identifiées parmi les **substances prioritaires au titre de la Directive-Cadre sur l'Eau** sont concernées par l'**Arrêté du 22 novembre 2010** établissant la liste des substances définies à l'article R. 213-48-13 du code de l'environnement relatif à la redevance pour pollutions diffuses

¹ Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment). On notera que le ciment est nommé dans cette directive suite au fait que des études scientifiques avaient montré que des préparations de ciment contenant du chrome VI pouvaient provoquer des réactions allergiques dans certaines circonstances, s'il y a un contact direct et prolongé avec la peau humaine.

² Coformulant : substance ou préparation qui est utilisée ou destinée à être utilisée dans un produit phytopharmaceutique ou un adjuvant, mais qui n'est ni une substance active ni un phytoprotecteur ou un synergiste (source : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php?pageid=735>).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets précise les seuils de rejets pour les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénol (NP/NPE) dans l'eau, l'air et le sol au-dessus desquels les industriels sont soumis à déclaration. Dans l'eau, ce seuil est 0 kg/an et dans les sols de 1 kg/an. Dans l'air, il n'y a pas d'obligation de déclaration pour les nonylphénols.

Les nonylphénols font également partie des substances concernées par le règlement n°166/2006 du 18/01/06 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants.

Ces substances sont également listées dans l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines. Cet arrêté établit de nouvelles règles pour encadrer les rejets de polluants vers les eaux souterraines et ce, quelle que soit leur origine.

Les nonylphénols appartiennent à la liste des substances mentionnées dans l'article 6-annexe 5 (raccordement d'effluents non domestiques au système de collecte.) de l'arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement.

Dans les produits cosmétiques, le nonylphénol est interdit d'utilisation par la réglementation cosmétique. Il a été inscrit en novembre 2005 par la directive 2005/80/CE à l'annexe II de la directive cosmétique 76/768/CEE, annexe comportant la liste des substances qui ne peuvent entrer dans la composition des produits cosmétiques.

On notera qu'une proposition de loi³ visant à interdire l'utilisation des phtalates, des parabènes et des alkylphénols⁴ a été déposée le 13 juillet 2010.

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.3.1 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL EN FRANCE

Aucune valeur limite d'exposition professionnelle n'a été établie pour les nonylphénols (INRS, 2006).

³ http://www.assemblee-nationale.fr/13/dossiers/interdiction_phtalates.asp

⁴ Les nonylphénols appartiennent à la famille des alkylphénols.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

1.3.2 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de valeurs spécifiques pour la population générale concernant les nonylphénols.

1.3.3 NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

La directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établit les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau dont celles concernant les nonylphénols. La norme de qualité environnementale (NQE) pour le 4-nonylphénol est de 0,3 µg/L (moyenne annuelle) et de 2 µg/L (concentration maximale admissible).

Ces normes de qualité environnementale sont reprises dans l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Une action de Recherche et de réduction des rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées a été lancée dans chaque région en 2002, dans le cadre de l'opération nationale découlant de la circulaire du 4 février 2002 du ministère chargé de l'environnement. Suite à l'analyse des données récoltées lors de cette opération, il a décidé d'engager une nouvelle action de recherche et, le cas échéant, de réduction ciblée sur une liste de substances déclinée par secteur d'activité auprès des installations classées soumises à autorisation sur l'ensemble du territoire. Cette nouvelle opération est encadrée par la circulaire du 5 janvier 2009⁵. Les nonylphénols (CAS n°25154-52-3), le 4-nonylphénol monoéthoxylate (CAS n°104-35-8) et le 4-nonylphénol diéthoxylate (CAS n°27176-93-8) appartiennent au groupe de substances recherchées dans le cadre de l'action RSDE.

⁵ Circulaire relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation (complétée par les notes du 23 mars 2010 et du 27 avril 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Les nonylphénols sont également concernés par la **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 dans le cadre de l'action RSDE.

1.4.2 AUTRES TEXTES

Le nonylphénol (CAS n° 25154-52-3) et le 4-nonylphénol, ramifié (CAS n° 84852-15-3) appartiennent aux substances inscrites dans la **directive 2005/80/CE de la commission du 21 novembre 2005** portant modification de la directive 76/768/CEE du Conseil relative aux produits cosmétiques en vue de l'adaptation au progrès technique de ses annexes II et III.

Les nonylphénols sont également concernés par la **circulaire DCE 2006/16 du 13/07/06** relative à la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau) en application de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Les nonylphénols appartiennent à la liste **OSPAR**⁶ de produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires. De plus, ils font partie des 26 substances dont un abandon progressif est prévu d'ici 2020 dans la zone OSPAR si les efforts actuels se poursuivent⁷. En effet, dans sa recommandation 92/8, le **PARCOM**⁸ a recommandé la suppression progressive des agents de nettoyage industriel contenant des éthoxylates de nonylphénols.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

En France, l'**arrêté du 20 avril 1994** relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques est complété par la **directive 2004/73/CE** de la commission du 29 avril 2004 portant sur la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la **directive 67/548/CEE** du conseil.

⁶ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est.

⁷ <http://qsr2010.ospar.org/fr/ch05.html>

⁸ PARCOM - la Commission de Paris

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et d'étiquetage des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) a été créé. Il est entré en vigueur en France (et dans tous les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009. Ces recommandations internationales ont été mises en œuvre par le règlement « CLP », définissant les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ainsi, le **règlement (CE) n°790/2009** du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP⁹ (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des nonylphénols.

1.5.1 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE DES NONYLPHENOLS

Les données présentées dans le Tableau 3 ci-après sont relatives à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. Ce tableau présente les deux classifications présentées ci-dessus.

Seuls le nonylphénol (CAS 25154-52-3) et le 4-nonylphénol, ramifié (CAS 284-325-5) sont concernés par ces réglementations.

⁹ 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.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 3. Informations relatives à la classification et à l'étiquetage et à l'emballage des nonylphénols.

| Substances | Système Global Harmonisé (SGH) (règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009) | | | Ancienne classification (directive 67/548/CEE) | | |
|--|---|--|--|---|--|--|
| | classification | étiquetage | | Classification | Étiquetage | Indication(s) de danger - pictogrammes |
| Identification chimique internationale Numéros CE Numéros CAS | Codes des mentions de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement | Code des mentions des dangers | | | |
| <p>Nonylphénol 4-nonylphenol, ramifié</p> <p>Numéros CE : 246-672-0 284-325-5</p> <p>Numéros CAS : 25154-52-3 84852-15-3</p> | <p>H361fd H302 H314 H400 H410</p> | <p>SGH 08 SGH 05 SGH 07 SGH 09 Dgr</p> | <p>H361fd H302 H314 H410</p> | <p>Repr. Cat. 3 R62-63 Xn; R22 C; R34 N; R50-53</p> | <p>R22 R34 R62 R63 R50/53 S1/2 S26 S36/37/39 S45 S46 S60 S61</p> | <p>C N</p> |

Les Tableau 4, Tableau 5, Tableau 6 et Tableau 7 ci-après présentent respectivement la signification des phrases de risque et de sécurité, la signification des pictogrammes de l'ancienne réglementation, la signification des codes de danger et des Informations additionnelles d'après la commission européenne et la signification des pictogrammes du règlement CLP.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 4. Signification des phrases de risque et de sécurité associées aux nonylphénols d'après la directive 67/548/EEC.

| Phrase de risque | |
|--------------------|---|
| R22 | Nocif en cas d'ingestion. |
| R34 | Provoque des brûlures |
| R 50-53 | Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique |
| R62 | Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant |
| R63 | Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant. |
| Phrase de sécurité | |
| S1/2 | Conserver sous clé et hors de portée des enfants. |
| S26 | En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette |
| S36/37/39 | Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage. |
| S45 | En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette). |
| S46 | En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette. |
| S60 | Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux |
| S61 | Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité |

Tableau 5. Signification des pictogrammes associés aux nonylphénols.

| | |
|---|---|
|  |  |
| Corrosif (C) | Dangereux pour l'environnement (N) |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 6. Signification des codes de danger et des informations additionnelles associés aux nonylphénols d'après la commission européenne (2009).

| Code de danger et information additionnelle | |
|---|---|
| H361fd | Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus. |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion |
| H314 | Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires |
| H400 | Très toxique pour les organismes aquatiques |
| H410 | Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme |

Tableau 7. Pictogramme du système SGH associés aux nonylphénols.

| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| SGH05 : Corrosif Rend SGH07 facultatif | SGH07 : matières dangereuses | SGH08 : Matières à risques respiratoire ou cancérigène ou mutagène ou pour la reproduction Rend SGH07 facultatif | SGH09 : Danger pour le milieu aquatique |

1.5.2 AUTRE CLASSIFICATION (SEVESO)

Le nonylphénol (CAS 25154-52-3) et le 4-nonylphénol, ramifié (CAS 284-325-5) sont concernés par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses). Leur classification est 9i (Très toxiques pour les organismes aquatiques).

1.6 SOURCES NATURELLES DES NONYLPHENOLS

Il n'existe pas de sources naturelles connues de nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols. La présence de ces substances dans l'environnement résulte donc seulement de l'activité anthropique (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNEES ECONOMIQUES

La production de nonylphénols de l'Union européenne était de 73 500 tonnes en 1997 (Commission Européenne, 2002), répartie sur quatre sites de production. En 2006, Feenstra (2009) rapporte qu'il n'y avait plus que trois producteurs européens :

- Sasol Germany GmbH (anciennement Hüls AG, Condea GmbH), Allemagne ;
- Polimeri Europe (anciennement Enichem S.P.A.), Italie ;
- Synteza, Kedzierzyn-Kozle, Pologne.

Sans pouvoir préjuger de l'actualité des précédentes informations, en 2011, nous avons identifié SI Group comme producteur européen de nonylphénols (site au Royaume-Uni). De même, le groupe Huntsman possède un site industriel en France impliqué dans l'éthoxylation.

Gauthier, 2010 rapporte la production annuelle de nonylphénols pour 4 zones géographiques entre 2001-2004. Ces chiffres sont présentés dans le Tableau 8 ci-dessous :

Tableau 8. Production annuelle de nonylphénols (Gauthier, 2010).

| Pays | Production annuelle (tonnes) | Année de référence |
|------------|------------------------------|--------------------|
| Etats-Unis | 154 200 | 2001 |
| Europe | 73 500 | 2002 |
| Japon | 16 500 | 2001 |
| Chine | 16 000 | 2004 |

Par contre, Jonkers *et al.* (2005) rapportent une production mondiale d'éthoxylates de nonylphénols de 700 000 tonnes /an nettement supérieure, au début des années 2000.

En raison des réglementations strictes (Directive 2003/53/CE), la production, l'utilisation et les émissions de nonylphénols ont fortement diminué depuis 2005. Néanmoins, lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de données récentes de production européenne.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.1.2 PROCEDES DE PRODUCTION

Il existe trois procédés principaux utilisés pour produire les nonylphénols en Europe (US EPA, 1985). Ceux-ci varient selon les producteurs :

- Réaction entre un phénol et un mélange de nonènes (tripropylènes) en présence d'un catalyseur (production en batch). Le catalyseur utilisé est à base de montmorillonite et d'acide phosphorique ;
- Réaction entre un phénol et un mélange de nonènes (tripropylènes) en présence d'une résine échangeuse d'ions sulfonée (production en batch). Le catalyseur peut être réutilisé pour 40 à 500 batchs ;
- Réaction entre un phénol et un mélange de tripropylènes en présence d'une résine échangeuse d'ions à lit fixe (production en continu). Le catalyseur a une durée de vie de 3 mois.

Les éthoxylates de nonylphénols résultent de l'éthoxylation du nonylphénol avec de l'oxyde d'éthylène. La longueur de la chaîne éthoxylée peut être modifiée en contrôlant le temps de réaction ou le rapport entre le nonylphénol et l'oxyde d'éthylène (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de chiffres récents sur la consommation de nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols en Europe. Néanmoins, une estimation très approximative de la consommation totale d'alkylphénol et d'éthoxylates d'alkylphénol au Danemark, basée sur les données de 2004, a été réalisée dans le rapport du Danish EPA (2007). Cette consommation (alkylphénol et éthoxylates d'alkylphénol) a été évaluée entre 300 et 800 tonnes/an.

Les nonylphénols utilisés en France sont totalement importés. Ils sont distribués par au moins quatre sociétés en France (AJV International, Brenntag, Helm France, Univar) pour les nonylphénols et 3 sociétés pour les éthoxylates de nonylphénols (Dr W Kolb, Helm France, Univar) (Info Chimie Magazine, 2010) mais les volumes des ventes ne sont pas accessibles.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.1 NONYLPHENOLS

Les nonylphénols sont principalement utilisés, par ordre d'importance, (Commission Européenne, 2002) pour :

- la production des éthoxylates de nonylphénols ;
- la production de certaines matières plastiques ;
- la production des oximes phénoliques.

2.2.1.1 PRODUCTION D'ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS

Les éthoxylates de nonylphénols sont des produits aux propriétés dispersantes, émulsifiantes et mouillantes, qui les rendent utiles, en combinaison avec d'autres produits au sein de formulations commerciales, dans une très vaste gamme d'applications dans différents secteurs industriels.

Leur production est une source de rejets à la fois de nonylphénols et d'éthoxylates de nonylphénols, principalement via dans le milieu aqueux (les flux de rejets atmosphériques sont en comparaison négligeables).

La production d'éthoxylates de nonylphénols de l'Union européenne était de 118 000 tonnes en 1997 (Commission Européenne, 2002), dont 77 800 tonnes étaient utilisées dans l'Union (les importations étant faibles, de l'ordre de 5 000 tonnes).

En France, la société Hunstman est un producteur d'éthoxylates de nonylphénols. Jusqu'en 2009, ces substances étaient produites sur le site de Lavera (Bouche du Rhône) puis depuis fin 2009, la production est réalisée sur le site de Saint-Mihiel (Meuse). Ce groupe emploie environ 25 personnes pour cette activité et y réalise un chiffre d'affaires de 38 millions d'euros (Info Chimie Magazine, 2009).

Néanmoins, pour illustrer le déclin de cette production, rappelons qu'en 2004, nous avons identifié d'autres producteurs d'éthoxylates de nonylphénols. Ainsi, un site appartenant à la Société Seppic (Groupe Air Liquide) produisait des éthoxylates de nonylphénols, à Castres¹⁰. D'autres entreprises étaient susceptibles de produire des éthoxylates mais cette production semblait, à l'époque, épisodique et sur le déclin, comme le confirmait le cas d'un site en Seine-et-Marne, qui ne produisait que pour de petites commandes ponctuelles (la production ayant été délocalisée en Espagne). Un de ces sites de production nous avait également indiqué que son utilisation de nonylphénols pour la production d'éthoxylates avait baissé de 6,4 tonnes en 2001 à 1 tonne en 2003. Par ailleurs, ce site était en fait surtout acheteur d'éthoxylates de nonylphénols qui sont ensuite incorporés dans des préparations.

¹⁰ Une personne de cette société interrogée en 2011, nous a indiquée que cette production est désormais arrêtée.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.1.2 FABRICATION D'OXIMES PHENOLIQUES

Les oximes phénoliques peuvent être utilisées en tant que réactifs pour la purification du minerai de cuivre. Dans le rapport de la Commission Européenne (2002), il est indiqué qu'un seul site européen produit ces substances à partir des nonylphénols et toutes les oximes phénoliques produites sont exportées en dehors de l'Union européenne. Selon les informations obtenues en 2004, l'usine de production d'oximes phénoliques ne semble pas être située en France.

2.2.1.3 FABRICATION DE CERTAINES MATIERES PLASTIQUES

Les nonylphénols interviennent, dans la fabrication des matières plastiques spécifiques suivantes : résines formophénoliques, trinonylphénol phosphite (TNPP), résines époxy et autres résines (Commission Européenne, 2002).

2.2.1.3.1 Résines formophénoliques

Dans ce cas, les nonylphénols peuvent intervenir dans la fabrication en tant que monomères. La spécificité des résines formophénoliques fabriquées à partir de nonylphénols est leur plus grande solubilité dans les produits auxquels elles sont incorporées.

Le groupe SI Group possède deux sites en France (Béthune et Ribecourt) qui emploient, en 2011, le nonylphénol comme matière première et monomère dans la fabrication de polymères/ résines liquides. Les résines fabriquées sur le site de Béthune sont utilisées en tant qu'agent dispersant (séparation de produits hydrophiles et hydrophobes) et sont destinées à un marché international, principalement pour les continents Nord-Américain et Asiatique. Les résines fabriquées sur le site de Ribécourt sont employées comme agent renforçant pour les pneumatiques. Ces résines sont mélangées au caoutchouc pour renforcer leur résistance. La consommation en nonylphénols (usines de Ribécourt et Béthune) est inférieure à 1 000 tonnes/an et la production de résines est globalement stable depuis 2007 (baisse en 2009 suite à la crise et reprise en 2010-2011 avec des niveaux similaires à ceux de 2007) (SI Group, 2011).

Les résines formophénoliques au nonylphénol peuvent être éthoxylées et ces résines éthoxylées sont incorporées à des produits utilisés à l'étranger dans l'industrie d'extraction du pétrole. En 2005, lors de la réalisation de la première version de cette fiche et sur la base des informations fournies par un industriel utilisateur de ces résines, il est apparu que cette activité ne concernait que quelques centaines de tonnes de résine par an.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.1.3.2 Trinonylphénol phosphite (TNPP)

Le TNPP est un additif qui colore et améliore les performances de certains plastiques courants comme, par exemple, le PVC. C'est un agent anti-oxydant et stabilisant des matières plastiques et caoutchoucs, notamment des polyéthylènes haute et basse densités et du polychlorure de vinyle (INRS, 2006).

Selon la Commission Européenne (2007c), trois sites européens produisaient du TNPP (Europe des 15) au début des années 2000 mais la majorité du TNPP utilisé en Europe a pour provenance les Etats-Unis.

D'après les informations recueillies par l'INERIS, il semble que le TNPP ne soit pas produit en France mais qu'il y ait une activité de transformation. Celle-ci ne mettrait en jeu que des quantités limitées de nonylphénols. De plus, selon la Commission Européenne (2007c), un des sites produisant des TNPP et surveillant les rejets en nonylphénols vers le milieu aquatique (2003) a montré que les concentrations en nonylphénols étaient faibles (inférieures à 0,1 mg/m³).

A noter que le nonylphénol se révèle être un contaminant et un produit de décomposition du TNPP (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Le produit commercial renferme entre 95 et 99,9 % de TNPP, les principales impuretés sont le nonylphénol (< 5 %) et le phénol (< 1 %) (INRS, 2009). Le TNPP est également utilisé comme additif de résine polymérique dans les emballages pour contact alimentaire. Dans la liste des additifs qui peuvent entrer dans la fabrication des matériaux et matières plastiques pouvant être en contact avec les denrées alimentaires, ce produit figure sous la dénomination phosphite de tris(nonyl et/ou dinonylphényle) (directive 2002/72/CE du 6 août 2002).

Un professionnel du caoutchouc, consulté en 2011, a confirmé utiliser le TNPP en mélange avec un autre anti-oxydant dans la fabrication de certains caoutchoucs (consommation d'environ 39 tonnes de TNPP pour 10 000 tonnes de caoutchouc produites). Ces caoutchoucs étant utilisés dans la fabrication de HIPS (High Impact Polystyrène), produits principalement exportés vers les pays du Moyen-Orient. Cette substance est employée car elle permet une grande stabilité du caoutchouc dans les pays chauds. Néanmoins, l'usage des TNPP engendre un rejet de nonylphénols dans le milieu aquatique d'environ 1kg/an ; les nonylphénols étant émis principalement lors du processus d'hydrolyse du TNPP (Professionnel du caoutchouc, 2011).

2.2.1.3.3 Résines époxy destinées aux peintures, encres, adhésifs

Le nonylphénol est utilisé comme catalyseur dans l'industrie des résines époxy mais les rejets occasionnés sont également estimés comme très faibles (Commission Européenne, 2002).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

En 2004, nous avons identifié l'utilisation de cette substance comme durcisseur dans des résines distribuées en France (pour peintures, pour vernis destinés au revêtement d'autres matières plastiques). L'emploi des nonylphénols concernait les résines liquides (peintures, vernis, etc.) destinées à servir de liants dans les peintures à l'eau et non les résines époxy solides.

Globalement, à cette époque, l'organisation professionnelle du secteur estimait que 20 à 30 % de la profession continuaient d'utiliser les nonylphénols. Cela avait été corroboré par nos contacts avec quelques entreprises du secteur, qui permettaient de penser que c'étaient plutôt les PME qui continuaient à utiliser des nonylphénols, les grandes entreprises ne les utilisant plus ou ayant programmé leur substitution dans un avenir proche.

2.2.1.3.4 Divers

D'autre part, le nonylphénol rentre également dans la formulation de certains adhésifs type polyuréthane. Cette substance est alors employée comme accélérateur de réaction. La société Bostik (groupe Total) nous a communiqué en 2011 en utiliser environ 700 kg / an pour une production d'adhésifs d'environ 31 tonnes. Néanmoins, selon notre interlocuteur, une partie des formules employant des nonylphénols devient de plus en plus obsolète. Cela laisse penser qu'à court terme l'usage de cette molécule n'aura plus cours (Bostik, 2011).

Selon un distributeur de nonylphénols, acteur depuis fin 2009 et dont le fournisseur de nonylphénols est l'industriel taiwanais FUCC - Formosan Union Chemical Corporation (Distributeur de nonylphénol, 2011), le marché européen de cette substance (en ce qui concerne leur société), implique en 2011 :

- le secteur des encres d'imprimerie (marché le plus important), secteur dans lequel les nonylphénols sont utilisés pour modifier les résines colophanes ;
- le secteur de l'éthoxylation pour la fabrication d'éthoxylates de nonylphénols (tensio-actif non ionique) ;
- les autres marchés, plus marginaux, concernent l'utilisation des nonylphénols dans la fabrication de durcisseur de résines époxy, en tant qu'intermédiaire de synthèse pour la fabrication d'additifs utilisés dans l'industrie du caoutchouc et lubrifiants, en tant que solvant pour diluer certains colorants utilisés comme traceur de carburant, composant de fluide pour l'industrie pétrolière etc.

Concernant le marché français, représentant environ 10 % de leur marché européen, il est essentiellement concerné par le secteur de l'éthoxylation et l'industrie pétrolière et se révèle plus petit que les autres marchés (hollandais, portugais, italien ou espagnol).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.2 ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS

Les principaux usages de ces substances sont recensés dans les produits de nettoyage à destination industrielle (30 %) et à destination domestique (15 %) (Jonkers *et al.*, 2005).

2.2.2.1 PRODUCTION / FORMULATION DE PRODUITS DESTINES A DIVERS SECTEURS INDUSTRIELS

Les éthoxylates de nonylphénol ne sont généralement pas utilisés tels quels par les utilisateurs finaux mais ils sont présents dans des produits détergents, dispersants, désinfectants, des floculants pour le traitement des eaux usées, etc. L'activité économique liée à ces produits était donc, avant leur interdiction, d'abord l'activité de formulation de détergents industriels, de détergents domestiques, de produits cosmétiques, de produits pour le traitement des textiles, du bois, des métaux, etc.

Néanmoins, d'après la Fédération des Industries des Corps Gras¹¹, leurs adhérents n'utilisent pas les nonylphénols dans la fabrication de leurs produits (FNCG, 2011). Cette fédération rassemble les différentes activités industrielles du secteur de la production et transformation de matières grasses végétales et animales.

2.2.2.2 POLYMERES EN EMULSION / PEINTURES

Les éthoxylates de nonylphénols interviennent dans la fabrication de nombreuses autres matières plastiques que celles citées au paragraphe 2.2.1.3 ('Fabrication de certaines matières plastiques'), parfois très courantes, lorsque celles-ci sont produites par un procédé en émulsion (polymérisation en phase aqueuse). Dans ce cas, les éthoxylates de nonylphénols peuvent être présents dans des additifs dispersants, dont le but est de maintenir le polymère en émulsion dans la solution aqueuse. Ces polymères en émulsion ont de nombreuses applications, parmi lesquelles on peut citer leur incorporation à des peintures à l'eau.

Les rejets d'éthoxylates de nonylphénols se situent plus au niveau de l'utilisation de ces polymères que lors de leur production, sauf dans certains cas où l'émulsion est cassée par une technique qui transfère les émulsifiants dans la phase aqueuse (exemple de la centrifugation).

¹¹ La Fédération des Industries des Corps Gras rassemble les familles professionnelles des huileries, de la margarine, des bougies, des corps gras animaux, du savon et de la détergence.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

En 2004, une entreprise française formulant des épaississants pour peintures à l'eau à base de polymères en émulsion nous avait indiqué qu'elle utilisait de moins en moins d'éthoxylates de nonylphénols pour ces produits. Elle pensait les avoir totalement bannis d'ici quatre à cinq ans, sous la pression des marchés des pays d'Europe du Nord, vers lesquels elle exportait.

Les polymères pouvant être produits en émulsion sont les suivants : ABS, ESBR (caoutchouc styrène-butadiène), ENBR, PVC, PTFE, PVA (polyvinyle acétate), PMMA, polyacrylates pour peintures (Commission Européenne, 2007b). Les plus concernés par l'emploi d'éthoxylates de nonylphénols seraient le polyvinyle acétate et les acides acryliques (Commission Européenne, 2002).

L'usine BASF Coatings de Clermont de L'Oise a précisé utiliser en faible quantité de l'isononylphénol-éthoxylate (CAS : 37205-87-1), à savoir environ 1 kg/mois dans la production de certaines peintures (BASF Coatings, 2011).

La société RECA Paint, a quant-à-elle, confirmé un usage passé des nonylphénols (uniquement sous leur forme éthoxylée) comme agents mouillants et/ou émulseurs¹². Ces dernières sont, toutefois, depuis plusieurs années remplacées par des alcools gras éthoxylés (Reca Paint, 2011). De même, un autre producteur de peinture pour décoration à destination des peintres professionnels et du grand public (peintures à l'eau) nous a communiqué ne plus utiliser ces substances depuis quelques années (Communication personnelle - peinture, 2011).

2.2.2.3 PRODUITS PHYTOSANITAIRES ET BIOCIDES

2.2.2.3.1 Les Produits phytosanitaires

Les éthoxylates de nonylphénols peuvent être impliqués dans la production de produits phytosanitaires, dans lesquels ils sont utilisés en tant qu'agents mouillants, dispersants et émulsifiants. La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les nonylphénols dans les pesticides en tant que coformulant depuis début 2005. Néanmoins, en France, les autorisations des pesticides sont valables dix ans, donc en 2015 (horizon de la directive-cadre pour la suppression des rejets), les pesticides autorisés ne contiendront théoriquement plus de nonylphénols. Le paragraphe ci-après fait un état des lieux sur les usages des nonylphénols dans ces secteurs au jour de la rédaction de cette fiche.

¹² Agent émulsifiant

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

○ Usage en tant que substance active

Actuellement, l'index phytosanitaire ACTA (ACTA, 2010) et la base e-phy du ministère chargé de l'agriculture¹³ ne recensent pas de substances actives contenant des produits à base de nonylphénols, autorisées en France.

De plus, la société Dupont Solutions (France) a confirmé ne pas utiliser de nonylphénols ou éthoxylates de nonylphénols dans leur usine de production en Alsace (produits de protection des cultures type maîtrise des mauvaises herbes, protection fongique, contrôle des insectes...)(Dupont Solutions (France), 2011).

○ Usage en tant qu'adjuvant

Les nonylphénols polyéthoxylés sont utilisés comme agents mouillants et vendus commercialement comme additifs prêts à l'emploi pour bouillies herbicides, fongicides et insecticides. Le produit « Agral 90 » dosé à 945 g de nonylphénols polyéthoxylés par litre de solution de la marque Syngenta Agro a été identifié comme un de ces additifs.

2.2.2.3.2 Les Biocides

La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les éthoxylates de nonylphénols dans les biocides en tant que coformulant depuis début 2005. Le paragraphe ci-après fait un état des lieux sur les usages de ces substances dans les biocides au jour de la rédaction de cette fiche.

Les éthoxylates de nonylphénols sont également recensés sur e-phy comme biocide. Par exemple, le produit « NUMA V.O.H », de Numatic International contient des éthoxylates de nonylphénols. Ce produit est à usage bactéricide et/ou fongicide.

On constate donc qu'il subsiste un faible nombre de produits (2 ?), soit additifs pour bouillies, soit traitements bactéricides/fongicides, qui comprennent des composés du nonylphénols, qui ne sont pas visés par la directive 2003/53/CE et qui pourraient être une source indirecte de nonylphénols dans l'environnement.

2.2.2.4 ENGRAIS

L'utilisation des éthoxylates de nonylphénols dans l'industrie des engrais n'est pas fréquemment documentée. Néanmoins, en 2004, un fabricant français de produits les comportant nous avait indiqué leur utilisation comme antimottants, anticollants pour la préparation de l'acide phosphorique.

¹³ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Nous n'avons pu avoir confirmation de cet usage (le BREF sur la chimie inorganique et les engrais ne mentionne pas ce fait ; Commission Européenne, 2007a). De plus, après consultation de l'UNIFA (Union des industries de la Fertilisation) en 2011, un seul adhérent a répondu ne pas utiliser cette famille de substances.

2.2.2.5 INDUSTRIE ELECTRIQUE/ELECTRONIQUE

Les éthoxylates de nonylphénols peuvent être employés dans des solutions de nettoyage de composants électroniques.

Interrogé dans le cadre de cette étude en 2004, le fournisseur en produits de nettoyages du principal producteur français de composants microélectroniques indique que ce dernier a banni les nonylphénols. Il est vraisemblable que cette position reflète une évolution générale de la profession qui a déjà aboutie à ce jour.

2.2.2.6 NETTOYAGE INDUSTRIEL

Cet usage est visé par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003. Plusieurs éléments laissent néanmoins penser que les éthoxylates de nonylphénols sont encore couramment utilisés dans ce type de contexte : les renseignements recueillis auprès de certains formulateurs de produits de nettoyage ainsi que leur présence généralisée dans les ressources en eau d'après les agences de l'eau (et les mesures de distributeurs d'eau sur les eaux de surface en région parisienne) ainsi que des textiles. Voir également le paragraphe 2.2.2.1 ('Production / formulation et de produits destinés à divers secteurs industriels').

Les éthoxylates de nonylphénols ont été également mis en évidence dans des produits de déverglaçage pour avions aux États-Unis (Erickson, 2003). Bien que nous n'ayons pas identifié cet usage en Europe, on ne peut l'exclure. Mais il reste difficile de savoir si la directive 2003/53/CE réglemente ou non cet emploi.

2.2.2.7 TANNERIES

Les éthoxylates de nonylphénols ont été employés en tannerie dans des produits variés assurant diverses fonctions : des fongicides, des produits utilisés lors du dégraissage, les produits pour la teinture. Ces usages sont actuellement réglementés par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 (interdiction sauf si les effluents sont traités pour les en éliminer). Un professionnel français du tannage du cuir nous a confirmé ne pas utiliser de nonylphénols dans son activité en raison de la réglementation (Communication personnelle - Tannerie, 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.2.8 PRODUCTION DE PAPIER ET DE PATE A PAPIER

Les éthoxylates de nonylphénols entrent dans la composition de produits utilisés pour le désencrage des papiers à recycler, des produits anti-mousse et des dispersants. Ce secteur est visé par l'interdiction depuis janvier 2005, de la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

D'après la COPACEL (Confédération Française de l'Industrie des papiers, cartons et cellulose), ces substances ne sont plus employées dans les process des papeteries en raison de la réglementation. Néanmoins, des nonylphénols sont encore présents dans les rejets des papeteries. Une étude de la COPACEL est en cours pour en déterminer l'origine.

2.2.2.9 INDUSTRIE TEXTILE

Des produits contenant des nonylphénols sont susceptibles d'être utilisés aux différents stades de l'élaboration d'un textile (décapage, teinture, finition).

Le secteur textile est également visé par l'interdiction depuis janvier 2005, de la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

Il semble, sur la base de consultation d'un catalogue Clariant¹⁴, que les grands groupes chimiques possédant une offre de produits pour l'industrie textile proposent des produits sans nonylphénols. Cela a été confirmé par un entretien avec l'entreprise en avril 2011.

Selon un communiqué de l'IFTH (Institut Français de l'habillement et du textile), l'application de la réglementation en Europe et dans d'autres pays tels que le Canada a permis de faire disparaître l'utilisation des éthoxylates de nonylphénols des circuits de fabrication textile dans ces zones géographiques. Néanmoins, ailleurs, l'IFTH précise que ces composés sont encore largement utilisés (IFTH, 2011b). A noter que ce communiqué fait suite au rapport de Greenpeace (Greenpeace, 2011a) dans lequel la présence d'éthoxylates de nonylphénols (NPE) a été retrouvée dans des habits de quatorze grandes marques. Les analyses portaient sur 78 échantillons d'articles neufs achetés dans 18 pays, notamment européens. Un premier rapport avait été publié en juillet 2011 (Greenpeace, 2011b) sur la pollution des fleuves par deux usines chinoises partenaires de la plupart des grandes marques incriminées.

¹⁴ leader mondial dans le domaine de la chimie de spécialités (<http://www.clariant.com/>).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'IFTH nous a également précisé que 80 à 90 % des textiles pour l'habillement distribués en Europe étaient importés dont la majorité provient d'Asie. Cette importante importation explique les teneurs en nonylphénols mesurées dans les textiles (par exemple celles mises en évidence dans le rapport de Greenpeace). Pour le secteur de la laine, aucune alternative concluante n'a été trouvée et les acteurs européens de ce secteur (Italie, région de Prato) ont obtenu une dérogation pour employer ces substances avec la mise en place d'un traitement des rejets en circuit fermé. En effet, la spécificité de la laine de mouton est sa forte teneur en graisse (environ 40 %) qui nécessite, encore actuellement, l'utilisation d'un tensio-actif à base d'alkylphénols (IFTH, 2011a).

2.2.2.10 TRAVAIL DES METAUX

Les éthoxylates de nonylphénols sont utilisés dans des fluides pour le travail des métaux.

La FEDEM (fédération des minerais, minéraux industriels et métaux non ferreux) a confirmé la présence d'éthoxylates de nonylphénols dans les produits de dégraissage des métaux (informations issues de l'action RSDE) mais leurs adhérents n'ont pas connaissance de cette substance car elle est intégrée dans les produits finis (Communication personnelle, 2011).

Les fondeurs de France nous ont également communiqué le fait que dans le secteur de la fonderie, les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols n'étaient pas employés mais que néanmoins, dans le cadre de l'action RSDE, une fonderie avait trouvé des nonylphénols dans ses rejets. Après enquête, il a été mis en évidence que les nonylphénols provenaient des peintures. Il semblerait que les nonylphénols soient plutôt utilisés dans l'usinage des métaux.

2.2.2.11 USAGE PAR LES PARTICULIERS

L'utilisation d'éthoxylates de nonylphénols dans les produits de nettoyage domestique, de véhicules... est réglementée par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

Dans les produits cosmétiques, le nonylphénol est interdit d'utilisation par la réglementation cosmétique. Il a été inscrit en novembre 2005 par la directive 2005/80/CE à l'annexe II de la directive cosmétique 76/768/CEE, annexe comportant la liste des substances qui ne peuvent entrer dans la composition des produits cosmétiques (FEBEA, 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

2.2.2.12 MATERIAUX DE GENIE CIVIL

Les éthoxylates de nonylphénols sont également utilisés dans certains additifs pour le béton, le ciment, le nettoyage des sables et les émulsions de bitumes (Commission Européenne, 2002 ; Danish EPA, 2007). Néanmoins, lors de cette étude, nous n'avons recueilli aucune information confirmant ou non cet usage, mise à part l'existence d'une demande de brevet « Procédé de réalisation s'un sol industriel, moyens pour la mise en œuvre du procédé et sol ainsi obtenu¹⁵ » dans lequel le nonylphénol entre dans la composition d'un durcisseur pour béton.

2.2.2.13 AUTRES USAGES POTENTIELS

La directive 2003/53/CE règlemente les usages de nonylphénols dans les produits de traitement des trayons (en médecine vétérinaire) et autorise leurs usages dans les produits spermicides. Lors de cette étude, nous n'avons pas identifié d'informations concernant ces deux usages.

2.2.2.14 TENDANCES

Bien que nous n'ayons pas identifié de chiffres récents sur la consommation de nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols en Europe et cela, dans les différents secteurs industriels, il semble que la réglementation récente concernant ces substances ait entraîné une baisse de la consommation de ces substances.

¹⁵ <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20011107/patents/EP1151973NWA1/document.html>

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS NON-ANTHROPIQUES

Les nonylphénols ne sont pas présents naturellement dans l'environnement (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Aucune émission non anthropique n'est donc observée.

3.2 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Ce paragraphe concerne principalement les émissions industrielles, celles des stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants et celles des élevages.

Ces émissions sont notamment basées sur les données sur le registre français des émissions polluantes IREP¹⁶.

Remarques sur les données IREP :

- Ce registre différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice.
- De plus, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil défini substance par substance¹⁷) et la surveillance des rejets ponctuels n'a pas de caractère obligatoire. Les informations issues de cette base de données ne peuvent donc pas être considérées comme exhaustives.

¹⁶ <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>

¹⁷ Concernant les nonylphénols, ce seuil est 0 kg/an dans l'eau et de 1 kg/an dans les sols. Dans l'air, il n'y a pas d'obligation de déclaration pour les nonylphénols.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- Enfin, concernant les nonylphénols, les émissions totales déclarées pour l'année 2008 semblent sujettes à caution : en effet, la station d'épuration de Lille est comptée deux fois sous deux dénominations différentes (émissions déclarées de 2 fois 110 kg/an en 2008). De plus, la valeur associée à la station d'épuration de Marseille pour l'année 2008 (395 kg/an) a été déterminée à partir de l'extrapolation d'une seule mesure : cette estimation n'est donc pas nécessairement représentative des émissions annuelles de la station d'épuration.

L'évolution des émissions de nonylphénols déclarées dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 de 2003 à 2010 est présentée sur la Figure 1 ci-dessous. Les données affichées sont issues de la base BDRé (Base de données du Registre Français des Emissions polluantes). De plus, la Figure 2 présente la cartographie issue de BDRé des sites émetteurs et des émissions de nonylphénols vers le milieu aquatique pour 2010 en France (INERIS, 2011).

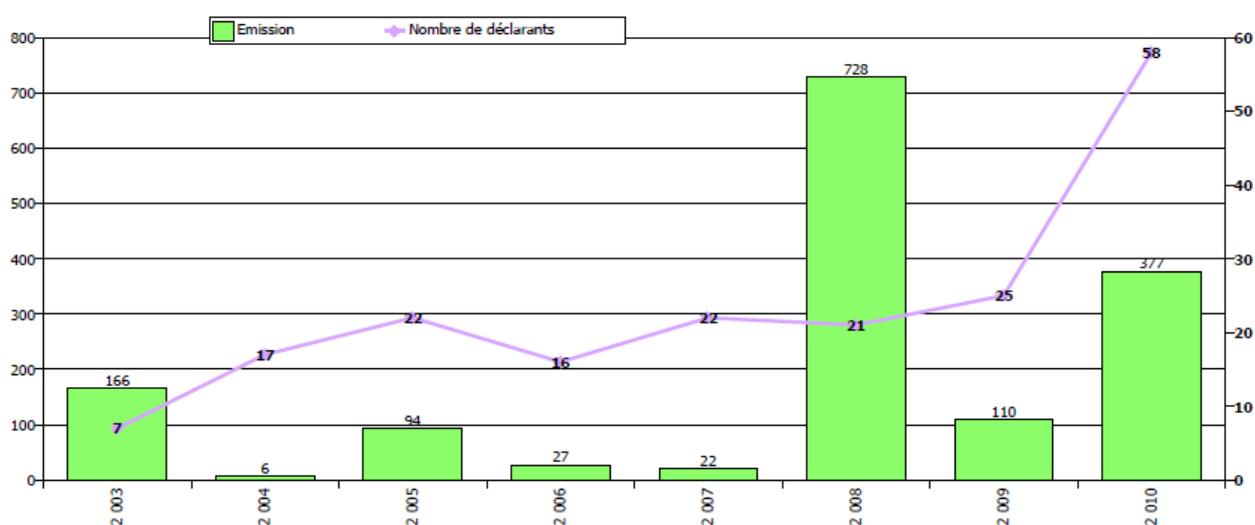


Figure 1. Emissions des nonylphénols dans l'eau (directes) évaluées à partir des données BDRé (2011) en kg (INERIS, 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

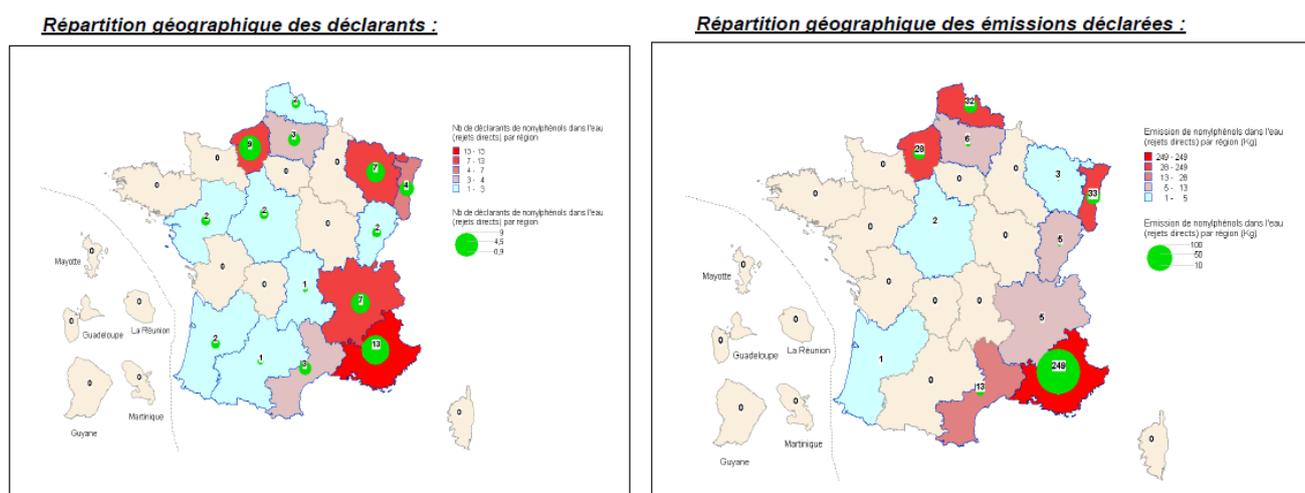


Figure 2. Répartition géographique des déclarants et des émissions déclarées de nonylphénols vers le milieu aquatique (eau directe) pour la France en 2010 (INERIS, 2011).

Depuis 2003, la déclaration des sites industriels sur les émissions de nonylphénols concernent majoritairement, voire uniquement, le milieu aquatique (eau directe). Les émissions de nonylphénols ne semblent pas dégager une tendance à la baisse ou à la hausse.

On observe une nette augmentation du nombre de déclarants entre 2009 et 2010 ainsi que des émissions importantes en 2008 (voir les remarques sur les données IREP ci-dessus) et 2010. Cette augmentation du nombre de déclarants peut probablement s'expliquer par l'action RSDE qui a engendré une nouvelle obligation de surveillance pour les ICPE depuis 2009 (circulaire du 5 janvier 2009) et pour les stations de traitement des eaux usées depuis 2010 (circulaire du 29 septembre 2010).

En 2010, le premier émetteur est la station d'épuration de Marseille avec 221 kg/an et les 4 des 5 premiers établissements émetteurs étaient des stations d'épuration et le cinquième émetteur un fabricant de caoutchouc synthétique (usine de Lanxess Emulsion Rubber à Wantzenau).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

D'après la base de données E-PRTR¹⁸ pour les émissions de l'Union Européenne (UE 27), la France est à la septième place concernant les émissions de nonylphénols à l'échelle de l'Union Européenne. En effet, les stations d'épurations du Royaume-Uni et d'Italie sont les émetteurs les plus importants, avec respectivement 13,6 tonnes et 12,9 tonnes. On notera, toutefois, une forte diminution des émissions européennes entre 2007-2008 et 2009 passant d'environ 115 tonnes/an à 30 tonnes/an.

Il est à noter que les valeurs seuil de déclaration concernant les nonylphénols aussi bien pour la France (IREP) que pour l'Union Européenne (E-PRTR) sont de 0 kg/an dans l'eau et de 1 kg/an dans les sols. Dans l'air, il n'y a pas d'obligation de déclaration pour les nonylphénols.

Néanmoins, des différences entre ces deux sources de données peuvent être observables en raison des faits suivants :

- la base de données IREP peut contenir des informations volontairement fournies par les industriels sur les rejets non soumis à déclaration (rejets inférieurs aux seuils de déclaration) alors que, par construction, la base de données E-PRTR exclue la prise en compte de ces données ;
- la base de données IREP prend en compte les rejets d'un plus grand nombre de secteurs d'activité industrielle qu'E-PRTR.

3.3 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

D'après la consultation des registres français et européens des émissions polluantes (IREP et GEREP), les installations industrielles et les stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants et des élevages n'ont pas déclaré avoir émis de nonylphénols dans l'air entre 2005 et 2009. On notera que les déclarations de nonylphénols dans l'air n'ont aucun caractère obligatoire selon les textes de lois.

¹⁸ <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

3.4 EMISSIONS VERS LES EAUX

○ DONNEES BDRep (FRANCE)

Selon les données BDRep¹⁹, les émissions industrielles en nonylphénols vers le milieu aquatique pour 2010 ont été de 377 kg soit un flux d'environ 1,3 kg/jour. La quasi-totalité a été rejetée dans le milieu naturel (sans présager d'un éventuel traitement en amont du rejet). Les stations d'épuration sont les plus gros émetteurs de nonylphénols vers le milieu aquatique.

En 2010, la région Provence-Alpes-Côte d'Azur comprend le plus grand nombre de déclarants. Cette dernière est également la région la plus émettrice, viennent ensuite les régions Haute-Normandie, Nord-Pas-de-Calais et Alsace (cf. Figure 2).

○ PROJET AMPERES

Le projet AMPERES²⁰ avait pour objectifs de mesurer la composition en micropolluants des eaux usées et traitées et de quantifier l'efficacité d'élimination de différentes filières d'épuration vis-à-vis de ces contaminants (boues activées, biofiltration, filtres plantés de roseaux, bioréacteurs à membranes immergées, traitement tertiaire oxydant ou filtrant). Ce projet a permis une évaluation des concentrations et flux de 127 substances prioritaires et émergentes dans les eaux brutes, les eaux traitées et les boues de différentes filières d'épuration.

Plusieurs substances chimiques appartenant à la famille des alkylphénols ont été recherchées (4-nonylphénol (4-NP), nonylphénol-monoéthoxylate (4-NP1EO), nonylphénol-diéthoxylate (4-NP2EO), acide nonylphénoloxyacétique (4-NP1EC)). Les alkylphénols font partie des substances dont les concentrations dans les eaux brutes sont les plus fortes (> 1 µg/L). Les concentrations et les flux spécifiques montrent une spécificité des rejets des stations d'épuration (STEP) de zone urbaine par rapport à celles de zone rurale pour certaines substances d'origine industrielle comme les alkylphénols (cf. Tableau 9 ; Coquery *et al.*, 2011).

¹⁹ Voir les remarques sur les données IREP reportées au paragraphe 3.2.

²⁰ Analyse des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux de Surface

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 9. Flux de nonylphénols mesurés le cadre du programme AMPERES (Coquery *et al.*, 2011).

| | Flux eaux usées (µg/j/hab) | | Flux eaux traitées secondaires | |
|---------|----------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| | Rural | Urbain | Rural | Urbain |
| 4-NP | 1 054 | 2 107 | 235 | 72 |
| 4-NP1EO | 469 | 1 388 | 64 | 66 |
| 4-NP1EC | 389 | 324 | 727 | 209 |
| 4-NP2EO | 272 | 526 | 76 | 51 |

○ Action RSDE

De 2003 à 2007 s'est déroulée en France une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (action « 3RSDE »). Deux campagnes de mesure ont permis de réaliser l'inventaire de 106 substances chimiques dans 21 régions françaises dans les rejets aqueux de 2 876 sites volontaires (majoritairement des installations classées), 167 stations d'épuration urbaines et 22 centres de production d'électricité. Dans le cadre de cette action, un bilan de ces campagnes de mesure a été dressé et des données sur les flux mesurés en nonylphénols au sortie des installations sont disponibles dans le rapport rédigé par l'INERIS et datant de 2008 (INERIS, 2008). On notera toutefois le caractère non exhaustif et ponctuel de ces mesures.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

3.5 EMISSIONS DIFFUSES

Les émissions diffuses liées aux nonylphénols sont principalement liées à l'épandage agricole de boues de station d'épuration (Soares *et al.*, 2008).

Les émissions diffuses d'éthoxylates de nonylphénols liées à leur utilisation dans les matériaux de construction sont également considérées comme importantes (Danish EPA, 2007).

D'autre part, bien que peu documentée, l'utilisation des éthoxylates de nonylphénols dans l'industrie des engrais pourrait entraîner des émissions diffuses de ces substances dans le sol.

3.6 EMISSIONS DUES AUX USAGES

Les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols utilisés par les particuliers (détergents ...) sont émis vers les stations d'épuration (cf. paragraphe 3.4).

Flux d'émissions dans l'Environnement :

Bien que basés sur des données anciennes (données datant de 1997) de production, d'utilisation et d'émissions, des flux en nonylphénols dans l'environnement ont été calculés dans le cadre du projet SOCOPSE (Source Control of Priority Substances in Europe ; Pacyna, 2007).

Ces flux d'émissions estimés en Europe pour l'année 2000 sont présentés sur la Figure 3 ci-après.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

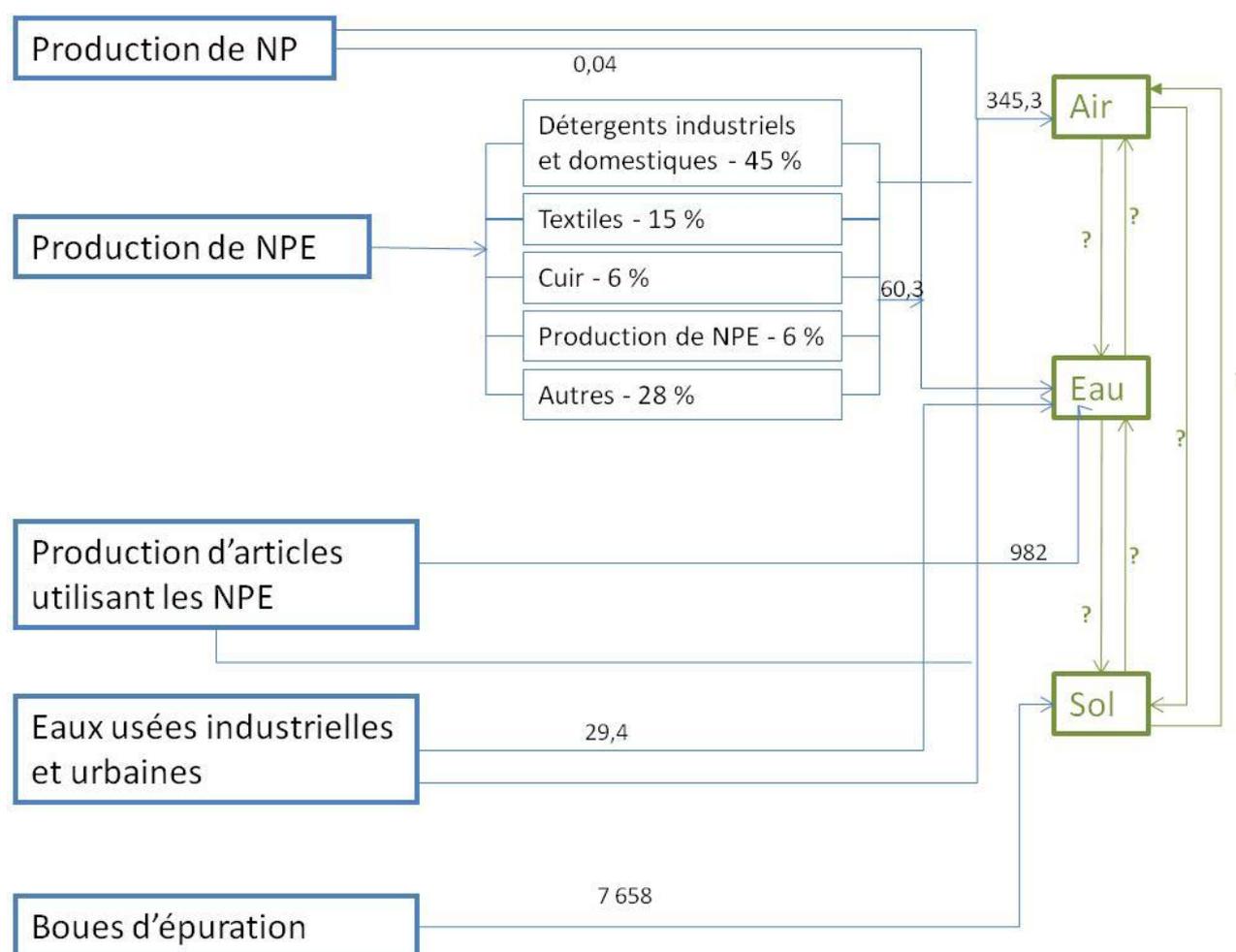


Figure 3. Flux d'émissions en nonylphénols en tonnes /an pour l'Europe (Pacyna, 2007).

Les différentes sources d'émissions de nonylphénols prises en compte pour évaluer ces flux sont décrites ci-après. Toutefois, les données sources datant d'avant la réglementation de 2003, on peut supposer que certains flux ne sont probablement plus d'actualité.

- Les sources d'émissions vers l'atmosphère identifiées sont :
 - Les émissions de nonylphénols vers l'atmosphère : 946 kg/jour ;
 - Les différentes étapes de traitement dans les stations d'épuration : 2 273 kg/jour d'éthoxylates de nonylphénols.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Ces émissions totales vers l'atmosphère en Europe ont été estimées à 345 tonnes en 2000.

- Les sources d'émissions vers le milieu aquatique identifiées sont :
 - Production de nonylphénols : 0,1 kg/jour ;
 - Production d'éthoxylates de nonylphénols : 165,1 kg/jour ;
 - Production de différents articles contenant des éthoxylates de nonylphénols (NPE) : 2 690 kg/jour :
 - Détergents industriels, institutionnels et domestiques : 30 %
 - Polymères/émulsion : 12 % ;
 - Textile : 10 % ;
 - Cuir : 8 % ;
 - Agriculture : 6 % ;
 - Peintures : 5 % ;
 - Industrie du métal : 3 % ;
 - Papier et cartons : 1 % ;
 - Industrie chimique des nonylphénols : 9 % ;
 - Autres : 16 %.
 - Stations d'épuration municipales et industrielles : 80,45 kg/jour ;
 - Eaux usées issues de l'utilisation de produits contenant des NPE : 107 602 kg/jour.

Ainsi les émissions totales vers le milieu aquatique sont :

- Production de nonylphénols : 0,037 tonnes/an ;
 - Production de NPE : 60,3 tonnes/an ;
 - Production de différents articles utilisant des NPE : 982 tonnes/an ;
 - Eaux usées domestiques et industrielles : 29,4 tonnes/an.
-
- Les sources d'émissions vers le milieu terrestre identifiées sont les boues de station d'épuration contenant des nonylphénols ou éthoxylates de nonylphénols épandues sur des sols agricoles (environ 20 980 kg/jour) ainsi que l'utilisation de éthoxylates de

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

nonylphénols dans les produits phytosanitaires. Les émissions totales vers le milieu terrestre en 2000 et pour l'Europe ont été estimées à 7 658 tonnes.

3.7 FACTEURS D'EMISSIONS

Lors de ce travail, nous n'avons pas identifié de sources d'informations relatives aux facteurs d'émissions concernant les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

Un grand nombre de facteurs influe sur la persistance d'une substance dans l'environnement, dont ses propriétés physiques et chimiques ainsi que les caractéristiques écosystémiques, comme (dans le cas des écosystèmes aquatiques) la nature et la concentration des populations microbiennes, la nature et la concentration des matières dissoutes et en suspension, la température, le degré d'ensoleillement, etc.

En général, les principaux mécanismes d'élimination physique, chimique et biologique des substances chimiques dans les écosystèmes aquatiques sont respectivement (i) la volatilisation et l'adsorption sur les solides en suspension et les sédiments, (ii) la dégradation ou la transformation chimique et photochimique, et (iii) l'absorption et la transformation par les micro-organismes (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

En raison de la variation des propriétés physiques et chimiques des nonylphénols et de la transformation rapide de ces substances en d'autres métabolites, le devenir de ces composés dans l'environnement est extrêmement complexe (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les nonylphénols, ayant une faible solubilité dans l'eau, se répartissent préférentiellement dans la matière organique (Soares *et al.*, 2008). Ils ont une faible mobilité qui limite leur capacité à se disperser dans la phase aqueuse du sol et des sédiments. Aux pH des eaux naturelles, la molécule de nonylphénol reste donc plutôt sous sa forme non dissociée (Gauthier, 2010).

Dans les eaux naturelles de surface, la concentration en nonylphénols peut diminuer par photolyse induite par la lumière du soleil (Ahel *et al.*, 1994b cités par Soares *et al.*, 2008) mais dans les sédiments, la demi-vie des nonylphénols est estimée à plus de 60 ans (Shang *et al.*, 1999).

La dégradation des nonylphénols sous des conditions anaérobies n'a été que récemment mise en évidence. Les différentes conditions favorisant cette dégradation peuvent être rencontrées dans les sédiments et les boues : conditions sulfato-réductrices > conditions méthanogènes > conditions nitrato-réductrices (Chang *et al.*, 2004 et Chang *et al.*, 2005).

Le temps de demi-vie des nonylphénols dans les eaux de surface a été estimé à 150 jours via la biodégradation (Commission Européenne, 2002).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Une fois que les nonylphénols ont atteint le sol, différents facteurs influencent leurs concentrations tels que : la biodégradation, la sorption et la volatilisation (Soares *et al.*, 2008).

Les études pour la majorité effectuées en laboratoire ont montré que le facteur limitant concernant la biodégradation des nonylphénols dans les sols était l'oxygène (Hesselsoe *et al.*, 2001). Le temps de demi-vie des nonylphénols dans les sols a été estimé à 300 jours vis-à-vis de la biodégradation (Commission Européenne, 2002).

Les processus abiotiques affectant le devenir des nonylphénols dans les sols comprennent, par ordre d'importance décroissant, l'adsorption de particules, l'infiltration d'eaux souterraines et la volatilisation (Environnement Canada, 2002).

Les nonylphénols sont peu susceptibles de se volatiliser du sol en quantités significatives. Par exemple, pour une concentration initiale de 1000 mg·kg⁻¹ de nonylphénols, additionnés à un mélange de compost et de grès, seulement 0,22 % se sont perdus par volatilisation en 40 jours (Trocmé *et al.*, 1988).

4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

Les nonylphénols émis dans l'atmosphère sont rapidement dégradés par les radicaux hydroxyles (OH). La demi-vie des nonylphénols en présence de radicaux (OH) est de 0,3 jours (Commission Européenne, 2002 ; Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Il est donc peu probable que les nonylphénols présents dans l'atmosphère soient transportés dans des régions éloignées.

La fraction de nonylphénols qui s'adsorbe sur les aérosols est faible (Commission Européenne, 2002).

De plus, le coefficient de partage air-eau est faible, ce qui suggère que la volatilisation n'est pas un mécanisme significatif de dégradation des nonylphénols dans les eaux (Commission Européenne, 2002).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

o Eaux de surface et souterraines

Dans leur article, Soares *et al.* (2008) présentent une synthèse des différentes concentrations en nonylphénols mesurées dans le milieu aquatique. Une partie de ces données est présentée dans le Tableau 10 ci-dessous pour les eaux de surface et souterraines (rivières, lacs...) :

Tableau 10. Concentrations en nonylphénols mesurées dans les eaux de surface et eaux souterraines.

| Pays | Concentrations en nonylphénols | Remarques | Références |
|---|-----------------------------------|---|---|
| Concentrations mesurées dans les rivières et lacs | | | |
| USA | < 1 µg/L | - | Naylor <i>et al.</i> , 1992 |
| Suisse | 0.015-2.25 µg/L | - | Ahel <i>et al.</i> , 1994a cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Suisse | max : 45 µg/L | 84 % des échantillons montrent des concentrations en nonylphénols supérieures à la LD. | Ahel <i>et al.</i> , 1996 |
| Italie | 158 µg/L (1994) | La présence en nonylphénols a diminué suite à une démarche volontaire des industriels. | Davì et Gnudi, 1999 |
| Italie | 8.8 µg/L (1996) | - | Davì et Gnudi, 1999 |
| Portugal | < 10 µg/L (rivière et eau de mer) | Les concentrations en nonylphénols les plus élevées sont liées aux zones industrialisées. | Azevedo <i>et al.</i> , 2001 |
| Allemagne | 0.0007-0.0044 µg/L | Les nonylphénols sont transportés sur plusieurs centaines de kilomètres en mer. | Bester <i>et al.</i> , 2001 |
| Allemagne | 0.0006-0.135 µg/L | - | Kuch et Ballschmiter, 2001 |
| Japon | 0.051-1.08 µg/L | Les concentrations en nonylphénols sont plus élevées durant l'été. | Isobe <i>et al.</i> , 2001 |
| Espagne | 15 µg/L | La présence de nonylphénols est liée aux effluents de station d'épuration. | Petrovic <i>et al.</i> , 2002 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Allemagne | 0.028-1.22 µg/L | La présence de nonylphénols est liée aux effluents de station d'épuration. | Fries et Puttmann, 2003 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| USA | 0.1-0.5 µg/L | La présence de nonylphénols est liée aux zones urbanisées. | Rice <i>et al.</i> , 2003 |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

| Pays | Concentrations en nonylphénols | Remarques | Références |
|-----------|--------------------------------------|--|---|
| Canada | < 0.092 µg/L | Les nonylphénols n'ont été mesurés qu'en aval de la station d'épuration. | Sabik <i>et al.</i> , 2003 |
| Corée | 0.0232-0.1876 µg/L | La présence de nonylphénols est liée aux zones urbanisées. | Li <i>et al.</i> , 2004 |
| Canada | 0.01-0.92 µg/L (rivière et lac) | 24 % des échantillons montrent des concentrations en nonylphénols supérieures à la LD. | Bennie <i>et al.</i> , 1997 |
| Chine | 1.9-32.8 µg/L (lac) | La présence de nonylphénols est liée aux effluents de station d'épuration. | Wu <i>et al.</i> , 2007 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Autres | | | |
| Suisse | Eaux souterraines 0,09 ±0,05 µg/L | - | Ahel <i>et al.</i> , 1996 |
| Suisse | Eaux de boisson <1 à 7,2 µg/L | - | Ahel <i>et al.</i> , 1996 |
| Allemagne | Eaux de boisson : 0,002 à 0,015 µg/L | - | Kuch et Ballschmiter, 2001 |

Dans le cadre de l'action 3RSDE, des concentrations en 4-para-nonylphénol ont été mesurées dans les rejets aqueux de sites industriels et stations d'épuration vers le milieu naturel (INERIS, 2008). Les campagnes de mesure ont permis de mettre en évidence les résultats présentés dans le Tableau 11 ci-après.

Tableau 11. Concentrations en 4-para-nonylphénol mesurées dans le cadre de l'action 3RSDE (INERIS, 2008).

| | Concentration en 4-para-nonylphénol en µg/L | | |
|---|---|----------------|----------------|
| | Valeur maximale | Valeur moyenne | Valeur médiane |
| Rejets industriels | 6 200 | 33,4 | 1,5 |
| Rejets urbains (STEP) | 18 | 2,4 | 0,7 |
| Rejets de STEP mixte ou industrielle | 18 | 4,5 | 1,1 |
| Rejets des centrales nucléaires et thermiques | 0,5 | 0,5 | - |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Le catalogue d'informations géographiques GEOCOUCOU (<http://www.deb.developpement-durable.gouv.fr/>, site consulté en décembre 2011) est destiné aux acteurs publics travaillant dans la gestion de la biodiversité et de la ressources en eau et minérale. Il contient des couches d'informations relatives à l'état des eaux (macro et micro polluants ...), aux parcs, aux réserves et aux stations de traitement des eaux usées, sites industriels, exploitations de matériaux. Grâce à cet outil, on peut visualiser l'état des cours d'eau vis-à-vis des substances DCE et en particulier vis-à-vis des nonylphénols. La carte est présentée sur la Figure 4 ci-après.

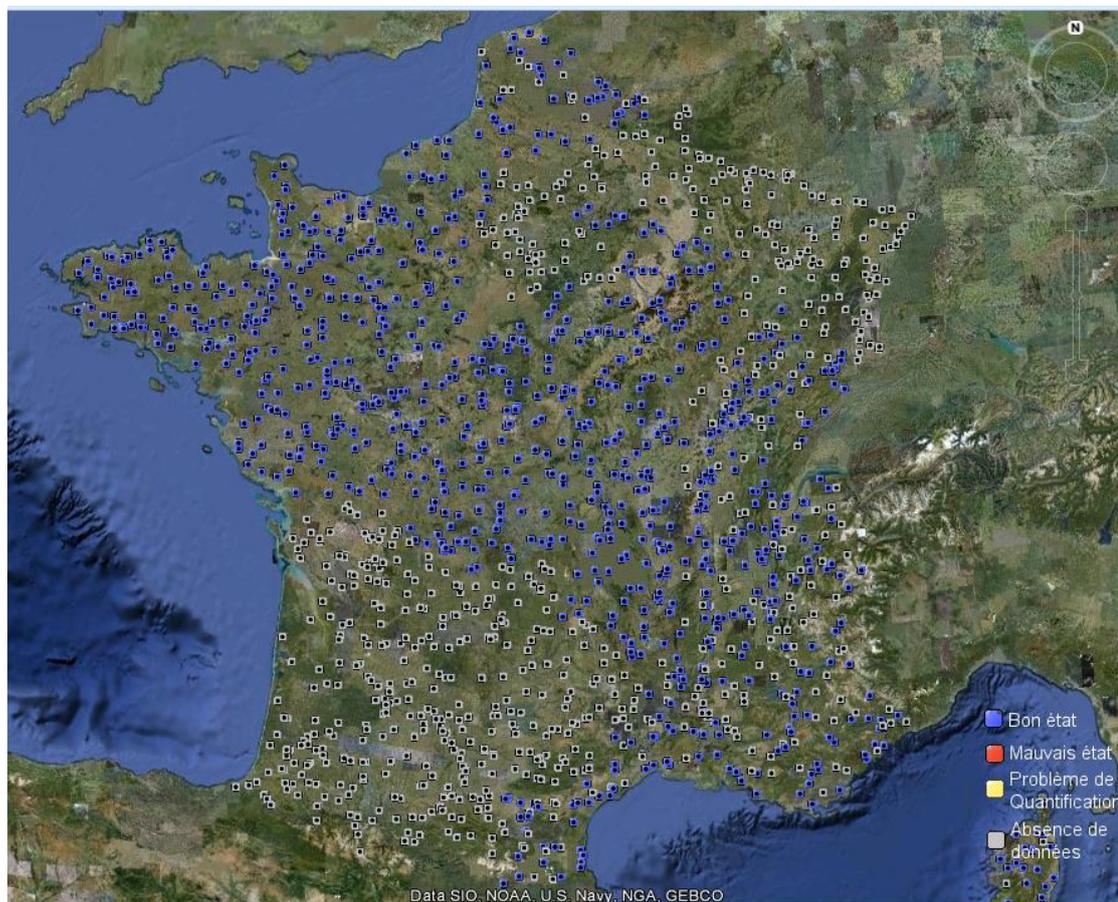


Figure 4. Evaluation de l'état des cours d'eau vis-à-vis des nonylphénols (issue du catalogue GEOCOUCOU, consultation en décembre 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

L'évaluation de l'état des eaux de surface continentales aux stations de mesures a été établie selon les normes générales de l'arrêté du 25 janvier 2010 c'est-à-dire pour les nonylphénols, l'état est bon si leur concentration est inférieure à la norme de qualité environnementale (c'est-à-dire inférieure à 0,3 µg/L pour les valeurs moyennes annuelles et 2 µg/L pour la concentration maximale admissible).

D'après cette carte, on constate que lorsque les concentrations en nonylphénols sont disponibles, l'état du cours d'eau est bon vis-à-vis de ce paramètre.

- Eaux marines et estuariennes

Xie *et al.* (2006) ont mesuré les concentrations en nonylphénols en Mer du Nord lors d'une campagne de mesure par bateau et ont comparé les valeurs mesurées avec celles de la littérature. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 12 ci-après.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 12. Concentrations en nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols dans les eaux marines et estuariennes.

| Site d'échantillonnage | Concentration en nonylphénols [ng/L] | Concentration en NP1EO ²¹ [ng/L] | Référence |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|
| Mer du Nord | 0,09-1,4 | 0,017-1,66 | Xie <i>et al.</i> , 2006 |
| Mer du Japon | 0,002-0,093 | - | Kannan <i>et al.</i> , 1998 |
| Mer du Nord (mai 1998) | 0,8-4,2 | 2,2-14 | Heemken <i>et al.</i> , 2001 |
| Mer du Nord (janvier 1999) | 0,3-63 | 0,7-29 | |
| Elbe (janvier 1989) | 367-852 | 323-967 | |
| Weise Elster | 78-221 | 30-115 | |
| Elbe (juillet 2000) | 13-53 | - | Stachel <i>et al.</i> , 2003 |
| Estuaire du Rhin (Pays-Bas) | 31-147 | 54-471 | Jonkers <i>et al.</i> , 2003 |
| Estuaire de l'Escaut (Pays-Bas) | 35-934 | 4,6-1029 | |
| Rivière Hudson (amont de la baie) | 61-94 | - | Van Ry <i>et al.</i> , 2000 |
| Rivière Hudson (dans la baie) | 12-49 | - | |
| Rivière Sumidagawa (Japon) | 80-1080 | 120-810 | Isobe <i>et al.</i> , 2001 |
| Rivière Tamagawa (Japon) | 50-170 | 40-160 | |

○ Effets de la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003

Suite à la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 qui restreignait de manière importante l'utilisation des nonylphénols dans un certain nombre de secteurs, il est intéressant de regarder si les niveaux en nonylphénols dans l'environnement ont diminué.

Cependant dans le cadre du suivi des nonylphénols au niveau de l'estuaire de la Seine, il a été mis en évidence que les restrictions d'usages entrées en vigueur en janvier 2005 n'ont pas eu d'effets visibles sur les rejets et la contamination de l'année 2005 par rapport aux années précédentes (Lachambre et Fisson, 2007).

²¹ NP1OE : 2-(nonylphenoxy)ethanol (cf. Tableau 1).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

En 2009, deux campagnes de mesures ont été menées pour étudier le profil longitudinal de la Seine et la présence des alkyphénols (Cladière *et al.*, 2010). Cette étude a mis en évidence que les concentrations médianes mesurées en éthoxylates de nonylphénol (NP1EO et NP2EO) dans les rejets de STEP étaient équivalentes à celles obtenues dans les eaux de surface (cf. Tableau 13). Or, dans la littérature, les concentrations en polluants des rejets de STEP sont généralement plus importantes que celles mesurées dans les eaux de surface (Yu *et al.*, 2009). Ainsi, ces résultats laissent à penser que ces faibles niveaux retrouvés dans les rejets de STEP sont expliqués par la diminution de la consommation des alkyphénols suite aux restrictions d'usage émises par la Directive Européenne 2003/53/CE. On notera, toutefois, que concernant le nonylphénol, les résultats sont moins concluants.

Tableau 13. Concentrations médianes en nonylphénols et éthoxylates de nonylphénol dans les eaux de surface (extraits de Cladière *et al.*, 2010).

| Lieux | NP (ng.L ⁻¹) dans les eaux de surface | NP1EO (ng.L ⁻¹) dans les eaux de surface | NP2EO (ng.L ⁻¹) dans les eaux de surface | Références |
|-------------------------|---|--|--|---------------------------------|
| Glatt River, Suisse | 65 | 18 | 9,4 | Jonkers <i>et al.</i> , 2009 |
| Masan Bay, Corée | 18,9 | 24,2 | 115,4 | Li <i>et al.</i> , 2008 |
| Seine aval, France | 168 | 82 | 59 | Cailleaud <i>et al.</i> , 2007 |
| Jamaica bay, Etats-Unis | 201 | 157 | 320 | Ferguson <i>et al.</i> , 2000 |
| Tibre, Italie | 240 | 360 | 270 | Patrolecco <i>et al.</i> , 2006 |
| Seine amont, France | 58-426 | 10-79 | 15-414 | Cladière <i>et al.</i> , 2010 |

o Sédiments

Dans leur article, Soares *et al.* (2008) présentent également une synthèse des différentes concentrations en nonylphénols mesurées dans différents types de sédiments. Une partie de ces données sont reprises dans le Tableau 14 ci-après :

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 14. Concentrations en nonylphénols mesurées dans les sédiments.

| Pays | Concentrations en nonylphénols | Remarques | Références |
|-----------|---------------------------------------|--|--|
| USA | rivière : < 3000 mg/kg | - | Naylor <i>et al.</i> , 1992 |
| Suisse | rivière : 3520 mg/kg | - | Ahel <i>et al.</i> , 1994a cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Canada | rivière : 0,17-72 mg/kg | Les échantillons de sédiments ont été prélevés sur 9 sites fortement industrialisés. | Bennie <i>et al.</i> , 1997 |
| USA | rivière : < 1240 mg/kg | La présence de nonylphénols est liée aux effluents de station d'épuration et aux déversoirs d'orage. | Hale <i>et al.</i> , 2000 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Japon | rivière : 0,5-13,0 µg/l | - | Isobe <i>et al.</i> , 2001 |
| USA | rivière : 0,01-60 mg/kg | Les concentrations les plus élevées en nonylphénols ont été observées dans une raffinerie de pétrole. | Kannan <i>et al.</i> , 2001 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Espagne | rivière : 0,022-0,645 mg/kg | - | Petrovic <i>et al.</i> , 2002 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| USA | rivière : 0,075-0,340 mg/kg | - | Rice <i>et al.</i> , 2003 |
| Canada | rivière : 0,0403-0,293 mg/kg | - | Sabik <i>et al.</i> , 2003 |
| Corée | rivière : 0,0254-0,932 mg/kg | - | Li <i>et al.</i> , 2004 |
| Canada | lac : < 37 mg/kg | Les concentrations les plus élevées en nonylphénols sont observées près des zones urbaines et industrialisées. | Bennett et Metcalfe, 1998 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Chine | lac : 3,5-32,4 mg/kg | - | Wu <i>et al.</i> , 2007 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Allemagne | Sédiments marins : 0,01-0,153 mg/kg | - | Bester <i>et al.</i> , 2001 |
| Allemagne | Sédiments marins : < 0,01-0,055 mg/kg | - | Bester <i>et al.</i> , 2001 |
| Espagne | Sédiments (port) : 0,008-1,05 mg/kg | - | Petrovic <i>et al.</i> , 2002 cités par Soares <i>et al.</i> , 2008 |
| Hollande | Sédiment estuariens 0,0004-1,08 mg/kg | - | Jonkers <i>et al.</i> , 2003 |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

4.2.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

La présence des nonylphénols dans les sols est moins bien documentée dans la littérature que leur présence dans le milieu aquatique. Néanmoins, leur présence est étroitement liée aux activités anthropiques telles que l'épandage de boues d'épuration, l'enfouissement de déchets et les déversements accidentels (Vikelsøe *et al.*, 2002). Des concentrations élevées en nonylphénols ont été identifiées dans les sols soumis à de nombreux épandages de boues de station d'épuration (concentration de l'ordre de 1,4 mg/kg) et au niveau de zones de ruissellement (34 µg /kg) tandis que des concentrations moins élevées ont été mesurées sur des sols non amendés ou des sols fertilisés avec du fumier ou limités en apport de boues d'épuration (de 0,01 à 0,98 µg/kg) (Vikelsøe *et al.*, 2002).

Le programme AGREDE conçu par l'INRA (Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels) avait pour objectif principal l'étude du transfert du nonylphénol vers la plante et l'animal, en se focalisant sur l'étude de sa biodisponibilité et de sa biotransformation dans les sols. Ces travaux ont été ensuite étendus à l'étude de l'impact du nonylphénol sur les champignons du sol. Cette étude a, ainsi, permis de mesurer des niveaux de contamination de l'ordre de 200 et 506 mg/kg de matière sèche en nonylphénol dans les boues de deux stations d'épuration, respectivement situées en Gironde et dans les Yvelines (Mougin et Cravedi, 2003).

Dans le cadre du projet AMPERES, les alkylphénols sont souvent quantifiés dans les boues traitées (fréquence supérieure à 70 % pour les 4-NP2EO et 4-NP1EO) et leurs concentrations sont comprises entre 1 et 10 mg/kg. La concentration en 4-NP1EC s'est révélée supérieure à 10 mg/kg (concentration la plus forte qui pourrait être reliée à son mode de formation dans les procédés d'épuration). Les teneurs élevées en alkylphénol montrent un phénomène d'adsorption non négligeable de ces substances hydrophobes sur les boues.

4.2.3 DANS L'ATMOSPHERE

Les premières concentrations en nonylphénols dans l'atmosphère ont été mesurées par Dachs *et al.* (1999). Ils ont rapporté des concentrations en nonylphénols comprises entre 2,2 et 70 ng/m³, concentrations mesurées sur la côte entre New York et du New Jersey (Estuaire de l'Hudson). Van Ry *et al.* (2000) ont également étudié les tendances saisonnières des nonylphénols dans l'atmosphère de l'estuaire de la rivière Hudson (échantillonnage entre juin et décembre 1998). Ils ont rapporté une gamme de concentrations similaires en nonylphénols : de inférieur à la limite de détection à 56,3 ng/m³ pour le site côtier et de 0,13 à 81 ng/m³ pour le site sub-urbain.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Xie *et al.*, (2006) ont également mesuré les niveaux de concentrations atmosphériques en nonylphénols en Mer du Nord (campagne de mesure par bateau). Les concentrations mesurées le long de la côte Allemande se sont révélées les plus importantes, de l'ordre de 0,10 à 0,11 ng/m³ (influence terrestre) tandis que les concentrations mesurées en pleine mer étaient inférieures à ces dernières d'un facteur 3 à 5 : concentrations comprises entre 0,03 et 0,04 ng/m³. A noter que dans cet article, l'étude et les calculs des flux d'échanges air-mer en nonylphénols ont montré que les dépôts atmosphériques étaient dominants en hiver. La re-volatilisation pourrait se produire pendant les saisons chaudes en raison de l'augmentation des valeurs de la constante de Henry (dépendante de la température).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5 PERSPECTIVES DE REDUCTION DES EMISSIONS

Afin de réduire les émissions de nonylphénols dans l'environnement, nous avons identifié des substituts ou des techniques alternatives en fonction des différents secteurs d'utilisation. Etant donné que les émissions majoritaires de ces substances se font vers les eaux, les alternatives sont plus particulièrement proposées pour ce milieu.

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS DANS LE MILIEU AQUATIQUE

5.1.1 LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Dans le cadre du projet AMPERES²², plusieurs substances chimiques appartenant à la famille des alkylphénols ont été recherchées (4-nonylphénol (4-NP), nonylphénol-monoéthoxylate (4-NP1EO), nonylphénol-diéthoxylate (4-NP2EO), acide nonylphénoloxycétique (4-NP1EC)).

Les alkylphénols font partie des substances dont les concentrations dans les eaux brutes sont les plus fortes (> 1 µg/L) avec selon les composés des concentrations comprises entre 2 et 9,7 µg/L (Coquery *et al.*, 2011).

Dans les eaux traitées secondaires, même si une réduction significative des concentrations par rapport aux eaux usées brutes est généralement observée, des concentrations moyennes supérieures à 1 µg/L ont été fréquemment mesurées. Les 4-NP, 4-NP1EO et le 4-NP2EO sont quantifiées en sortie de STEP secondaires dans 100 % des cas et à des concentrations moyennes inférieures au µg/L (de l'ordre de quelques centaines de ng/L), globalement plus faibles qu'en entrée. En effet, au cours du passage en station d'épuration, plusieurs substances organiques hydrophobes telles que les alkylphénols sont retenues sous forme particulaire et transférées dans les boues. Contrairement à ces composés, le 4-NP1EC est quantifié à des concentrations quasiment égales en entrée et sortie de STEP (moyenne de 2,3 µg/L). En effet, ce produit de dégradation est formé par dégradation aérobie des alkylphénols.

²² Analyse des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux de Surface

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Dans les eaux tertiaires, les fréquences de quantification et les niveaux de concentration diminuent fortement, en comparaison avec les sorties de traitements secondaires. Plus de la moitié des substances prioritaires de la DCE n'est plus détectée, néanmoins le 4-NP est toujours présent. De plus, le 4-NP1EC est détecté à des concentrations plus élevées : sa concentration a tendance à augmenter au fur et à mesure des traitements y compris pour les traitements tertiaires d'affinage. Seuls certains traitements avancés appliquent une élimination plus poussée et permettent de diminuer ces concentrations (inférieure à 0,5 µg/L).

Les résultats du programme AMPERES concernant les concentrations mesurées en nonylphénols dans les stations d'épuration à boues activées sont résumés dans le Tableau 15 ci-après.

Tableau 15. Concentrations en nonylphénols mesurées dans le cadre du programme AMPERES sur des stations d'épuration à boues activées (Coquery *et al.*, 2011 et Choubert *et al.*, 2011).

| | Concentrations | | |
|---------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| | Eaux usées (µg/L) | Eaux traitées (µg/L) | Boues tertiaires (mg/kg MS) |
| 4-NP | 15,7 | 1,3 | 9,9 |
| 4-NP1EO | 9,0 | 0,47 | 8,9 |
| 4-NP2EO | 2,9 | 0,95 | 6,5 |
| 4-NP1EC | 2,3 | 2,2 | 18 |

Toujours, dans le cadre de ce programme, les rendements des stations d'épuration pour les différents micropolluants ont été évalués. Les rendements concernant les nonylphénols pour les différents types de traitements (primaires, secondaires et tertiaires) sont présentés dans les Tableau 16 et Tableau 17 ci-après (Choubert *et al.*, 2011).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 16. Gamme de rendements pour les procédés de traitements primaires et secondaires (Choubert *et al.*, 2011).

| substance | traitements primaires | | Traitements secondaires - zone urbaines | | | | | | | | Traitements secondaires - zone urbaines | | | | | |
|---------------------|-----------------------|---------------------|---|---|-----------------------|---|-----------|--------------------------|---|----------------------------|---|--|-------------|--|--|--|
| | DP | DP physico-chimique | C seul | | | | C+ N | | | | Filtre planté écoulement vertical | Biodisque + filtre écoulement vertical | DP + lagune | Lit bactérien + filtre écoulement vertical | DP + lagune + filtre écoulement vertical | |
| | | | DP+ BA moyenne charge | DP physico-chimique + biofiltre 1 étage | BA aération prolongée | DP+ BA moyenne charge + Biofiltre 1 étage | DP + MBBR | Bioréacteurs à membranes | DP physico-chimique + biofiltres 2 étages | DP + BA aération prolongée | | | | | | |
| 4-NP (nonylphénols) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4-NP1EO | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4-NP2EO | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4-NP1EC | | | | | | | | | | | | | | | | |

Abréviations : C seul : traitement de la DCO seulement ; C+N : traitement de la DCO et de l'azote ; DP : Décanteur primaire ; BA : boues activées ; MBBR : procédé à culture fixée sur support mobile.

| | |
|--|------------------------------------|
| | Rendement inférieur à 30 % |
| | Rendement compris entre 30 et 70 % |
| | Rendement supérieur à 70 % |
| | Valeur non calculable |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 17. Gamme de rendements pour les procédés de traitements tertiaires (Choubert *et al.*, 2011).

| Substance | Filières tertiaires d'affinage | | | Filières tertiaires avancées | | |
|---------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|
| | décantation rapide | filtration sur sable | Lagunage de finition | Osmose inverse | Ozonation | Filtration sur charbon actif |
| 4-NP (nonylphénols) | Red | Yellow | Red | Yellow | Yellow | Red |
| 4-NP1EO | Red | Yellow | Red | Red | Green | Red |
| 4-NP2EO | Red | Yellow | Yellow | Green | Red | Grey |
| 4-NP1EC | Red | Red | Red | Green | Green | Green |
| | Rendement inférieur à 30 % | | | | | |
| | Rendement compris entre 30 et 70 % | | | | | |
| | Rendement supérieur à 70 % | | | | | |
| | Valeur non calculable | | | | | |

Une synthèse bibliographique réalisée par l'agence danoise de l'environnement en 2002 (Danish EPA, 2002) fournit les éléments suivants pour le traitement des eaux usées domestiques :

- Le rendement d'élimination des composés des nonylphénols sur des stations d'épuration, pour des valeurs en entrée de l'ordre du mg/L, se situe entre 20 et 80 %, en fonction du type de traitement. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les filières les plus complètes et semblent dépendre également, mais dans une moindre mesure, de la température ;
- Des rendements supérieurs à 90 % peuvent être obtenus mais ils rendent nécessaire le recours à des techniques comme la filtration sur charbon actif en poudre, les membranes, etc ;
- L'élimination des nonylphénols des eaux usées se traduit par son transfert dans les boues (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Une étude (citée par Danish EPA, 2002) indique que la digestion aérobie des boues est un moyen d'abattre leur teneur en nonylphénols.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Concernant le traitement des rejets industriels, une étude revendique des taux d'élimination de 95 % d'effluents de lavage de laine, par un traitement physico-chimique avec un floculant spécialisé (Jones et Westmoreland, 1999).

Les différentes techniques de traitement aval des effluents contenant des nonylphénols ont été comparées dans le cadre du projet SOCOPSE (Feenstra, 2009).

Les techniques évaluées sont :

- l'adsorption sur charbon actif ;
- les process d'oxydation avancées (AOP) ou d'oxydation chimique ;
- la nanofiltration ou osmose inverse ;
- l'adsorption sur lit mobile continu ;
- l'oxydation électrochimique ;
- l'électrocoagulation.

Un tableau comparatif ainsi que des « notes / scores » ont été réalisés dans cette étude. Un résumé est présenté dans le Tableau 18 ci-après.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 18. Comparaison des techniques de traitements avals disponibles (Feenstra, 2009).

| Technique | Adsorption sur charbon actif | Oxydation chimique | Nanofiltration / osmose inverse | Oxydation électrochimique | Electrocoagulation | Adsorption sur lit mobile continu |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| Faisabilité technique | score : ++ | score ++ | score ++ | score ++ | score ++ | score ++ |
| type de polluant (source/diffus) | source | source | source | source | source | source |
| Gamme de concentration | grande | grande | grande | grande | grande | grande |
| limites et restrictions | faibles | faibles | faibles | faibles | faibles | faibles |
| Complexité de mise en œuvre | moyenne | moyenne | - | - | - | - |
| performances | score : + | score : + | score : - | score : 0 | score : + | score : + |
| efficacité de réduction | 90% | 90% | 20-50 % | 50- 90 % | 90% | 90% |
| Autres polluants traités | nombreux | nombreux | nombreux | nombreux | nombreux | nombreux |
| Consommation énergétique | moyenne | significative | faible | moyenne | moyenne | moyenne |
| Effets croisés | non | non | non | non | non | non |
| production de déchets | oui | non | saumure | non | oui | oui |
| coût | score : -- | score : - | score : -- | score : 0 | score : 0 | score : - |
| coûts d'investissement | haut | moyen | haut | moyen | moyen | moyen-haut ? |
| coûts opérationnels | haut | haut | haut | moyen | moyen | moyen-haut ? |
| Etat de l'art | score : + | score : + | score : + | score : - | score : - | score : + |
| Statut de la technique | Meilleure technique disponible | Meilleure technique disponible | Meilleure technique disponible | émergente | émergente | émergente |
| Nombre d'applications | ? | ? | ? | aucune | aucune | aucune |
| Remarques | - | peut-être utilisé avec ou sans UV | - | seulement testé à l'échelle du laboratoire | seulement testé à l'échelle du laboratoire | seulement testé à l'échelle du laboratoire |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Une étude financée par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse (AERMC) en 2010 avait pour objectif principal l'établissement d'un référentiel des coûts unitaires des actions à mener pour la réduction des rejets de substances toxiques (dans le contexte de la directive cadre eau). Ainsi, il a été établi une synthèse des traitements et des coûts associés applicables par secteurs d'activité ainsi qu'une synthèse des traitements par substances. Les nonylphénols appartiennent à la liste des substances étudiées dans le cadre de cette étude. Les traitements et leurs couts d'investissement associés sont présentés dans le Tableau 19 ci-après.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 19. Techniques de traitements et coûts associés (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2010).

| Traitement | Investissement | Commentaires |
|--|---|---|
| Physico-chimie (coagulation, floculation, décantation et aéroflottation) | Investissement en cas d'achats- hors bâtiment < 1 m ³ /h : traitement discontinu - 150 - 300 keuros 10 à 20 m ³ /h : 400 - 700 keuros 20 à 40 m ³ /h : 700 - 1 000 keuros 40 à 60 m ³ /h : 1 000 - 1 500 keuros | Traitement pré-requis : 2* Traitement : 0* |
| Charbon actif | Investissement en cas d'achats + 2 euros/kg de charbon actif : 1 à 10 m ³ /h : 10 - 20 keuros 10 à 20 m ³ /h : 20 - 40 keuros 20 à 60 m ³ /h : 40 - 60 keuros Electricité instrumentation : 5 - 10 keuros | Traitement pré-requis : 1* Traitement : 3* |
| Technique Membranaire (microfiltration, nanofiltration, ultrafiltration, osmose inverse) | <u>Microfiltration</u> < 10 m ³ /j : 25 keuros 10 - 30 m ³ /j : 40 - 60 keuros 30 - 50 m ³ /j : 60 -80 keuros 50 - 100 m ³ /j : 80 - 110 keuros <u>Ultrafiltration</u> < 10 m ³ /j : 30 keuros 10 - 30 m ³ /j : 50 - 70 keuros 30 - 50 m ³ /j : 70 -100 keuros 50 - 100 m ³ /j : 100 - 130 keuros <u>Nanofiltration ou Osmose inverse</u> < 10 m ³ /j : 60 - 90 10-30 m ³ /j : 90 - 130 30-50 m ³ /j : 130 - 180 50-100 m ³ /j : 180 - 250 100-200 m ³ /j : 250 - 350 200-300 m ³ /j : 350 - 450 300-400 m ³ /j : 450 - 650 | Traitement pré-requis : 1* Traitement : 2* |
| Ozonation | Estimation difficile qui dépend du débit et de l'ozone à produire (2 à 3 g d'Ozone par g de DCO). 50 à 150 euros HT par g d'ozone/heure | Traitement pré-requis : 0* Traitement : 3* |

Traitement pré-requis : Traitement permettant l'abattement de la majeure partie de la pollution sans toutefois atteindre les objectifs de traitement.

Traitement : traitement de finition spécifique aux substances étudiées et permettant d'atteindre les objectifs de traitements.

*La performance attendue de chaque traitement a été évaluée sur une échelle de 0 à 3.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5.1.2 LES PROCÉDES ALTERNATIFS

La question des procédés de remplacement ne se pose pas véritablement dans le cas des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols, dans la mesure où il s'agit de composants d'additifs divers, qui risquent d'être rejetés dans l'environnement surtout lors de l'utilisation ultérieure des produits dans la composition desquels ils entrent.

Néanmoins, dans le cas de la production de polymères par procédés en émulsion, certains d'entre eux peuvent être produits par d'autres procédés, qui pourraient être préférables du point de vue des émissions de nonylphénols : par exemple, le PVC peut être produit en émulsion ou par polymérisation en masse ou encore par polymérisation en suspension (Commission Européenne, 2007b). Il demeure que des polymères produits par deux procédés différents peuvent ne pas avoir exactement les mêmes propriétés et donc différer par leurs applications et leur prix.

5.1.3 LES SUBSTITUTIONS

Les nonylphénols servant très majoritairement à fabriquer des éthoxylates de nonylphénols, la question de la substitution est surtout pertinente pour ces derniers. Dans la grande majorité des cas, les éthoxylates de nonylphénols peuvent être substitués par des alcools gras éthoxylés. Il s'agit de produits qui, ne possédant plus de fonction phénol, n'auraient pas de caractère de toxicité ou d'écotoxicité, ne seraient pas des perturbateurs endocriniens et ne présenteraient pas d'autre inconvénient majeur.

Feenstra (2009) présente les différentes solutions potentielles de substitution des nonylphénols suivant leurs usages (cf. Tableau 20).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Tableau 20. Alternatives aux nonylphénols (Feenstra, 2009).

| Etape du cycle de vie | Secteur industriel | Alternative | |
|--|--|---|--|
| Production de NP | Producteurs de NP | N/A | |
| Production des dérivés des NP | NPE | - | |
| | résines phénoliques/ formophénoliques | autres alkylphénols | |
| | TNPP | - | |
| | oximes phénoliques | - | |
| | résines époxydes | - | |
| Formulation de produits à base de NPE | formulation (excepté les peintures) | N/A | |
| | peintures | alcools éthoxylés | |
| Utilisation de produits à base de NPE | détergents industriels, institutionnels et domestiques | alcools éthoxylés ^a | |
| | Polymérisation en émulsion | OPE | |
| | textiles | alcools éthoxylés ^a | |
| | industrie chimique des nonylphénols | | |
| | Cuir | alcools éthoxylés ^b | |
| | Agriculture (pesticides) | alcools éthoxylés | |
| | Agriculture (soin vétérinaire) | alcools éthoxylés | |
| | peintures | N/A | |
| | industrie du métal (extraction) | Non identifiée mais possible | |
| | Autres marchés | | |
| | Ingénierie civile et mécanique | alcools éthoxylés (ainsi que : alkylbenzene sulfonate et sels de résines Vinsol®) | |
| | Ingénierie électronique et électrique | alcools éthoxylés ^a | |
| | Raffineries | - | |
| | Photographie | - | |
| Autre | alcools éthoxylés ^c | | |

N/A : Pas applicable

- : pas d'indication de substitut

a : Cela n'est pas possible dans tous les usages industriels

b : incluant les mélanges

c : applicable aux produits cosmétiques, d'hygiène et produits de beauté

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Un distributeur de nonylphénol interrogé a dit essayer d'introduire sur le marché une alternative au nonylphénol issue d'une résine naturelle mais qui pourrait toutefois présenter d'autres risques que le nonylphénol (pollution marine et risques pour l'environnement). Néanmoins, cet interlocuteur a précisé que d'un point de vue marketing, il est vraisemblable qu'une alternative/substituant d'un produit chimique sévèrement contrôlé sera plus cher, quelque que soit son prix de revient (Distributeur de nonylphénol, 2011).

Enfin, un professionnel du Caoutchouc qui utilise les TNPP comme anti-oxydant nous a communiqué, en 2011, être à la recherche d'une alternative à ces substances en raison des émissions de nonylphénols que cet usage engendre. Des essais industriels sont actuellement en cours et cela depuis plusieurs années et le coût se chiffrait en centaines de milliers d'euros.

- Alternatives aux nonylphénols en tant qu'intermédiaire

Pour la substitution des nonylphénols (utilisés comme intermédiaires dans la formation de produits autres que les NPE) peu d'alternatives ont été identifiées par RPA, 1999, y compris pour les résines phénol/formaldéhyde (PFR), les oximes phénoliques, les résines époxydes.... Beaucoup de ces produits, en général, doivent leurs propriétés à l'utilisation de résines à base de nonylphénols dans leur formulation et leurs caractéristiques peuvent être plus difficiles à reproduire en utilisant des alternatives (Feenstra, 2009).

Les seules alternatives qui ont été suggérées sont d'autres alkylphénols, en particulier les octylphénols. Néanmoins, ces derniers ont des effets environnementaux comparables à ceux des nonylphénols. Des efforts de recherche d'alternatives sont donc nécessaires dans ce domaine (Feenstra, 2009).

- Alternatives aux éthoxylates de nonylphénols

- Alcools éthoxylés

Selon l'industrie, les substituts possibles dans le secteur des détergents industriels, institutionnels et domestiques sont essentiellement les alcools éthoxylés (OSPAR, 2009). En termes de risques environnementaux, les alcools éthoxylés semblent présenter un net avantage sur les NPE, principalement en raison de leur biodégradabilité (dégradation totale des alcools éthoxylés en dioxyde de carbone et eau dans un temps relativement court). Les substituts dans les détergents et nettoyants seraient des mélanges d'agents de surface anioniques et non ioniques, tels que les alcools éthoxylés, les acides gras et dérivés, amines grasses ou des hydrocarbures insaturés (Feenstra, 2009).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Ces substituts sont les surfactants non ioniques préférés pour les détergents de lessive domestique en raison notamment de leur rapide biodégradation. Ces derniers sont moins sensibles à la dureté de l'eau comparativement à d'autres produits et ils sont performants à des températures fraîches de lavage (Environnement Canada, 2009).

Néanmoins, la toxicité des alcools éthoxylés peut varier considérablement en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, la ramification des chaînes et le degré d'éthoxylation (Feenstra, 2009). Le degré de toxicité augmente avec la longueur de la chaîne alkyl et avec la diminution de la longueur de la chaîne éthoxylée. De plus, les alcools éthoxylés linéaires sont plus toxiques que ceux ramifiés (Environnement Canada, 2009).

Ainsi, même si ces produits se dégradent rapidement dans l'eau dans des conditions naturelles, les organismes aquatiques peuvent être exposés aux alcools éthoxylés de manière chronique en raison des rejets permanents dans les effluents des eaux usées municipales (Environnement Canada, 2009 cité par Gauthier, 2010).

A noter que depuis 2009, les alcools éthoxylés font l'objet de recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement et notamment pour la qualité des eaux visant la protection de la faune et de la flore d'eau douce contre les effets nocifs produits par les alcools éthoxylés (Environnement Canada, 2009).

Les prix des éthoxylates de nonylphénols et des alcools éthoxylés fluctuent avec celui de l'éthylène. A priori, les alcools éthoxylés coûtent généralement plus cher que les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols. Toutefois, il est possible que certains surfactants, ou mélanges de surfactants, qui sont plus chers par kilogramme, soient plus efficaces que les NPE pour certaines applications et requièrent de moins grandes concentrations (Environnement Canada, 2009).

- Tensio-actifs à base de glucose

Une autre alternative pour les NPE est l'utilisation de glucides (hydrates de carbone) tels que les alkylpolyglucosides²³ ou les glucamides²⁴. Ce sont des agents moussants modérés et d'excellents émulsifiants. Ils conviennent bien pour laver les textiles, particulièrement

²³ Ce sont des tensioactifs (agents moussants ou émulsifiants) dont la partie lipophile est dérivée d'alcools gras (alcools à longue chaîne carbonée obtenus par réduction d'esters méthyliques d'acides gras d'huile de palme) et la partie hydrophile du glucose provenant de l'hydrolyse de l'amidon de maïs ou de blé. (<http://webpeda.ac-montpellier.fr/spc/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html#TROIS>)

²⁴ Les glucamides sont fabriqués à partir de glucose, méthylamine et esters méthylique d'acide gras (IAR. (2009). "Fiche Priv n°3 - Agro-tensioactifs." Industries & Agro-Ressources Retrieved septembre, 2011, from <http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche3agrotensioactifs.pdf>).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

lorsqu'ils sont combinés à d'autres surfactants non ioniques et à des surfactants anioniques, avec lesquels ils peuvent avoir des effets synergiques (Campbell, 2002).

- Autres tensio-actifs

Certains tensio-actifs peuvent se substituer pour des applications spécifiques, par exemple, des agents tensioactifs de silicone sont utilisés dans la production de mousse de polyuréthane (Environnement Canada, 2009) tandis que des composés à base de naphthalène sont utilisés dans les solutions de développement photographique. Dans d'autres cas, les NPE peuvent être remplacés par un mélange de tensioactifs non ioniques ou un mélange qui comprend des tensioactifs anioniques ou amphotères. Beaucoup de ces alternatives sont moins persistantes dans l'environnement et se décomposent en produits chimiques moins toxiques que les nonylphénols et peuvent ainsi être considérées comme des substituts plus sûrs que les NPE (US EPA, 2010).

Les situations spécifiques à certains secteurs d'activités sont évoquées dans les paragraphes suivants.

5.1.3.1 TANNERIE

Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF) pour la tannerie (Commission Européenne, 2003a) indique que les produits de substitution existent (alcools éthoxylés, polyéthoxylates aliphatiques, alkyl polyglycosides) mais que leur efficacité ne serait pas aussi bonne, ou bien certains poseraient également des problèmes environnementaux (ammonium quaternaire benzènesulphonacides par exemple).

Toutefois, dans le document BREF sur l'industrie du tannage en cours de révision²⁵, il est précisé que l'usage des nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols est très fortement restreint par la directive 2003/53/CE. Le dégraissage des peaux de mouton est maintenant principalement réalisé en utilisant des alcools éthoxylés. Des polyéthoxylates aliphatiques sont actuellement employés comme substituts aux NPE. Ces alternatives ne produisent pas de phénols par décomposition et ne sont pas détectables dans les eaux usées des tanneries dans lesquelles ils sont utilisés. L'efficacité des alcools éthoxylés linéaires à 10 carbones comme agent dégraissant est comparable à celle des NPEs. Dans cette étape, une nanophase à très faible énergie de surface se forme qui est convertie en une macro-émulsion.

²⁵ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/TAN_D2.pdf

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Un procédé de récupération de l'agent tensio-actif et de la graisse par distillation d'un mélange heptane- éthanol a été testé à l'échelle pilote. Le meilleur taux de récupération est de 75 %.

Les produits alternatifs sont actuellement disponibles dans le commerce. L'étape de prétraitement pour enlever la fraction organique avant le traitement biologique des eaux usées n'est plus nécessaire. Les coûts des alcools éthoxylés linéaires sont comparables à ceux des alkylphénols. Des coûts plus élevés sont possibles si la substitution requiert des concentrations plus importantes en tensio-actifs pour atteindre le même effet.

Un professionnel du cuir a confirmé que, dans son entreprise, les nonylphénols employés dans le dégraissage des cuirs, étaient remplacés depuis longtemps par des alcools gras éthoxylés (Communication personnelle - Tannerie, 2011).

Une autre entreprise française importante de ce secteur, adossée à un grand groupe international de chimie de base, indiquait en 2004 que les changements de formulation sont en cours et que les produits de remplacement étaient des oxoalcools.

5.1.3.2 TEXTILE

L'étude RPA (2000) estime que des produits de substitution (alcools gras éthoxylés) existent et sont applicables moyennant une adaptation des procédés. Le document BREF sur l'industrie textile (Commission Européenne, 2003b) indique que des produits de substitution sont disponibles (alcools éthoxylés). Leurs performances sont comparables, éventuellement légèrement moindres ce qui implique un léger surdosage des produits alternatifs par rapport à ceux contenant des éthoxylates de nonylphénols. En termes économiques, le document BREF estime un surcoût d'environ 20 % pour les alcools et un surcoût comparable pour le produit final utilisé par l'industriel.

Selon l'IFTH (Institut Français de l'habillement et du textile), en Europe, les produits de substitution d'éthoxylates de nonylphénols et d'éthoxylates d'alkylphénols existent et sont couramment employés. Il s'agit essentiellement d'alcools gras éthoxylés dont les performances sont comparables à celles des éthoxylates d'alkylphénol (APEO). Toujours selon l'IFHT, il est tout à fait possible et même aisé pour un producteur de la filière textile de procéder à un remplacement adéquat de ses agents mouillants, détergents et émulsifiants dans le but d'en faire disparaître les NPEO et APEO. Néanmoins, cette problématique est moins aisée pour les distributeurs qui ne maîtrisent pas la globalité de la chaîne de fabrication et sont soumis au bon vouloir de leurs fournisseurs, notamment non européens (IFTH, 2011b).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

On notera que pour le secteur de la laine, malgré l'existence d'alternatives, les nonylphénols restent les tensio-actifs les plus efficaces et sont encore utilisés par certains acteurs européens de ce secteur (Italie, région de Prato). Ces derniers, pour employer ces substances et garantir le « zéro rejet », ont mis en place un traitement des rejets en circuit fermé. La spécificité de la laine de mouton est sa forte teneur en graisse (environ 40 %) qui nécessite, encore actuellement, l'utilisation d'un tensio-actif à base d'alkylphénols. Pour les autres secteurs du textile européens, la substitution des nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols ne semble pas avoir engendré d'importants surcoûts. Toutefois, les nonylphénols et éthoxylates restent bon marché et efficaces expliquant ainsi leur emploi hors union européenne (IFTH, 2011a).

5.1.3.3 PEINTURES

Une étude danoise a exploré les possibilités de substituer les éthoxylates de nonylphénols dans les peintures (Danish EPA, 2007). Cette étude a identifié un certain nombre de substituts possibles pour les éthoxylates de nonylphénols dans les peintures : le poly(styrene-co-maleic anhydride), des alcools éthoxylés secondaires (C12-C14) et l'alcool acétylénique éthoxylé. Tous les éthoxylates d'alkylphénol (APEO) étudiés pourraient en principe être remplacés par d'autres substances, mais dans certains cas, ce serait un processus relativement long. Ainsi, il est techniquement possible, d'après cette étude, de remplacer les éthoxylates de nonylphénols dans les peintures. Néanmoins, il n'est pas évident de savoir si ces possibilités sont actuellement suffisamment bien développées pour tous les usages et si elles peuvent être qualifiées de « meilleures techniques disponibles ».

Un professionnel du secteur des peintures a remplacé les alkylphénols dans ses peintures à l'eau par, entre autres, des alcools éthoxylés. Cet industriel a indiqué que cette substitution avait entraîné un surcoût d'environ 15 à 20 % au niveau des matières premières représentant environ 0,5 à 3 % du coût de revient du produit final (Communication personnelle - peinture, 2011).

Selon l'industrie de la peinture en Suède, les éthoxylates d'alcools gras, mais aussi les huiles de lin estérifiées et différents types de tensio-actifs non ioniques, esters de phosphate, et polycarboxylates de potassium sont utilisés comme alternatives aux éthoxylates d'alkylphénol pour les peintures à l'eau (OSPAR, 2009).

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5.1.3.3.1 LES LATEX

Pour les substituts possibles et l'état de leur adoption dans les latex servant de base aux peintures à l'eau, il n'a pas été possible d'obtenir des informations très précises. La fédération des industries des peintures estime que les éthoxylates de nonylphénols sont encore utilisés par 20 à 30 % de la profession mais les produits de remplacement ne sont pas cités. Le rapport RPA indique comme substituts possibles les éthoxylates d'octylphénols, qui sont également une substance prioritaire de la DCE.

5.1.3.3.2 LES POLYMERES EN EMULSION

Concernant l'utilisation des NPE dans les polymères en émulsion utilisés comme liant des peintures à l'eau (usage domestique et industriel), une grande partie de la substitution et de la reformulation a déjà été réalisée au Danemark et en Suède. Toutes les peintures nouvellement développées ne contiennent pas d'APE. Cependant, des difficultés subsistent pour remplacer les éthoxylates d'alkylphénol ou les NPE dans les peintures destinées aux secteurs du métal et du bois (OSPAR, 2009).

Un formulateur de polymères en émulsion utilisés non pas comme liants de base mais comme épaississants indique qu'il n'utilise plus les éthoxylates de nonylphénols, remplacés par les alcools gras éthoxylés (2011).

5.1.3.4 NETTOYAGE INDUSTRIEL

Les substituts sont, comme dans la plupart des cas, les alcools gras éthoxylés. Cependant, un acteur indique avoir utilisé les « sucrolipides » (corps gras d'origine végétale).

5.1.3.5 INDUSTRIE PAPETIERE

Le document BREF sur l'industrie papetière (Commission Européenne, 2001) indique qu'il convient d'éviter l'utilisation des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols. Depuis la rédaction de ce document, l'usage de ces substances a été interdit par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 (cela est précisé dans le BREF de l'industrie papetière en cours de révision²⁶). Ce document est en cours de révision²⁷ et dans sa version provisoire, il est bien inscrit que les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols ont été utilisés dans ce secteur industriel en tant qu'agent dispersant et tensioactifs mais qu'actuellement ils sont interdits.

²⁶ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/PP_D1_0410.pdf, consulté en septembre 2011

²⁷ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/PP_D1_0410.pdf, consulté en septembre 2011

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5.1.3.6 TRAITEMENT DE SURFACE DES METAUX

L'éthoxylate de nonylphénol est cité comme étant utilisé dans l'industrie de traitement de surface des métaux. Les agents de surface sont largement utilisés dans de nombreux traitements comme le dégraissage, l'humidification des surfaces et pour permettre le déroulement d'autres traitements tels que la gravure par attaque chimique (Commission Européenne, 2006). La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit leur usage dans ce secteur, excepté dans des systèmes contrôlés, lorsque le liquide de lavage est recyclé ou incinéré. Aucun substitut du NPE n'a été signalé dans le document BREF - Traitement de surface des métaux et des matières plastiques datant de 2006.

5.1.4 GENERALITES SUR LES COÛTS DE REMPLACEMENT

Les coûts associés au remplacement des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols sont principalement :

- des coûts de reformulation des produits ;
- des surcoûts de production des substances venant en remplacement, qui peuvent être en partie ou totalement supportés par les acheteurs des produits comportant ces substituts ;
- des coûts d'adaptation des procédés.

En règle générale, les sources consultées et les personnes contactées considèrent que le surcoût associé au remplacement des éthoxylates de nonylphénols par des alcools gras éthoxylés est modeste et supportable. En effet, les nonylphénols ne sont en général que l'un des nombreux constituants des produits utilisés par une industrie. Le surcoût des alcools gras par rapports aux éthoxylates de nonylphénols étant considéré en général comme de l'ordre de 20 à 30 % au plus, l'impact sur le prix des produits commerciaux dans lesquels ils sont incorporés est modeste (moins de 1 pourcent ?) et l'impact sur le poste « produits chimiques » des entreprises l'est encore plus.

La question de l'impact économique serait d'ailleurs, de l'avis de certaines professions contactées, plus à analyser globalement pour l'ensemble des réglementations sur les produits chimiques. Ce serait, selon eux, l'accumulation de diverses obligations de substitution (CFC, plusieurs substances dangereuses, etc.) qui finirait par avoir un impact.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

5.2 REDUCTION DES EMISSIONS DIFFUSES

Selon le rapport de Feenstra (2009), les actions de réduction des sources diffuses de nonylphénols vont concerner :

- l'épandage de boues d'épuration ;
- les lixiviats de décharge ;
- les eaux souterraines ;
- les eaux de ruissellements (déversoirs d'orage).

Les propositions concernant les boues d'épuration sont d'utiliser ces dernières comme combustible secondaire pour la production d'électricité. Le séchage biologique est également une option de prétraitement possible.

Il est également préconisé pour les lixiviats de décharge dont la concentration en nonylphénol est supérieure à la NQE (0,3 mg/L) d'appliquer un traitement aval. Il en va de même pour les eaux souterraines susceptibles d'alimenter les stations d'eau potable.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

6 CONCLUSION

Les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols sont des composés organiques anthropiques.

Les nonylphénols sont principalement utilisés dans la fabrication des éthoxylates de nonylphénols mais peuvent également intervenir dans la fabrication de certaines matières plastiques et oximes phénoliques. Les éthoxylates de nonylphénols sont utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés tensioactives permettant une meilleure dispersion des liquides. Ils sont notamment employés dans l'industrie textile comme agents de mouillage, dispersants, émulsifiants ou détergents. D'autres industries telles que la peinture, le papier ou les cosmétiques les utilisent également.

A la suite de leur inscription comme substance dangereuse prioritaire, les nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols ont fait l'objet d'une interdiction/restriction d'emploi et de mise sur le marché pour un grand nombre de secteurs (directive 2003/53/CE du 18 juin 2003) tels que celui du nettoyage industriel et institutionnel, les produits de nettoyage domestique, le traitement du cuir et des textiles, la fabrication de papier...

Pour illustrer les conséquences en termes d'émissions de substances dans l'environnement de la Directive Européenne 2003/53/CE, on notera qu'une étude de Cladière et al., (2010) a mis en évidence une diminution des concentrations en éthoxylates de nonylphénols retrouvées dans les rejets de STEP et cela, par rapport aux concentrations mesurées avant l'application de la directive.

Afin de réduire les émissions de nonylphénols/éthoxylates de nonylphénols dans l'environnement, nous avons identifié des substituts ou des techniques alternatives en fonction des différents secteurs d'utilisation. A l'heure actuelle, les alcools éthoxylés (moins nocifs pour l'environnement) sont les produits les plus couramment utilisés pour remplacer les éthoxylates de nonylphénols contenus, entre autre, dans les produits de nettoyage. Le surcoût, rapporté par les industriels des alcools gras éthoxylés, par rapport aux éthoxylates de nonylphénols est de l'ordre de 20 à 30 % au plus. D'autres tensio-actifs (à base de glucose, silicone...) sont également disponibles en tant que substituant.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Des procédés alternatifs peuvent également être mis en place afin de s'affranchir ou de diminuer de manière significative les émissions de ces substances lors de la production de polymères en émulsion à savoir la polymérisation en masse ou en suspension. Enfin, s'il est impossible de substituer ces substances ou de mettre en place des procédés alternatifs, le traitement des effluents industriels ou domestiques peut être une solution (traitements tertiaires/aval...). En effet, les traitements comme l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation chimique ou l'électrocoagulation ont des efficacités d'abattement pouvant atteindre 90 % pour ces substances.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

7 LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ENTREPRISES, ORGANISMES ET EXPERTS INTERROGES

Liste des abréviations

| | |
|------------|---|
| ACTA | Institut des filières animales et végétales |
| ADEME | Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| BREF | Bat (best available techniques)- REFERENCE documents |
| CETIM | Centre Technique des Industries Mécaniques |
| CLP | Classification, Labeling, Packaging |
| Commission | Commission Oslo-Paris |
| OSPAR | |
| DBO5 | Demande Biologique en Oxygène |
| DCE | Directive Cadre Eau |
| ESIS | European chemical Substances Information System |
| EPER | European Pollutant Emission Register (E-PRTR) |
| IAR | Association Industries et Agro-ressources |
| ICPE | Installations Classées pour la Protection de l'Environnement |
| INRS | Institut National de Recherche et de Sécurité |
| IREP | Registre français des Emissions Polluantes |
| MTD | Meilleures Techniques Disponibles |
| NP | nonylphénols |
| NPE | éthoxylates de nonylphénols |
| NQE | Norme de Qualité Environnementale |
| | Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances |
| REACH | 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 |
| RPA | Risk and Policy Analysts |
| RSDE | Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux |
| | Système Général Harmonisé |
| SGH | 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. |
| SOCOPSE | Source Control of Priority Substances in Europe |
| STEP | STation d'EPuration |
| TNPP | trinonylphénol phosphite |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

Liste des entreprises, organismes et experts interrogés

| | |
|---|---|
| Albemarle (2011) | Helm France (2011) |
| AFISE -industries des savons et de la détergence (2011) | Henkel Surface Technologies (2004) |
| AISE - Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'entretien (2011) | Huntsman France |
| AJV international (2011) | ICI (2004) |
| Akzo Nobel (2004) | IFTH - Institut Français du textile et de l'habillement |
| Arnaud (2004) | KJ Quinn (2004) |
| ASPA (2004) | Lanxess emulsion rubber (2011) |
| Bascom (2004) | Les Fondateurs de France (2011) |
| BASF | MDRGF- Mouvement pour le droit et le respect des générations futures (2011) |
| Bostik | Novapex (2004) |
| Brabant chimie (2004) | Plastics Europe (2011) |
| Brenntag | Sasol France (2004) |
| Centre technique du cuir (2004) | Schenectady / SI Group France |
| Chabbert (2004) | Seppic (Groupe Air Liquide) |
| Clariant (2011) | Syprodeau (2004) |
| Coatex (2004) | TFL (2004) |
| Cognis France (2004) | Professionnel du Tannage (2011) |
| Copacel | UFIPA - association des acteurs de la filière papetière (2011) |
| CRITT Polymères (2011) | UIC - Union des Industries Chimiques (2011) |
| Cray Valley (2004) | UIMM - Union des Industries et Metiers de la Métallurgie (2011) |
| Dalta (2004) | UIPP - Union des industries de la protection des plantes (2011) |
| Dr W KolB (2011) | UPJ- Union des entreprises pour la protection des jardins et espaces publics (2011) |
| Dupont Solutions (2011) | Union des industries textiles |
| FEBEA - Fédération des entreprises de la beauté (2011) | UNIFA - Union des industries de la fertilisation (2011) |
| FEDEM - Fédération des Minerais, Minéraux Industriels et Métaux non Ferreux (2011) | UNIVAR |
| Fédération française de la tannerie - mégisserie (2004) | Uniqema (2004) |
| Fédération des Industries des Corps Gras (2011) | Veolia (2011) |
| Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs | |

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

8 BIBLIOGRAPHIE

- ACTA (2010). "Index Phytosanitaire".
- Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (2010). Etude sur les coûts de réduction des rejets des substances toxiques. MTO/CDL/FGO/10-0573.
- Ahel, M., W. Giger, et al. (1994a). "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment--II. Occurrence and transformation in rivers." Water Research **28**(5): 1143-1152.
- Ahel, M., C. Schaffner, et al. (1996). "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment--III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater." Water Research **30**(1): 37-46.
- Ahel, M., F. E. Scully, et al. (1994b). "Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters." Chemosphere **28**(7): 1361-1368.
- Azevedo, D. d. A., S. Lacorte, et al. (2001). "Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal." Journal of the Brazilian Chemical Society **12**: 532-537.
- BASF Coatings (2011). Informations concernant les nonylphénols et paraffines chlorées à moyenne chaîne. INERIS.
- Bennett, E. R. and C. D. Metcalfe (1998). "Distribution of alkylphenol compounds in great lakes sediments, United States and Canada." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(7): 1230-1235.
- Bennie, D. T., C. A. Sullivan, et al. (1997). "Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River." Science of The Total Environment **193**(3): 263-275.
- Bester, K., N. Theobald, et al. (2001). "Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea." Chemosphere **45**(6-7): 817-826.
- Bostik (2011). Communication personnelle - Usage des nonylphénols dans le secteur des adhésifs. INERIS.
- Cailleaud, K., J. Forget-Leray, et al. (2007). "Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calano^o d, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates." Chemosphere **70**(2): 281-287.
- Campbell, P. M. (2002). Alternatives to Nonylphenol Ethoxylates: Review of Toxicity, Biodegradation, & Technical-Economic Aspect. ToxEcology Environmental Consulting Ltd.
- Chang, B. V., F. Chiang, et al. (2005). "Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge." Chemosphere **59**(10): 1415-1420.
- Chang, B. V., C. H. Yu, et al. (2004). "Degradation of nonylphenol by anaerobic microorganisms from river sediment." Chemosphere **55**(4): 493-500.
- Choubert, J.-M., S. Martin-Ruel, et al. (2011). "Evaluer les rendements des stations d'épuration Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées." Techniques Sciences et Méthodes 1-2.
- Cladière, M., J. Gasperi, et al. (2010). Alkylphénols et bisphénol A dans le bassin de la Seine : Évolution des concentrations et des flux de Marnay à Poses. Programme PIREN-Seine: Alkylphénols et bisphénol A dans le bassin de la Seine.
- Commission Européenne. (2001). "BREF - Papeterie." from <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm>.
- Commission Européenne (2002). RAR- European Risk Assessment - 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol.
- Commission Européenne. (2003a). "BREF-Tannerie." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission Européenne. (2003b). "BREF-Textile." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- Commission Européenne. (2006). "BREF-Traitement de surface des métaux et matières plastiques." from http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission Européenne (2007a). BREF-Grands volumes de produits chimiques inorganiques ammoniac, acides et engrais: 314.
- Commission Européenne (2007b). BREF-Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers: 314.
- Commission Européenne (2007c). RAR- European Risk Assessment - Tris (nonylphenyl) phosphite - DRAFT.
- Commission Européenne. (2009). "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." Entreprises et Industrie, Produits chimiques.
- Communication personnelle - peinture (2011). Informations sur les usages des nonylphénols dans les peintures. INERIS.
- Communication personnelle - Tannerie. (2011). "Alternatives aux nonylphénols."
- Coquery, M., M. Pomies, et al. (2011). "Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux." Techniques Sciences et Méthodes 1-2.
- Dachs, J., D. A. Van Ry, et al. (1999). "Occurrence of Estrogenic Nonylphenols in the Urban and Coastal Atmosphere of the Lower Hudson River Estuary." Environmental Science & Technology 33(15): 2676-2679.
- Danish EPA (2002). Feminisation of fish - The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Environmental Project No. 729.
- Danish EPA (2007). Possible Control of EU Priority Substances in Danish Waters - Technical and economic consequences examined by three scenarios. Environmental Project No. 1182 2007.
- Davi, M. L. and F. Gnudi (1999). "Phenolic compounds in surface water." Water Research 33(14): 3213-3219.
- Distributeur de nonylphénol (2011). Communication personnelle sur le nonylphénol. INERIS.
- Dupont Solutions (France) (2011). Informations concernant les usages des nonylphénols et cyanures - Communication personnelle. INERIS.
- Environnement Canada (2002). Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine -Le nonylphénol et ses dérivés ethoxylés.
- Environnement Canada (2009). Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999), Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement. Eau : Éthoxylates d'alcool. Bureau national des recommandations et des normes.
- Environnement Canada and Santé Canada (2001). Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation - Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés.
- Erickson, B. E. (2003). "Endocrine disrupter found in aircraft de-icer." Environmental Science & Technology 37(19): 345A-456A.
- FEBEA (2011). Informations relatives à l'utilisation des nonylphénols. INERIS.
- Feenstra, L. (2009). An Inventory and Assessment of Options for Reducing Emissions : Nonylphenols. Work package 3 - D3.1 SOCPSE-Project.
- Ferguson, P. L., C. R. Iden, et al. (2000). "Analysis of Alkylphenol Ethoxylate Metabolites in the Aquatic Environment Using Liquid Chromatography -Electrospray Mass Spectrometry." Analytical Chemistry 72(18): 4322-4330.
- FNCG (2011). Informations concernant les nonylphénols et cyanures. INERIS.
- Fries, E. and W. Puttmann (2003). "Occurrence and behaviour of 4-nonylphenol in river water of Germany." Journal of Environmental Monitoring 5(4): 598-603.
- Gauthier, K. (2010). Evaluation de l'efficacité des mesures du gouvernement fédéral visant à réduire le nonylphénol et ses dérivés ethoxylés. Université de Sherbrooke.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- Greenpeace. (2011a). "Dirty Laundry 2: Hung Out to Dry - Unravelling the toxic trail from pipes to products." Retrieved septembre, 2011, from <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/toxics/Water%202011/dirty-laundry-report-2.pdf>.
- Greenpeace. (2011b). "Dirty Laundry - Unravelling the corporate connections to toxic water pollution in China." Retrieved septembre, 2011, from <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/toxics/Water%202011/dirty-laundry-report.pdf>.
- Hale, R. C., C. L. Smith, et al. (2000). "Nonylphenols in sediments and effluents associated with diverse wastewater outfalls." *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**(4): 946-952.
- Heemken, O. P., H. Reincke, et al. (2001). "The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea." *Chemosphere* **45**(3): 245-259.
- Hesselsoe, M., D. Jensen, et al. (2001). "Degradation of 4-Nonylphenol in Homogeneous and Nonhomogeneous Mixtures of Soil and Sewage Sludge." *Environmental Science & Technology* **35**(18): 3695-3700.
- IAR. (2009). "Fiche Priv n°3 - Agro-tensioactifs." *Industries & Agro-Ressources* Retrieved septembre, 2011, from <http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche3agrotensioactifs.pdf>.
- IFTH (2011a). Communication personnelle au sujet des nonylphénols dans le secteur des textiles. INERIS.
- IFTH. (2011b). "Vous avez lu dans la presse dernièrement ... des Nonylphénols Ethoxylates dans les vêtements d'après une étude de Greenpeace." Retrieved septembre, 2011, from <http://www.iftth.org/innovation-textile/upload/Image/Communication%20IFTH.pdf>.
- INERIS (2008). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains.
- INERIS (2011). base BDREP (Registre Français des Emissions polluantes) - nonylphénols.
- Info Chimie Magazine (2009). Info Chimie Magazine-special usines chimiques 2009.
- Info Chimie Magazine (2010). Guide des Achats de la Chimie, Parachimie, Pharmacie 2010.
- INRS. (2006). "Nonylphénol et 4-nonylphénol ramifié- FT 249." *Fiche Toxicologique*.
- INRS. (2009). "Phosphite de tris(nonylphényle)- FT 275." *Fiche Toxicologique*, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_collec_view/72E647AB67221FA6C125764D002D84ED/\\$File/ft275.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_collec_view/72E647AB67221FA6C125764D002D84ED/$File/ft275.pdf).
- Isobe, T., H. Nishiyama, et al. (2001). "Distribution and Behavior of Nonylphenol, Octylphenol, and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their Association with Aquatic Particles and Sedimentary Distributions." *Environmental Science & Technology* **35**(6): 1041-1049.
- Jones, F. W. and D. J. Westmoreland (1999). "Removal of wool wax, nonylphenol ethoxylates and pesticide residues from wool scour effluent." *Water Research* **33**(8): 1775-1780.
- Jonkers, N., H.-P. E. Kohler, et al. (2009). "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions." *Environmental Pollution* **157**(3): 714-723.
- Jonkers, N., R. W. P. M. Laane, et al. (2005). "Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **62**(1-2): 141-160.
- Jonkers, N., R. W. P. M. Laane, et al. (2003). "Fate of Nonylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in Two Dutch Estuaries: Evidence of Biodegradation in the Field." *Environmental Science & Technology* **37**(2): 321-327.
- Kannan, K., J. Lee Kober, et al. (2001). "Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA." *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**(9): 1878-1889.
- Kannan, N., N. Yamashita, et al. (1998). "Polychlorinated Biphenyls and Nonylphenols in the Sea of Japan." *Environmental Science & Technology* **32**(12): 1747-1753.

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- Kuch, H. M. and K. Ballschmiter (2001). "Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC⁺(NCl)⁻MS in the Picogram per Liter Range." Environmental Science & Technology **35**(15): 3201-3206.
- Lachambre, M. and C. Fisson (2007). La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine ? Fiche substance : Alkylphénol éthoxylates et Alkylphénols. GIP-Seine aval.
- Li, D., M. Dong, et al. (2008). "Distribution characteristics of nonylphenolic chemicals in Masan Bay environments, Korea." Chemosphere **71**(6): 1162-1172.
- Li, D., M. Kim, et al. (2004). "Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea." Chemosphere **56**(1): 1-6.
- Mougin, C. and J.-P. Cravedi. (2003). "Devenir et impacts écotoxicologiques du nonylphénol contenu dans les boues de station d'épuration valorisées en agriculture." Dossier de l'environnement de l'INRA n°25, from <http://www.inra.fr/dpenv/pdf/mougid25.pdf>.
- Naylor, C., J. Mieure, et al. (1992). "Alkylphenol ethoxylates in the environment." Journal of the American Oil Chemists' Society **69**(7): 695-703.
- OSPAR (2009). Review Statement for the OSPAR Background- Document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates. Hazardous Substances Series.
- Pacyna, J. M. (2007). Material Flow Analysis for selected Priority Substances - Draft. Work package 2 SOCOPSE Project.
- Patrolecco, L., S. Capri, et al. (2006). "Partition of Nonylphenol and Related Compounds Among Different Aquatic Compartments in Tiber River (Central Italy)." Water, Air, & Soil Pollution **172**(1): 151-166.
- Petrovic, M., M. Solé, et al. (2002). "Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp." Environmental Toxicology and Chemistry **21**(10): 2146-2156.
- Professionnel du caoutchouc (2011). Communication personnelle - informations concernant les TNPP et les nonylphénols. INERIS.
- Reca Paint (2011). Informations concernant les nonylphénols, les paraffines chlorées à moyenne chaîne et les cyanures. INERIS.
- Rice, C. P., I. Schmitz-Afonso, et al. (2003). "Alkylphenol and Alkylphenol-Ethoxylates in Carp, Water, and Sediment from the Cuyahoga River, Ohio." Environmental Science & Technology **37**(17): 3747-3754.
- RPA (1999). Nonylphenol Risk reduction Strategy, Department of the Environment, Transport and the Regions.
- RPA (2000). Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive.
- Sabik, H., F. Gagné, et al. (2003). "Occurrence of alkylphenol polyethoxylates in the St. Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*)." Chemosphere **51**(5): 349-356.
- Shang, D. Y., R. W. Macdonald, et al. (1999). "Persistence of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants and Their Primary Degradation Products in Sediments from near a Municipal Outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada." Environmental Science & Technology **33**(9): 1366-1372.
- SI Group (2011). Informations concernant les usages des nonylphénols et éthoxylates de nonylphénol. INERIS.
- Soares, A., B. Guieysse, et al. (2008). "Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters." Environment International **34**(7): 1033-1049.
- Stachel, B., U. Ehrhorn, et al. (2003). "Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries." Environmental Pollution **124**(3): 497-507.
- STRUB, M.-P. (2010). "N° CAS du nonylphenol et de l'octylphénol." AQUAREF-INERIS, from www.aquaref.fr/system/files/R_09_15164C_CodesCAS.pdf.
- Trocmé, M., J. Tarradellas, et al. (1988). "Biototoxicity and persistence of nonylphenol during incubation in a compost-sandstone mixture." Biology and Fertility of Soils **5**(4): 299-303.
- US EPA (1985). Chemical Hazard Information Profile: Draft Report - Nonylphenol 25154-52-3

NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES

- US EPA. (2010). "Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) - Action Plan." from http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/RIN2070-ZA09_NP-NPEs%20Action%20Plan_Final_2010-08-09.pdf.
- Van Ry, D. A., J. Dachs, et al. (2000). "Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary." *Environmental Science & Technology* **34**(12): 2410-2417.
- Vikelsø, J., M. Thomsen, et al. (2002). "Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils." *The Science of The Total Environment* **296**(1-3): 105-116.
- Wu, Z. B., Z. Zhang, et al. (2007). "Nonylphenol and octylphenol in urban eutrophic lakes of the subtropical China." *Fresenius Environmental Bulletin* **16**(3): 227-234.
- Xie, Z., S. Lakaschus, et al. (2006). "Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North Sea." *Environmental Pollution* **142**(1): 170-180.
- Yu, Y., H. Zhai, et al. (2009). "Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sewage treatment plants and rivers of Tianjin, China." *Chemosphere* **77**(1): 1-7.