

RAPPORT D'ÉTUDE  
N° DRC-15-144773-10461A

10/12/2015

**Identification des sources résiduelles  
d'alkylphénols**

**Thème 12 Action F  
Rapport Final**

**Décembre 2015**

Avec le soutien financier de





# **Identification des sources résiduelles d'alkylphénols**

**Thème 12 Action F**

**Rapport final**

**Décembre 2015**

ONEMA

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Clément Lenoble, Cynthia Denize, Francois Lestremau, Jérôme Beaumont



## PRÉAMBULE

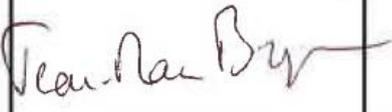
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Clément LENOBLE	Jean-Marc BRIGNON	Laurence ROUÏL
<b>Qualité</b>	Ingénieurs de recherche et d'études « Economie et Décision pour l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité « Economie et Décision pour l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle « Modélisation Environnementale et Décision » Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME .....</b>	<b>8</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>9</b>
<b>SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE .....</b>	<b>10</b>
<b>1. GLOSSAIRE .....</b>	<b>15</b>
<b>2. INTRODUCTION.....</b>	<b>16</b>
2.1 Contexte général.....	16
2.2 Objectifs et plan de ce rapport .....	17
2.3 Principaux textes réglementaires encadrant l'usage et le rejet de NP, OP, NPE et OPE ...	17
2.3.1 Nonylphénol et éthoxylates de nonylphénols .....	17
2.3.2 Octylphénols et éthoxylates d'octylphénols.....	18
<b>3. ENSEMBLE DES USAGES RECENSES (PRESENTS ET PASSES) .....</b>	<b>19</b>
3.1 Nonylphénols.....	19
3.2 Ethoxylates de nonylphénols .....	19
3.3 Octylphénols.....	20
3.4 Ethoxylates d'octylphénol.....	20
3.5 Usages potentiels des alkylphénols en 2014.....	21
<b>4. ESTIMATION THEORIQUE DES FLUX D'EMISSION D'ALKYLPHENOLS .....</b>	<b>22</b>
4.1 Quantification des émissions de nonylphénols dans le système d'épuration a l'échelle de l'UE .....	22
4.2 Application au cas de la France .....	23
4.2.1 Approche et Résultats .....	23
4.2.2 Limites de l'approche et discussion.....	24
4.3 Emissions diffuses potentielles de nonylphénols et de nonylphénols éthoxylates .....	25
4.3.1 Produits phytosanitaires .....	26
4.3.2 Construction .....	26
4.3.3 Pneumatiques d'automobile .....	27
4.4 Synthèse .....	27
4.5 Octylphénols et éthoxylates d'octylphénols .....	29
<b>5. ANALYSE D'ARTICLES MIS SUR LE MARCHÉ FRANÇAIS .....</b>	<b>30</b>
5.1 Sélection des articles à analyser.....	30
5.2 Méthode d'analyse .....	31
5.2.1 Textiles .....	31
5.2.2 Produits de nettoyage.....	31
5.2.3 Pneumatiques d'automobile .....	31
5.3 Résultat des analyses .....	32
5.3.1 Textiles .....	32
5.3.2 Produits de nettoyage.....	33

5.3.3 Pneumatiques d'automobile .....	34
5.4 Réévaluation des estimations des émissions de nonylphénols en France .....	34
<b>6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....</b>	<b>36</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>37</b>
<b>ANNEXE 1: SELECTION DES ARTICLES A ANALYSER .....</b>	<b>39</b>
<b>ANNEXE 2: INVENTAIRE DES ARTICLES ANALYSES AU COURS DE LA PREMIERE CAMPAGNE.....</b>	<b>42</b>
<b>ANNEXE 3: INVENTAIRE DES ARTICLES ANALYSES AU COURS DE LA SECONDE CAMPAGNE.....</b>	<b>44</b>
<b>ANNEXE 4 : METHODE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE/ SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM .....</b>	<b>45</b>
<b>ANNEXE 5 : RESULTATS DETAILLES DE LA PREMIERE CAMPAGNE D'ANALYSE.....</b>	<b>48</b>
<b>ANNEXE 6 : RESULTATS DETAILLES DE LA SECONDE CAMPAGNE D'ANALYSE.....</b>	<b>50</b>
<b>ANNEXE 7: RESULTATS DE CALCUL DES EMISSIONS DE NP, NPE ET DERIVES DE NP .....</b>	<b>51</b>
<b>ANNEXE 8: SYNTHESE DES ESTIMATIONS DES EMISSIONS EN FRANCE PAR SECTEUR ET PAR TYPE D'USAGE/PRODUITS .....</b>	<b>56</b>

# RESUME

## Résumé

---

Les allylphénols sont des intermédiaires de synthèses chimiques, et en particulier les précurseurs dans la fabrication des alkylphénols polyéthoxylés, qui se dégradent eux-mêmes à nouveau en alkylphénols dans l'environnement. Les alkylphénols polyéthoxylés ont été historiquement synthétisés pour leurs propriétés tensioactives qui permettent une meilleure dispersion des liquides et la miscibilité de certaines substances telles que l'huile et l'eau. Ainsi, ils ont été largement utilisés dans l'industrie par le passé dans les textiles, les peintures, ou encore des détergents et des cosmétiques.

Aujourd'hui, leurs usages dispersifs principaux en dehors de sites chimiques (donc notamment dans des produits de consommation) ont été très largement interdits.

Malgré ce dispositif réglementaire, les composés de la famille des nonylphénols et octylphénols, substances dangereuses prioritaires de la Directive cadre sur l'eau, restent encore fréquemment détectés dans des rejets et dans les milieux aquatiques en France.

Les sources de ces émissions sont mal identifiées, empêchant ainsi la mise en œuvre d'actions de réduction des émissions par les industriels comme les autorités compétentes.

Cette étude est une contribution à l'identification des sources de nonylphénols et octylphénols dans l'environnement. Elle vise à identifier des sources résiduelles potentielles de ces polluants dans des produits finis échangés et utilisés sur le marché français. Elle est complémentaire des travaux réalisés dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE), qui se concentrent sur les rejets issus d'installations industrielles et les stations d'épuration des eaux usées.

Elle s'est déroulée sur la période 2014-2015.

Elle a en premier lieu consisté en l'établissement d'un panorama et d'une hiérarchisation de flux de nonylphénols et d'octylphénols. Cette étape initiale, qui s'est basée sur une revue de la littérature (surtout européenne), avait pour but d'identifier des articles manufacturés pouvant constituer des sources d'émissions de ces polluants. Les sources les plus importantes d'éthoxylates de nonylphénol (NPE) identifiées étaient les vêtements fabriqués hors Union Européenne et importés sur le marché unique, les produits nettoyants industriels, certains plastiques et peintures. En ce qui concerne les éthoxylates d'octylphénol (OPE), la bibliographie indiquait leur présence dans les pneumatiques d'automobile.

Des articles ont ensuite été achetés et analysés pour permettre de vérifier la présence d'alkylphénols et de mesurer les concentrations présentes. 29 articles ont été analysés : 21 vêtements, 5 produits nettoyants et 3 pneumatiques d'automobile.

Les résultats des analyses confirment les vêtements importés comme une source importante d'émissions de NP. En revanche ils ne confirment pas une présence importante de ces composés dans les produits nettoyants. Enfin, si des concentrations relativement modestes d'OPE ont été trouvées dans les pneus, les analyses ont révélé des concentrations importantes en NPE dans ces articles.

Ces résultats ont permis de mettre à jour le panorama des flux de nonylphénols et d'octylphénols.

Le présent rapport résume la démarche adoptée lors de cette étude et les résultats obtenus.

## Mots clés (thématique et géographique)

---

Alkylphénols, Nonylphénols, Octylphénols, Ethoxylates, Textiles, Détergents, Pneus, Emissions, Rejets, Analyse, Réduction, France.

# ABSTRACT

## Abstract

---

The allylphenols are intermediates in chemical synthesis, and in particular the precursors in the manufacture of polyethoxylated alkylphenols, which degrade themselves again in alkylphenols in the environment. Polyethoxylated alkylphenols have historically been synthesized for their surfactant properties which enable a better dispersion of the liquid and the miscibility of certain substances such as oil and water. Thus, they have been widely used in the industry in the past in textiles, paints, or detergents and cosmetics.

Today, their main dispersive uses outside chemical sites (thus including consumer products) have been widely banned.

Despite this regulatory action, the compounds of the family of nonylphenol (NP) and octylphénol (OP), priority hazardous substances of the water framework Directive, are still frequently detected in discharges and in the aquatic environment in France.

The sources of these emissions are poorly identified, thus preventing the implementation of emissions reduction actions by industry or by the competent authorities.

This study is a contribution to the identification of sources of NP and OP in the environment. It aims at identifying potential sources of these pollutants in finished products traded and used on the French market. It is complementary to the work done in the framework of the French national program for research and decrease of dangerous substances releases in water (RSDE), which focuses on the releases from industrial facilities and wastewater treatment plants.

It has been conducted through 2014 and 2015.

At first it started with the development of an overview and a prioritization of nonylphénol and octylphenol flows. This initial step has been based on a literature review (especially European). The objective was to identify articles that might constitute emission sources of these pollutants. The most important source of nonylphénol éthoxylates (NPE) identified were the clothes manufactured outside EU borders and imported, industrial cleaners, some plastics and paints. As regard to octylphenol éthoxylates (OPE), some references indicated their presence in tires.

In a second phase of the study, articles have been purchased and analyzed in order to check and measure the presence of alkylphénols. 29 articles were analyzed: 21 clothes, 5 cleaning products and 3 tires.

The results confirm imported clothes as an important source of NPE emissions. However it does not support a significant presence of these compounds in cleaners. Finally, low OP concentrations were found in tires, although analyzes revealed high concentrations of NPE in these articles.

The results have been used for updating the overview of nonylphénol and octylphenol flows.

This report summarizes the approach adopted in this study and the results obtained.

## Key words (thematic and geographical area)

---

Alkylphenols, Nonylphenols, Octylphenols, Ethoxylates, Textiles, Detergents, Tires, Emissions, Discharges, Analysis, Reduction, France.

## SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Les allylphénols sont des intermédiaires de synthèses chimiques, et en particulier les précurseurs dans la fabrication des alkylphénols polyéthoxylés, qui se dégradent eux-mêmes à nouveau en alkylphénols dans l'environnement. Les alkylphénols polyéthoxylés ont été historiquement synthétisés pour leurs propriétés tensioactives qui permettent une meilleure dispersion des liquides et la miscibilité de certaines substances telles que l'huile et l'eau. Ainsi, ils ont été largement utilisés dans l'industrie par le passé dans les textiles, les peintures, ou encore des détergents et des cosmétiques.

Aujourd'hui, leurs principaux usages dispersifs en dehors de sites chimiques (donc notamment dans des produits de consommation) ont été très largement interdits.

Malgré ce dispositif réglementaire, les nonylphénols et octylphénols, substances dangereuses prioritaires de la DCE, restent encore fréquemment détectés dans des rejets et dans les milieux aquatiques en France.

Les sources de ces émissions sont mal identifiées, empêchant ainsi la mise en œuvre d'actions de réduction des émissions par les industriels comme les autorités compétentes.

Cette étude est une contribution à l'identification des sources de nonylphénols et octylphénols dans l'environnement. Elle vise à identifier des sources résiduelles potentielles de ces polluants dans des produits finis échangés et utilisés sur le marché français. Elle est complémentaire des travaux réalisés dans le cadre de l'action RSDE, qui se concentrent sur les rejets issus d'installations industrielles et les stations d'épuration des eaux usées.

Elle s'est déroulée sur la période 2014-2015.

Elle a débuté par la recherche des articles manufacturés qui peuvent potentiellement constituer des sources. Cette action a abouti sur une première estimation théorique des flux de nonylphénols vers les eaux de surface, basée sur des sources bibliographiques. Une synthèse est proposée dans le graphique Figure 1 ci-après.

Les incertitudes associées à ces estimations théoriques sont importantes. Leur unique intérêt est de hiérarchiser les priorités pour une vérification effective des sources de nonylphénols.

Dans ce cadre 29 articles ont été achetés (ou récupérés) et analysés pour permettre de vérifier la présence d'alkylphénols et de mesurer les concentrations présentes par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS). Il s'agissait de 21 vêtements, 5 produits nettoyants et 3 pneumatiques d'automobile.

Le tableau ci-dessous résume les concentrations trouvées d'octylphénol (OP), d'éthoxylates d'octylphénol (OPE), nonylphénol et éthoxylates (NP) et d'éthoxylates de nonylphénol (NPE) dans les 21 échantillons de vêtements.

Tableau 1 : Synthèse des résultats des analyses de 29 textiles

µg/g de textile	OP	OPE	NP	NPE
Echantillon A	<LQ	2,24	2,49	1,33
Echantillon B	<LQ	<LQ	1,17	0,32
Echantillon C	<LQ	0,09	32,47	413,86
Echantillon D	<LQ	<LQ	1,98	27,64
Echantillon E	<LQ	<LQ	<LQ	9,16
Echantillon F	<LQ	<LQ	<LQ	5,59
Echantillon G	<LQ	<LQ	3,06	115,1
Echantillon H1 (tissu)	<LQ	5,05	2,3	8,51
Echantillon H2 (élastique)	<LQ	0,38	3,15	134,8
Echantillon I	<LQ	0,2	1,81	1,1
Echantillon J	<LQ	1,21	1,76	18,76

$\mu\text{g/g}$ de textile	OP	OPE	NP	NPE
Echantillon K	<LQ	<LQ	2,23	<LQ
Echantillon L1 (tissu/doublure)	<LQ	<LQ	<LQ	1,19
Echantillon L2 (élastique)	3,14	5,34	3,01	54,51
Echantillon L3 (simili cuir)	2,76	0,13	2,68	6,63
Echantillon M1 (tissu)	<LQ	1,25	<LQ	2,46
Echantillon M2 (ceinture)	<LQ	0,53	<LQ	12,65
Echantillon N	<LQ	<LQ	1,03	1,6
Echantillon O	<LQ	<LQ	<LQ	0,64
Echantillon P	<LQ	0,42	9,22	434,57
Echantillon Q	<LQ	0,44	<LQ	2,59
Echantillon X	<LQ	<LQ	<LQ	0,05
Echantillon Y	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Echantillon Z	<LQ	1,93	<LQ	12,32
Echantillon AA	<LQ	<LQ	<LQ	1,19

Ces résultats confirment le diagnostic des ordres de grandeur sur la présence de NPE dans les textiles importés déterminés à l'aide de la bibliographie (107 mg/kg de textile). Une limitation des concentrations de NPE dans les textiles importés dans l'Union Européenne, actuellement en cours d'instruction par la Commission, constituerait donc une politique efficace pour baisser les émissions de NP. Si cette proposition est adoptée, les contrôles pourront être particulièrement attentifs aux concentrations de NPE (notamment NPE70) dans les vêtements en coton et en élasthanne de bas de gamme.

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'analyses réalisées sur les 5 produits de nettoyage :

*Tableau 2 : Synthèse des résultats des analyses de 5 produits nettoyants*

En $\mu\text{g/g}$	Marché	OP	OPE	NP	NPE
Echantillon U	Grand public	0,14	<LQ	0,05	<LQ
Echantillon V	Grand public	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Echantillon AB	Professionnel	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Echantillon AC	Professionnel	<LQ	39	<LQ	<LQ
Echantillon AD	Professionnel	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Ces résultats conduisent à la réévaluation de l'importance de ce type d'articles pour les émissions de NP dans l'environnement et ré-orientent les recherches futures vers d'autres usages d'alkylphénols et d'éthoxylates d'alkylphénols : par exemple, les stabilisateurs utilisés pour la fabrication de plastiques et les usages de NPE dans les peintures.

Enfin, le tableau ci-dessous montre les résultats d'analyse des pneumatiques d'automobile:

*Tableau 3 : Synthèse des résultats des analyses de 3 pneumatiques d'automobile*

En $\mu\text{g/g}$	OP	OPE	NP	NPE
Echantillon R	<LQ	0,21	4,58	89,47
Echantillon S	20,97	0,27	20,39	9,18
Echantillon T	<LQ	0,57	2,56	121,16

Ces résultats ne montrent pas une présence importante et systématique d'octylphénols ou d'éthoxylates d'octylphénol. Ils montrent cependant une présence d'éthoxylate de nonylphénols non identifiée lors de la revue bibliographique. Cela peut impliquer une sous-évaluation significative des émissions de NP dues à l'abrasion des pneus et nécessite des investigations complémentaires.

Les résultats présentés ci-dessus permettent d'affiner la représentation des flux de nonylphénols vers les eaux de surface (cf Figure 2 ci-après)

L'étude rappelle en outre le rôle des émissions diffuses issues d'usages de produits contenant des alkylphénols et des éthoxylates d'alkylphénol, et ne transitant pas par le système des eaux usées. Dans ce rapport, les éléments relatifs aux émissions provenant des pneumatiques et de deux autres types d'articles sont présentés. Il s'agit des matériaux de construction et de pesticides. Les éléments disponibles sur les émissions en provenance de matériaux de construction et en particulier de béton sont contradictoires. Des recherches complémentaires sur ce sujet sont nécessaires, notamment en raison de l'important potentiel en émissions que représente cet usage. Enfin, un pesticide contenant des NPE (90%) et échangé sur le marché français a été identifié. Ce produit bénéficie d'une extension d'autorisation d'usage, accordée par les autorités françaises et portée à Décembre 2016.

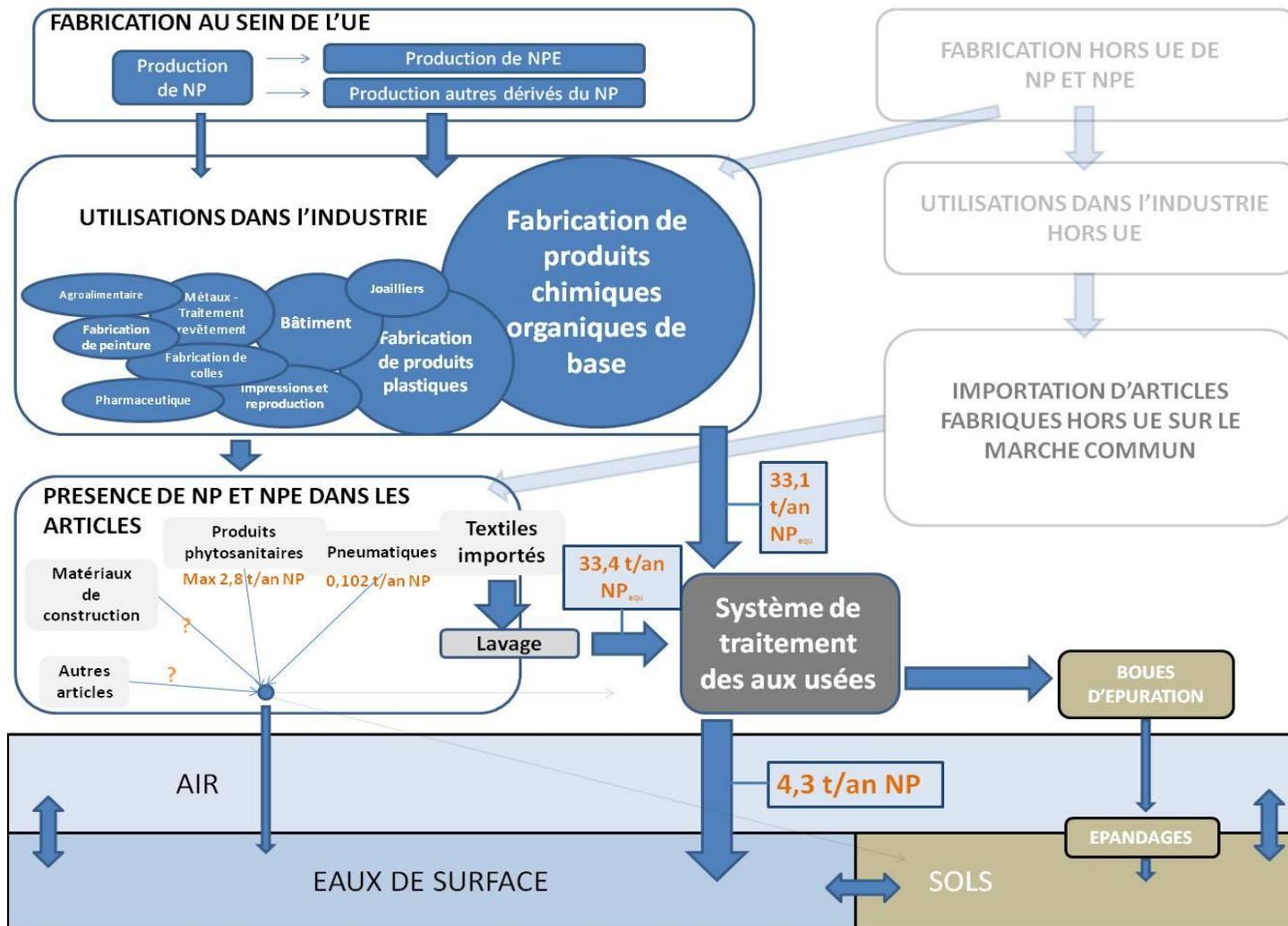


Figure 1 : Processus menant à la présence de NP dans l'environnement (établi à partir d'une revue bibliographique)

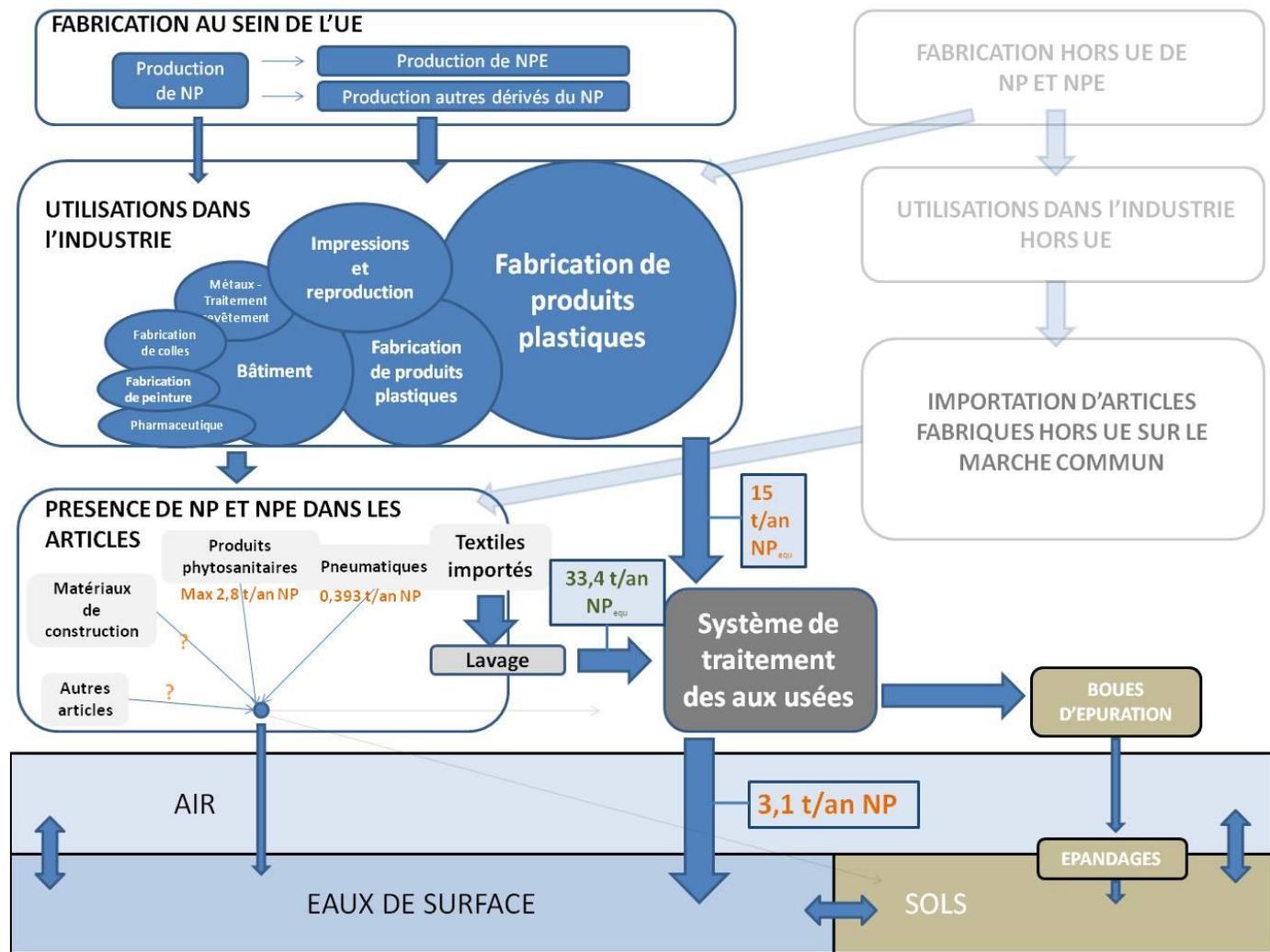


Figure 2 : Processus menant à la présence de NP dans l'environnement – révision suite à la campagne de mesure dans les produits menée par l'INERIS

## **1. GLOSSAIRE**

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AP	Alkylphénols
APE	Ethoxylates d'alkylphénols
COHIBA	Projet Control of hazardous substances in the Baltic sea region
ICPE	Installations classées pour la protection de l'environnement
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
KEMI	Kemikalieinspektionen (Swedish chemical agency)
LC/MS	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse
MEDDE	Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie
NP	Nonylphénol
NPE	Ethoxylate de nonylphénol
NPEO	Ethoxylate de nonylphénol
LC/MS/MS	chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
ONEMA	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
OP	<i>Para-tert</i> -octylphénol
OPE	Ethoxylate d'octylphénol
OPEO	Ethoxylate d'octylphénol
OSPAR	Convention OSPAR (Oslo-Paris) sur la coopération internationale pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle) acrylique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVA	Polyvinyl alcohol
PVC	Polychlorure de vinyle
RSDE	Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
TNPP	Trinonylphénol phosphite

## 2. INTRODUCTION

### 2.1 CONTEXTE GENERAL

Les alkylphénols (AP) (dont les nonylphénols (NP) et octylphénols (OP) objets de cette étude) sont des intermédiaires de synthèses chimiques pour la fabrication des alkylphénols polyéthoxylés (APE). Dans l'environnement, ces derniers se dégradent en alkylphénols. Les alkylphénols polyéthoxylés ont été synthétisés pour leurs propriétés tensioactives qui permettent une meilleure dispersion des liquides et la miscibilité de certaines substances telles que l'huile et l'eau. Ainsi, ils ont été largement utilisés par le passé au cours de la fabrication de textiles, de peintures de détergents ou encore de cosmétiques. Parmi ces alkylphénols polyéthoxylés, ce sont les nonylphénols polyéthoxylés (NPE) qui sont les plus utilisés dans l'industrie. Les octylphénols sont aussi bien utilisés en tant que tels dans l'industrie que présents en tant qu'impuretés dans le nonylphénol.

Le rejet dans l'environnement des nonylphénols et des octylphénols est réglementé au niveau européen en raison de leurs propriétés écotoxiques, perturbateurs endocriniens et persistants dans l'environnement. Ces deux substances sont par exemple inscrites comme des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il en résulte que les principaux usages dispersifs de ces substances en dehors de sites chimiques (par exemple dans des produits de consommation) ont été très largement interdits. Certains usages restent toutefois possibles.

Malgré ce dispositif, les nonylphénols et les octylphénols restent encore fréquemment détectés dans les rejets et dans les milieux aquatiques en France.

Les sources de ces émissions sont mal identifiées, empêchant ainsi la mise en œuvre d'actions de réduction des émissions par les industriels et les autorités compétentes.

Le schéma ci-après résume et simplifie le processus qui aboutit à la présence d'alkylphénols (octylphénols et nonylphénols) dans l'environnement :

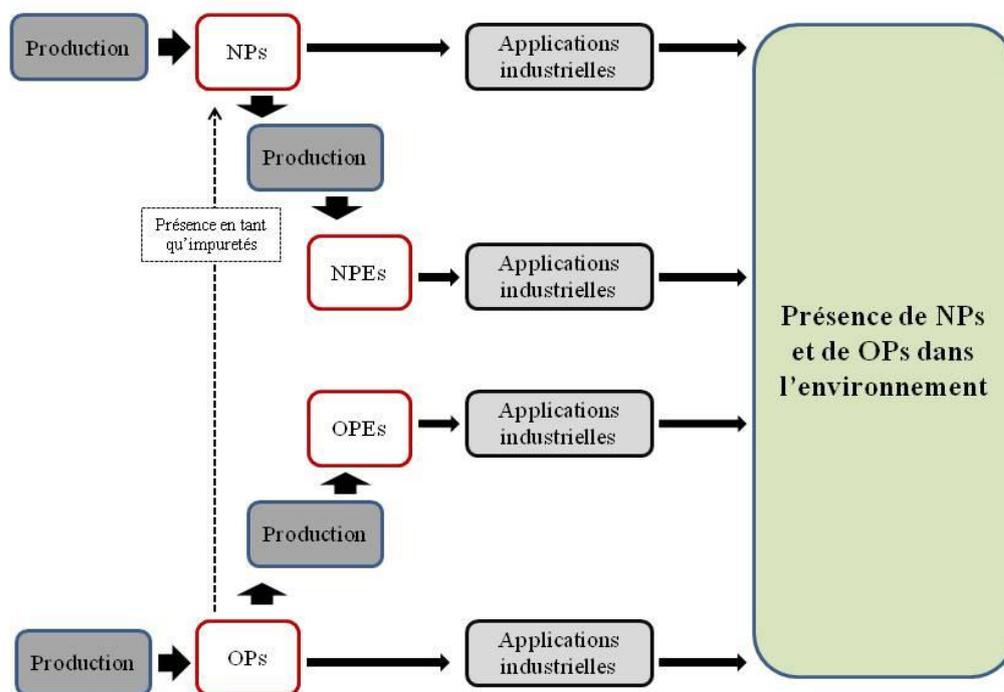


Figure 3 : Processus simplifié menant à la présence des octylphénols et nonylphénols dans l'environnement

## 2.2 OBJECTIFS ET PLAN DE CE RAPPORT

Cette étude vise à identifier des sources potentielles d'AP et de APE dans des produits finis échangés et utilisés sur le marché français. Elle est complémentaire des travaux réalisés dans le cadre de l'action RSDE (Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux), qui se concentrent sur les rejets issus d'installations industrielles françaises (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à autorisation) et les stations de traitement des eaux usées. Cette dernière approche couvre les rejets issus des processus de production plutôt que des articles manufacturés. La synthèse de ces deux études permettra d'identifier et de comprendre les sources d'AP et d'APE dans l'environnement, dans leur ensemble.

Cette étude s'est décomposée en deux phases qui se sont étendues sur la période 2014-2015 :

Une première phase a visé à réaliser une synthèse des connaissances sur les flux d'AP et APE vers l'environnement aquatique, puis à effectuer une sélection des articles manufacturés qui peuvent potentiellement constituer des sources d'émissions et à en dresser l'inventaire.

Dans une deuxième phase, certains articles ont été achetés pour réaliser des analyses. Les résultats de ces analyses ont permis de confirmer ou d'infirmer l'existence de certaines sources potentielles d'alkylphénols et ainsi de compléter la vision d'ensemble des flux d'AP et APE vers l'environnement aquatique.

Le présent rapport résume la démarche adoptée et les résultats de cette étude.

Il a pour objectif de :

- présenter le contexte réglementaire dans lequel s'inscrit l'utilisation et le contrôle des émissions d'alkylphénols ;
- résumer les utilisations possibles des nonylphénols, octylphénols et leurs éthoxylates<sup>1</sup> ;
- établir, lorsque cela est possible, une première estimation des flux d'alkylphénols en France;
- décrire la démarche et les résultats des analyses, les comparer avec les flux précédemment estimé ;
- formuler des conclusions et recommandations sur les actions potentielles pour réduire les émissions d'alkylphénols.

## 2.3 PRINCIPAUX TEXTES REGLEMENTAIRES ENCADRANT L'USAGE ET LE REJET DE NP, OP, NPE ET OPE

Sans recenser la totalité des textes réglementaires, cette partie vise à rappeler les principaux textes européens et français qui s'inscrivent dans le contexte de cette étude. Une première partie concerne les nonylphénols et leurs éthoxylates ; une seconde s'intéresse aux octylphénols et à leurs éthoxylates.

### 2.3.1 NONYLPHENOL ET ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS

En plus du dispositif général de la Directive-Cadre sur l'Eau, le législateur européen a mis en place des restrictions d'usage spécifiques et opérationnelles introduites notamment par une Directive spécifique<sup>2</sup> (qui sera reprise dans le règlement REACH<sup>3</sup> (annexe XVII)). Cette réglementation

---

<sup>1</sup> Ces familles de composés regroupent de très nombreux produits. Pour un recensement et une identification plus détaillés et précis de ces composés, d'autres références sont disponibles ((Strub, 2010), (INERIS, 2011), (INERIS, 2006)).

<sup>2</sup> 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)

<sup>3</sup> Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 Décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances, instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la Directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil et le règlement (CE) n°1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21 CE de la Commission.

impose que les nonylphénols et leur éthoxylates ne soient pas mis sur le marché, ni utilisés, en tant que substances ou dans des mélanges, à des concentrations égales ou supérieures à 0,1% en poids dans les cas suivants :

- nettoyage industriel et institutionnel, sauf :
  - o les systèmes fermés et contrôlés de nettoyage à sec dans lesquels le liquide de nettoyage est recyclé ou incinéré ;
  - o les systèmes de nettoyage avec traitement spécial dans lesquels le liquide de nettoyage est recyclé ou incinéré ;
- nettoyage domestique ;
- traitement des textiles et du cuir sauf :
  - o traitement sans rejets dans les eaux usées ;
  - o systèmes comportant un traitement spécial dans lequel l'eau utilisée est prétraitée afin de supprimer totalement la fraction organique avant le traitement biologique des eaux usées (dégraissage de peaux de mouton) ;
- émulsifiant dans les produits agricoles de traitement par immersion des trayons ;
- usinage des métaux sauf utilisation dans le cadre de systèmes fermés et contrôlés dans lesquels le liquide de nettoyage est recyclé ou incinéré ;
- fabrication de papier et de pâte à papier ;
- produits cosmétiques ;
- autres produits d'hygiène corporelle sauf spermicides ;
- co-formulants dans les pesticides et biocides Toutefois, les autorisations nationales de produits phytopharmaceutiques et de produits biocides contenant de l'éthoxylate de nonylphénol en tant que co-formulant accordées avant le 17 Juillet 2003 ne sont pas affectées par la restriction jusqu'à la date de leur expiration ;

La limitation d'usage relative aux cosmétiques est reprise dans un autre texte plus spécifique<sup>4</sup> à ce secteur.

Si le dispositif réglementaire existant limite très fortement l'utilisation des nonylphénols, il ne l'interdit pas totalement pour autant. En particulier, certains produits importés contenant ces substances ne sont pas visés par la réglementation précitée.

Deux initiatives récentes visent à interdire plus complètement l'utilisation de ces produits :

- en France, un projet de loi<sup>5</sup> visant l'interdiction de «la fabrication, l'importation, la vente ou l'offre de produits contenant des [...] alkylphénols [...] » a été examiné au Sénat en 2011 ;
- une proposition de restriction de l'usage des nonylphénols et éthoxylates de nonylphénols dans des concentrations égales ou supérieures à 100 mg/kg dans les textiles à usages vestimentaires, accessoires en tissus et articles textiles d'intérieur a été émise par les autorités suédoises dans le cadre de la réglementation REACH en Juillet 2013 (KEMI, 2013). Cette proposition de restriction a fait l'objet d'un avis favorable du comité d'évaluation des risques (RAC) et du comité d'analyse socio-économique (SEAC) en Septembre 2014. L'adoption de cette restriction n'a pas encore été entérinée à la date de rédaction de ce rapport.

### 2.3.2 OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES D'OCTYLPHENOLS

Tout comme le nonylphénol, l'octylphénol est écotoxique, perturbateur endocrinien et persistant dans le milieu aquatique. Les éthoxylates d'octylphénols sont des précurseurs des octylphénols. Leur usage est nettement moins répandu que les nonylphénols.

<sup>4</sup> 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

<sup>5</sup> [http://www.assemblee-nationale.fr/13/dossiers/interdiction\\_phtalates.asp](http://www.assemblee-nationale.fr/13/dossiers/interdiction_phtalates.asp)

Ces composés ne font pas l'objet de restriction d'usage spécifiques. Toutefois les octylphénols sont des impuretés des nonylphénols. Les restrictions d'usage des nonylphénols et de leurs éthoxylates, affectent donc de manière indirecte les émissions d'octylphénols dans l'environnement.

### **3. ENSEMBLE DES USAGES RECENSES (PRESENTS ET PASSES)**

Il est rappelé qu'il n'existe pas de sources naturelles connues de NP, NPE, OP et OPE dans l'environnement (Environnement Canada et Santé Canada, 2001).

L'objectif de cette partie est d'identifier les usages des nonylphénols et éthoxylates pour cibler des sources d'émissions potentielles. Cette liste est établie à partir de leurs usages historiques connus. **Elle comprend à la fois les usages actuels des NP, NPE, OP et OPE et les usages passés aujourd'hui interdits.**

#### **3.1 NONYLPHENOLS**

Les usages connus des nonylphénols ont été décrits dans une fiche technico-économique de l'INERIS (INERIS, 2011).

Par ordre d'importance, les nonylphénols sont ou étaient principalement utilisés (Commission européenne, 2002) :

- comme intermédiaire dans la production des éthoxylates de nonylphénols ;
- la production de certaines matières plastiques : résines formophénoliques, les résines époxy destinées aux peintures, encres, adhésifs (en tant que catalyseur ou durcisseur), le trinonylphénol phosphite (TNPP) pour lequel le nonylphénol est un contaminant et un produit de décomposition ;
- la production des oximes phénoliques.

#### **3.2 ETHOXYLATES DE NONYLPHENOLS**

Les éthoxylates de nonylphénols sont des tensioactifs non-ioniques (agents de surface ou surfactants).

Un agent de surface peut remplir plusieurs fonctions :

- détergent ;
- agent dispersant (solubilisant) ;
- agent moussant ;
- agent mouillant ;
- agent dégraissant ;
- agent émulsifiant.

De cette variété de fonctions découle un large panel d'applications qui inclut, par exemple, les détergents ménagers et produits d'entretien, l'industrie textile, l'industrie agro-alimentaire, les cosmétiques et l'hygiène corporelle, l'industrie du cuir, du pétrole, minière, des matières plastiques, pharmaceutique, des peintures, vernies, pigments, engrais, phytosanitaires, aliments de bétail, dans la métallurgie et la mécanique, le bâtiment et les travaux publics (ASPA-INGRECO, 2014)..

Plus spécifiquement aux éthoxylates de nonylphénols, les usages suivants ont été recensés (INERIS, 2011) et (KEMI, 2013) :

- dans le traitement des textiles naturels et synthétiques : des produits contenant des nonylphénols éthoxylates sont susceptibles d'être utilisés (lors du décapage, de la teinture, de la finition). Les articles textiles concernés sont les hauts, sous-vêtements, vêtements de nuit, bonneterie, pantalons, shorts, jupes, vestes, robes, costumes, gants, vêtements de sports, maillots de bain, foulards, cravates, mouchoirs, châles, sacs, rideaux, linges de lit et de table, serviettes de bain, couvertures, tapis, moquettes, couvertures ;

- dans le traitement du cuir (dans des produits fongicides, de dégraissage, de teinture) ;
- dans des produits d'entretien : nettoyeurs, dégraissants, détachants, détergents, détergents liquides lessiviels – ménagers, institutionnels et industriels. Sont cités particulièrement les produits de nettoyage des joailliers, de voiture ou de dégivrage des avions ;
- dans la fabrication des pâtes et papiers : dans la composition de produits utilisés pour par exemple le désencrage des papiers à recycler ;
- dans le secteur de l'énergie : dans les additifs de carburants ou dans les fluides de récupération des hydrocarbures ;
- dans la fabrication de nombreuses matières plastiques : en tant qu'additif dispersant utilisé au cours du procédé (polymères en émulsion) : ABS, ESBR, ENBR, PVC, PTFE, PVA, PMMA, polyacrylates pour peintures. Les plastiques qui étaient les plus concernés par l'emploi d'éthoxylates de nonylphénol sont le polyvinyle acétate et les acides acryliques ;
- dans la fabrication de pneus et de gommes ;
- dans la fabrication de peintures, d'encres et de revêtements : dans des émulsifiants, liants, durcisseurs, épaississants et pâtes de pigment ;
- dans la fabrication d'adhésifs en tant qu'émulsifiant ;
- dans l'industrie du bois ;
- dans le traitement de surface et le revêtement des métaux : dans les de coupes ;
- dans le domaine des soins personnels : savons, parfums, produits de soin pour cheveux (shampoings, après-shampoings, colorants capillaires, décolorants, défrisants, préparations pour le tissage des cheveux), crèmes pour l'épiderme (préparations antirides, produits épilatoires, préparations pour le soin des mains, nettoyeurs pour la peau, hydratants), produits de maquillages pour les yeux et le visage, désodorisants, préparations pour le bain, gelées lubrifiantes vaginales et spermicides ;
- dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent émulsifiant ;
- dans le domaine des produits phytosanitaires : il peut être utilisé comme additif (émulsifiant, agent mouillant, agent dispersant) pour certains biocides et engrais ;
- dans le traitement des eaux usées ;

Cette liste non-exhaustive montre la grande variété des applications (pour certaines désormais abandonnées) possibles des éthoxylates de nonylphénol.

### **3.3 OCTYLPHENOLS**

Les usages des octylphénols ont été décrits dans une fiche technico-économique de l'INERIS (INERIS, 2006).

La principale utilisation de l'octylphénol est celle d'un intermédiaire dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde (98% de la consommation). Ces résines sont notamment utilisées dans la fabrication des pneus. L'octylphénol est également un intermédiaire pour la fabrication des éthoxylates octylphénoliques (2% de la consommation).

Les octylphénols sont enfin présents comme impureté dans la production commerciale de nonylphénol.

### **3.4 ETHOXYLATES D'OCTYLPHENOL**

Les usages des éthoxylates d'octylphénol ont été décrits dans une fiche technico-économique de l'INERIS (INERIS, 2006).

Les usages suivants sont recensés :

- agent d'émulsification dans l'émulsion de polymère (styrène-butadiène) ;
- agent émulsifiant dans la fabrication des textiles et du cuir ;

- agent dans le formulation des pesticides ;
- agent émulsifiant dans la fabrication de peintures à base aqueuse ;
- produit intermédiaire dans la fabrication de sulfate d'éther.

### 3.5 USAGES POTENTIELS DES ALKYLPHENOLS EN 2014

Les usages recensés ci-dessus ne tiennent pas compte des limitations d'usages introduites récemment dans la réglementation européenne.

Les usages autorisés et pouvant donner lieu à des émissions dans l'environnement **aujourd'hui** sont les suivants :

#### Nonylphénols :

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

#### Nonylphénols éthoxylates :

- articles importés en cuir et en textile ;
- pâte à papier et articles en papier importés ;
- dans le secteur de l'énergie dans les additifs de carburants ou dans les fluides de récupération des hydrocarbures ;
- dans la fabrication de nombreuses matières plastiques en tant qu'additif dispersant utilisé au cours du procédé (polymères en émulsion) : ABS, ESBR, ENBR, PVC, PTFE, PVA, PMMA, polyacrylates pour peintures. Les plastiques qui étaient les plus concernés par l'emploi d'éthoxylates de nonylphénol sont le polyvinyle acétate et les acides acryliques ;
- dans la fabrication de pneus et de gommages ;
- dans la fabrication de peinture, d'encre et de revêtements dans des émulsifiants, liants, durcisseurs, épaississants et pâtes de pigment ;
- dans la fabrication d'adhésifs en tant qu'émulsifiant ;
- dans l'industrie du bois ;
- dans les spermicides ;
- dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent émulsifiant ;
- dans les pesticides et biocides lorsque des autorisations nationales ont été accordées avant le 17 Juillet 2003 ;
- dans le traitement des eaux usées.

#### Octylphénols

- intermédiaire dans la fabrication des résines phénoliques (dont une des applications se retrouve dans l'industrie du pneu) ou de formaldéhydes ;
- production des éthoxylates d'octylphénol.

#### Octylphénols éthoxylates :

- production de polymère (styrène-butadiène), utilisé dans les pneumatiques ;
- fabrication des textiles et du cuir, articles en cuir et en textile ;
- pesticides ;
- peintures à base aqueuse ;

## **4. ESTIMATION THEORIQUE DES FLUX D'EMISSION D'ALKYLPHENOLS**

Dans leur proposition de restriction des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols dans les textiles importés dans l'Union Européenne, les autorités suédoises proposent une quantification des émissions de nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols en sortie de système de traitement des eaux usées. Ces estimations portent sur les quantités émises dans l'ensemble de l'Union Européenne. Une approche similaire a été réalisée pour le cas de la France dans le cadre de cette étude.

Ce paragraphe présente la démarche et ses résultats.

### **4.1 QUANTIFICATION DES EMISSIONS DE NONYLPHENOLS DANS LE SYSTEME D'EPURATION A L'ECHELLE DE L'UE**

Les autorités suédoises ont évalué le flux de NP, de NPE et des autres dérivés des nonylphénols présents dans les eaux usées de l'UE (KEMI, 2013) selon deux approches. Une première a permis d'évaluer les émissions provenant de textiles importés de pays hors Union Européenne. Une seconde s'est intéressée aux émissions provenant des autres usages des NP, NPE et autres dérivés des NP.

Les textiles importés de pays hors Union Européenne contiennent des NPE. Ceux-ci sont transférés dans le système de traitement des eaux usées lors de leur lavage dans les machines à laver. A partir d'une revue de 7 études, une concentration en NPE de 107 mg/kg de textile importé est retenue comme valeur représentative pour les textiles importés en Suède et dans l'Union Européenne. La totalité du NPE est considérée comme lessivée et évacuée dans le système de traitement des eaux usées. Cette hypothèse repose sur les résultats de l'étude « Dirty Laundry » (Greenpeace, 2012) et l'analyse des flux de substances réalisée par Månsson (Månsson et al., 2008).

D'autres articles peuvent contenir des NP, NPE et dérivés de NP susceptibles d'être émis dans le système de collecte des eaux. Ces articles sont identifiés et les quantités impliquées sont évaluées à partir d'un registre des produits entretenu par les autorités suédoises. Le registre est alimenté à partir de déclarations obligatoires des fabricants et importateurs qui fabriquent, emballent, livrent ou fournissent des produits en Suède. Ces données permettent d'évaluer les émissions vers les usines de traitement des eaux usées suédoises<sup>6</sup> :

- 0,121 tonnes de NP par an liées aux usages de NP ;
- 3,33 tonnes de NP<sub>equ</sub> par an liées aux usages de NPE ;
- 1,37 tonnes de NP<sub>equ</sub> par an liées aux usages des autres dérivés du NP ;

Pour estimer les quantités de NP effectivement rejetées dans les eaux de surface, le KEMI distingue le comportement des NP, NPE et des autres dérivés de NPE dans les stations d'épuration urbaines (STEU). Il est supposé que 22% des NP parvenant à la STEU est rejetée dans les eaux de surface ; et que 2,5% de la quantité de NPE et d'autres dérivés du NP s'y retrouvent sous la forme de NP.

A partir des volumes d'importations de textile en Europe et d'extrapolations réalisées sur la base des chiffres de la population, KEMI fournit les estimations suivantes applicables à l'Union Européenne :

---

<sup>6</sup> Certaines émissions sont exprimées en tonnes équivalentes de nonylphénols (tonnes NP<sub>equ</sub>). Les conversions de masse réalisées sont basées sur l'hypothèse que les NPE comportant 8 unités ethoxy sont représentatifs de l'ensemble des NPE et des dérivés de NP utilisés dans l'économie.

Tableau 4 : Estimations des émissions collectées et traitées de NP au sein de l'Union Européenne

Origines	Emissions annuelles vers le système des eaux usées (UE)	Emissions annuelles vers les eaux de surface (UE)
Emissions liées aux usages des NP	6,4 tonnes de NP	1,4 tonnes de NP
Emissions liées à la présence de NPE dans les textiles importés	257 tonnes de NP <sub>equ</sub>	16,1 tonnes de NP
Emissions aux autres usages des NPE	176 tonnes de NP <sub>equ</sub>	11 tonnes de NP
Emissions aux usages des autres dérivés des NP	72 tonnes de NP <sub>equ</sub>	4,5 tonnes de NP

Enfin, à titre indicatif, les émissions annuelles de NPE vers les eaux de surface, liées à l'usage de cette substance dans la fabrication de textiles techniques, sont estimées à 10 tonnes de NPE par an (4 tonnes NP<sub>equ</sub>) pour l'ensemble de l'Union Européenne.

En utilisant les mêmes outils et les mêmes hypothèses que celles utilisées ci-dessus pour quantifier les flux de NP au sein de l'Union Européenne, il est possible d'estimer ces flux pour le cas de la France.

## 4.2 APPLICATION AU CAS DE LA FRANCE

Ce paragraphe présente les résultats et les limites d'une approche de quantification des flux de NP vers les eaux de surface en France.

### 4.2.1 APPROCHE ET RESULTATS

L'approche employée est basée sur une extrapolation au cas de la France des estimations du KEMI pour le cas de la Suède et de l'UE. Elle est réalisée à partir d'hypothèses identiques à celles utilisées par KEMI pour extrapoler les émissions de NP dans l'Union Européenne à partir des données disponibles pour la Suède.

Les résultats sont les suivants :

Tableau 5 : Estimations des émissions de NP en France

Origines	Emissions annuelles vers le système des eaux usées (FR)	Emissions annuelles vers les eaux de surface (FR)
Emissions aux usages des NP	0,83 tonnes de NP	0,15 tonnes de NP <sup>7</sup>
Emissions liées à la présence de NPE dans les textiles importés	33,4 tonnes de NP <sub>equ</sub>	2,1 tonnes de NP
Emissions aux autres usages des NPE	22,9 tonnes de NP <sub>equ</sub>	1,43 tonnes de NP
Emissions aux usages des autres dérivés des NP	9,4 tonnes de NP <sub>equ</sub>	0,59 tonnes de NP
<b>Total</b>	<b>66,53 tonnes de NP<sub>equ</sub></b>	<b>4,3 tonnes de NP</b>

<sup>7</sup> Il a été considéré ici que 81,5% de la population française est connectée à une station d'épuration, contre 78% dans l'étude de KEMI, pour la population européenne.

A titre indicatif, les émissions vers les eaux de surface liées à la fabrication et à l'utilisation de textiles techniques sont estimées à 3,2 tonnes de NPE par an (0,5 tonnes NP<sub>equ</sub>).

Outre les émissions provenant des textiles importés de pays hors Union Européenne, il est estimé que certains usages de NP, NPE et autres dérivés de NP dans l'industrie européenne occasionnent des émissions. Celles-ci peuvent intervenir à plusieurs occasions dans le cycle de vie des produits : par exemple lors de la formulation/fabrication ou lors de l'usage. Des éléments plus détaillés sur ces estimations d'émissions par secteur et par type d'usage sont présentés en annexe 8.

#### 4.2.2 LIMITES DE L'APPROCHE ET DISCUSSION

L'approche adoptée comporte des limites liées au champ de l'étude, aux données initiales, aux incertitudes et aux hypothèses utilisées par la KEMI pour estimer des émissions d'alkylphénols en Suède ; mais surtout liées à la méthode d'extrapolation au cas de la France.

Le champ d'analyse est restreint aux émissions dans le système d'épuration des eaux usées. Certaines émissions diffuses liées à la phase d'utilisation des articles et qui seraient transportées dans les eaux pluviales sont néanmoins intégrées dans l'analyse mais l'étude (KEMI, 2013) ne détaille pas lesquels précisément et la méthode utilisée.

Le registre des produits de l'agence suédoise des produits chimiques (KEMI) qui constitue les données d'entrée du calcul, inventorie les déclarations des producteurs et des importateurs qui mettent des produits sur le marché suédois dans des quantités supérieures à 100 kg par an. Même si une majorité des produits mis sur le marché est prise en compte, certains peuvent sortir du champ de l'inventaire en raison de quantités échangées trop faibles. KEMI note également que certains types de produits importés ne sont pas systématiquement enregistrés : les cosmétiques et certains produits d'hygiène personnels tels que les spermicides en font partie.

Les hypothèses retenues par la KEMI pour établir ses estimations comportent également des limites. Ces hypothèses concernent par exemple les taux d'abattement des dérivés de NP et des NPE dans les unités de retraitement des eaux usées, le type de NPE émis et les taux d'émissions en NPE et NP des articles et produits.

Des éléments détaillés sont présentés sur ces limites dans le dossier KEMI (KEMI, 2013).

Les limites les plus significatives de cette démarche sont liées à l'extrapolation de la démarche utilisée par KEMI pour le cas suédois au cas de la France. Il s'agit d'une extension du domaine d'application des données initiales constituées par le registre des produits suédois. Cela sous-tend trois hypothèses fortes :

- des volumes et des habitudes de consommation de produits comme les plastiques, les peintures, les produits détergents et les textiles identiques entre la Suède et la France ; Cette hypothèse peut conduire à sous-estimer les émissions en France, dans la mesure où la Suède est manifestement en pointe dans la question de la substitution des alkylphénols ;
- des structures de production des industries utilisatrices de NP et de NPE identiques. Il peut être noté à ce titre que l'économie suédoise est plus intensive en économie industrielle que l'économie française (respectivement 25,7 et 19,4% du PIB en 2014 (données Banque mondiale – parts de la valeur ajoutée de l'industrie en 2014)). Sans fournir d'éléments sur les volumes de consommations et les usages de nonylphénols et de leurs dérivés dans l'industrie des deux pays, ces chiffres suggèrent du moins une structure des activités différentes ; Cette différence pourrait conduire à surestimer certaines émissions en France
- des structures de collecte et traitement des eaux usées identiques entre les deux pays.

Ce dernier point peut s'avérer être significatif. En effet, le rapport (KEMI, 2013) évalue par exemple que si un traitement primaire des eaux usées extrait seulement 10 à 20% des NPE contenu dans les eaux usées, un traitement secondaire et/ou tertiaire atteint une efficacité comprise entre 70 et 99% (l'essentiel semble accompli à l'étape du traitement biologique, dit secondaire). Pour les NP, l'hypothèse retenue est que 100% de la masse de NP contenue dans les eaux est captée dans les boues, dès lors que les eaux usées font l'objet d'un traitement (quel qu'il soit). Ainsi, les rejets directs de NP sont du seul fait de l'absence de traitement des eaux usées.

Les systèmes de collecte et de traitement des eaux usées sont très disparates dans les pays de l'Union Européenne. Pour calculer des émissions européennes, KEMI s'est rapportée à une vision globale de ces systèmes. Elle cite en particulier un rapport réalisé en 2012 (AMEC, 2012) qui estime que 78% de la population européenne (UE 27) est connectée à un système de collecte et traitement des eaux usées.

Des calculs réalisés par l'INERIS<sup>8</sup> en 2015 à partir de données Eurostat (série : population reliée au système des eaux usées urbaines, par niveau de traitement) fournissent une image des systèmes de collecte et traitement des eaux usées en Europe :

*Tableau 6 : Estimations des parts de la population européenne (UE 28) reliée au système de collecte et de traitement des eaux usées urbaines, par niveau de traitement*

Syst. Collecte des eaux usées urbaines	STEP urbaines	STEP urbaines avec traitement primaire uniquement	STEP urbaines avec traitement secondaire	STEP urbaines avec traitement tertiaire <sup>9</sup>	Part de la population non connectée au système de retraitement des eaux usées	Stations d'épuration individuelles (autonomes)
88%	86%	1%	23%	58%	3%	8%

Ici, il est estimé que 86% de la population européenne est reliée à une station d'épuration.

En France, en 2013 et selon la même série d'Eurostat, les proportions sont les suivantes :

*Tableau 7 : Parts de la population française reliée au système de collecte de traitement des eaux usées urbaines, par niveau de traitement*

Syst. Collecte des eaux usées urbaines	STEP urbaines	STEP urbaines avec traitement primaire uniquement	STEP urbaines avec traitement secondaire	STEP urbaines avec traitement tertiaire	Part de la population non connecté au système de retraitement des eaux usées	Stations d'épuration individuelles (autonomes)
81,5%	81,5%	1%	33%	22%	0%	18,5%

Ces chiffres permettent d'apprécier les spécificités du système de retraitement des eaux usées en France.

Compte tenu des limites détaillées ci-dessus, il apparaît que l'extrapolation ne permet pas de fournir une vision précise des émissions d'AP et d'APE en France. Elle peut en revanche permettre, lorsqu'elle s'inscrit dans une approche itérative comportant des évaluations et des vérifications, d'orienter efficacement les recherches vers les contributeurs importants les plus probables. C'est dans ce cadre qu'elle est réalisée ici.

### **4.3 EMISSIONS DIFFUSES POTENTIELLES DE NONYLPHENOLS ET DE NONYLPHENOLS ETHOXYLATES**

Dans l'étude réalisée par KEMI (KEMI, 2013), les rejets de NP et NPE directement émis vers les eaux de surface sont exclus du champ d'analyse. En effet, peu d'études s'intéressent aux

<sup>8</sup> Calculs réalisés à partir de données dont les années de collecte ne sont pas homogènes et qui peuvent être incomplètes. Pour près de 72% de la population européenne, des données postérieures à 2009 sont disponibles. Des données complètes sont disponibles pour 90% de la population européenne. Les données incomplètes concernent l'Irlande, la Lituanie, la Pologne et la Slovaquie. Des estimations ont été réalisées à partir de la moyenne européenne pour compléter les données manquantes.

<sup>9</sup> Définition Eurostat du traitement tertiaire des eaux usées : Abattement minimum de 95% de la DBO, de 85% de la DCO, et d'au moins un des polluants suivants : 1 - abattement minimum de 70% de l'azote ; 2- abattement minimum de 80% du phosphore ; 3 - ou concentration maximale de 1000/100ml pour les coliformes fécaux dans l'effluent"

émissions directes dans les eaux de surface. Mais les données disponibles pour la France peuvent suggérer des émissions très diffuses et très généralisées sur le territoire.

Ce paragraphe fournit de premiers éléments sur trois sources diffuses potentielles de flux de NP et de NPE : des usages de NPE dans les pesticides, dans les pneus et dans le secteur de la construction.

#### 4.3.1 PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Des NPE peuvent être utilisés dans les produits phytosanitaires en tant qu'agents mouillants, d'étalement et de pénétration (limite la formation de mousse, améliore la mise en solution des produits et la stabilité de la préparation, augmente la pénétration et l'étalement de la gouttelette sur la feuille).

La réglementation REACH interdit l'utilisation de nonylphénols et de leur éthoxylates en tant que substance ou dans des mélanges à des concentrations égales ou supérieures à 0,1% en poids notamment en tant que co-formulant dans les pesticides et les biocides. Le règlement précise néanmoins que « les autorisations nationales de produits phytopharmaceutiques et de produits biocides contenant des NPE en tant que co-formulant accordées avant les 17 Juillet 2003 ne sont pas affectées par la restriction jusqu'à la date de leur expiration ».

En 2012, dans l'étude COHIBA sur les flux de substances dangereuses vers la mer Baltique (Hanna Andersson et al., 2012a), la Suède et la Pologne rapportent des émissions de NP dans l'environnement provenant de l'utilisation de pesticides contenant des NPE. La Suède estimait qu'en 2008, les émissions provenant de cette source représentaient approximativement 0,24 tonnes par an (Hanna Andersson et al. 2012b), soit entre 43 et 62% de ses émissions totales de NPE vers les eaux de surface.

A titre de comparaison, selon Eurostat, les ventes de pesticides en France en 2013 sont 29 fois supérieures à celles de la Suède. Ces chiffres peuvent être utilisés pour fournir un ordre de grandeur maximal d'émissions de NPE en France dues à l'utilisation de NPE dans les pesticides : 6,9 tonnes de NPE, soit, en reprenant les hypothèses de KEMI (KEMI 2013), 2,8 t de NP par an.

L'hypothèse d'une utilisation de NPE dans le cadre de traitement phytopharmaceutique en France est corroborée par des notifications d'importation de NPE en provenance de Suisse rapportées par l'ECHA (base de données consultée en 2015) dans le cadre de la réglementation PIC<sup>10</sup>.

Il est également remarqué que la base de données e-Phy<sup>11</sup> (consultée le en Novembre 2015) indique que le produit AGRAL 90 (composé à 90% de NPE et utilisé comme adjuvant dans les herbicides, insecticides et fongicides) bénéficie d'un délai d'utilisation porté au 31/12/2016.

L'hypothèse de rejets de NPE issus de l'agriculture peut expliquer par exemple la présence de nonylphénols constatée par Cladère (Cladère, 2012) dans les eaux du bassin parisien après des épisodes pluvieux et durant une période de fortes activités agricoles.

#### 4.3.2 CONSTRUCTION

Une seconde source potentielle d'émissions diffuses de NP et de NPE est les matériaux de construction. Des AP et des APE sont utilisés dans la fabrication de certains d'entre eux. Il est possible qu'ils soient ensuite lessivés dans les eaux de pluie. Une synthèse bibliographique (Lampréa-Bretauudeau et de Gromaire, 2012) présente l'ensemble des éléments pouvant contenir des NPE et NP et entrer en contact avec l'eau de pluie. Les éléments en rapport avec les matériaux de la construction sont repris dans le tableau ci-dessous :

---

<sup>10</sup> Règlement n°649/2012 du Parlement Européen et du Conseil du 4 Juillet 2012 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux adopté pour la mise en œuvre de la Convention de Rotterdam.

<sup>11</sup> Catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France.

Tableau 8 : Utilisation des NP et NPE dans la construction (extraits de Lampréa-Bretaudeau et Gromaire, 2012)

Application NP	Application finale
Fabrication de NPE	Fabrication de plastiques par émulsion (SBR, PVC, Polyvinyle acétate) utilisés comme résines en peinture, ciments modifiés. Entraîneur d'air employé dans la fabrication du béton. Employé dans les émulsions de bitume. Agents mouillant, émulsifiants et dispersants dans les laques, les vernis et les peintures.
Production de résines époxydes (catalyseur dans le durcissement)	Résines employées comme revêtement de sols, sols composites, armatures en acier des bâtiments (ex : panneau sandwich) et de surface métalliques en contact avec l'eau. Stabilisant de peintures à base de résines vinyliques utilisées pour les façades, toitures et comme peinture anticorrosion.
Production de TNPP	Le TNPP est un stabilisateur pour caoutchoucs naturels et synthétiques (SBR, EPDM), polymères vinyliques, polystyrène, polycarbonate.

Peu de mesures et d'estimation des rejets en NP et NPE de ces matériaux ont été réalisées.

Une première tentative de quantification est proposée dans un guide de l'OCDE sur les techniques d'estimation des rejets de produits chimiques (OECD, 2011). Elle concerne seulement des émissions provenant de structures en bétons (et n'inclut pas les autres matériaux). La valeur retenue est de  $0,2 \times 10^{-6}$  kg/m<sup>2</sup> de NPE par an. Elle est tirée de tests réalisés sur des constructions en béton en Suède pendant 30 jours.

A contrario, le projet INOGEV (Lamprea et al., 2013) fait également état d'émissions de NPE lors de tests simulant des pluies sur des trottoirs en béton. Les émissions constatées sont beaucoup plus faibles (3,4 à 4,8 µg/m<sup>2</sup>), mais seuls deux éthoxylates du nonylphénols (NP1EO et NP2EO) et le nonylphénol monoéthoxy-carboxylé (NP1EC) sont étudiés.

Les échanges avec les représentants du secteur des matériaux de construction initiés dans le cadre de cette étude n'ont pas permis de préciser le potentiel de ces émissions.

Les matériaux de construction peuvent donc être un vecteur d'émission de NP et NPE dans les eaux de pluies mais les quantités rejetées sont incertaines.

Il est souligné que l'enjeu de l'évaluation de ce type d'émission est important, dès lors que 3 379 millions de mètres carrés sont bâtis ou imperméabilisés en France métropolitaine (SOeS, 2015).

#### 4.3.3 PNEUMATIQUES D'AUTOMOBILE

Des résines phénoliques sont utilisées dans la fabrication des pneus en tant qu'agent d'adhérence dans leurs caoutchoucs. Des NP sont utilisés pour la fabrication de résines phénoliques.

La présence de NP est notamment confirmée dans le projet INOGEV (Lamprea et al., 2013).

Une étude réalisée pour le compte du ministère de l'environnement et des infrastructures des Pays-Bas s'intéresse aux émissions de nonylphénols provenant de l'usure des pneus (Deltares, TNO, 2015). Celle-ci estime une émission totale de ce composé vers les eaux à 0,032 t/an aux Pays-Bas. Cela correspond en France, en première estimation, à un flux de 0,102 tonnes de nonylphénols par an. Ce calcul se fonde sur une concentration moyenne de nonylphénols de 20 mg/kg avant 2005 et de 10 mg/kg après 2005.

#### 4.4 SYNTHÈSE

Les éléments présentés dans le paragraphe 3, les paragraphes 4.2 et 4.3 permettent de dresser un schéma théorique des processus et des flux qui mènent aux émissions de NP dans les eaux de surface :

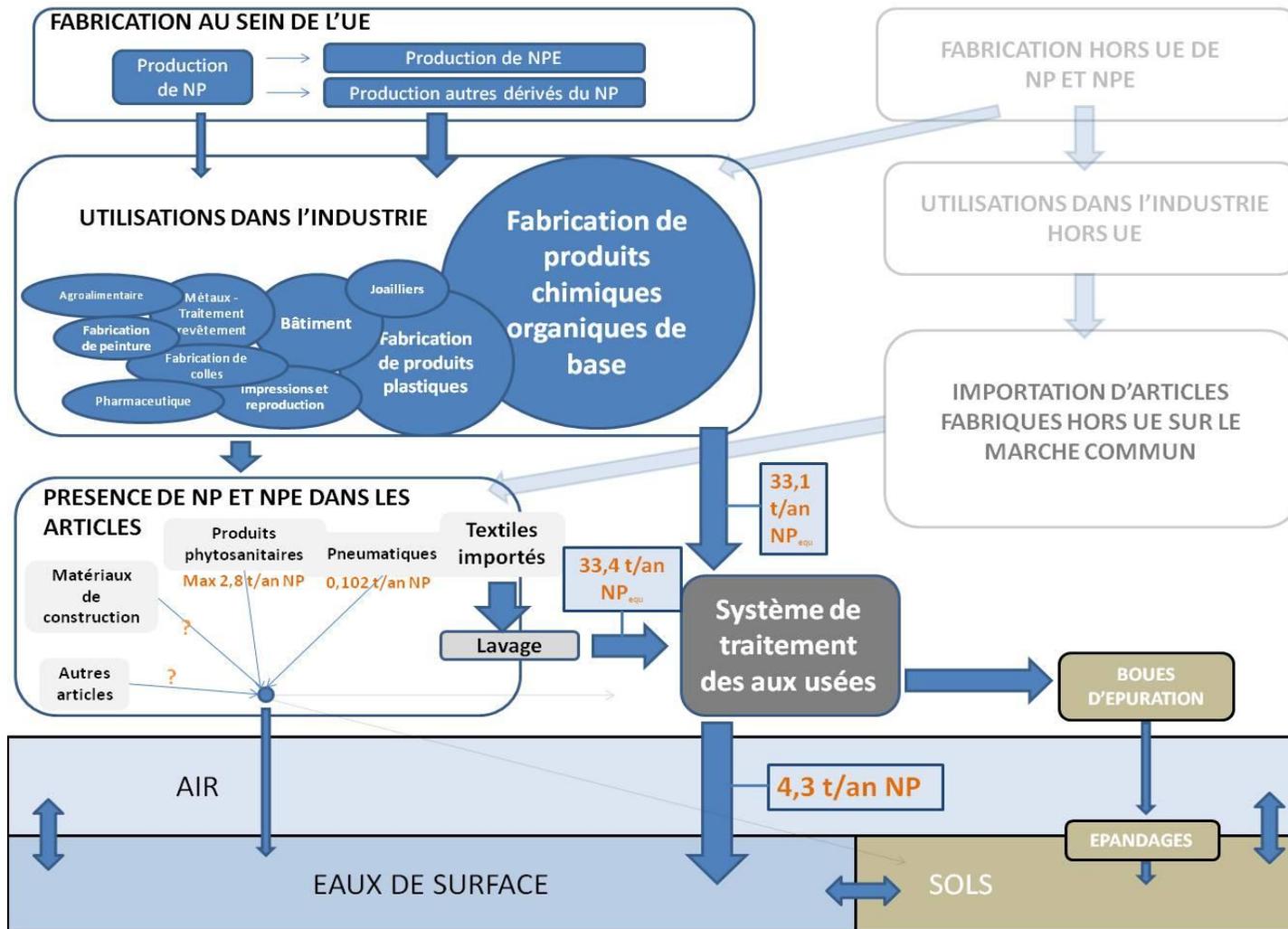


Figure 4 : Processus menant aux émissions de NP dans l'environnement

Certaines émissions théoriques calculées pour la France sont rapportées sur ce graphique. En premier lieu les émissions de NPE vers le système des eaux usées de 33,4 t/an de NP<sub>equ</sub> liées aux lavages des textiles importés de pays hors UE.

En second lieu, sont rapportées les émissions de NP, NPE et autres dérivés du NP liées à l'usage de ces composés dans l'industrie. Il est estimé que ces émissions représentent 33,1 t/an de NP<sub>equ</sub>. Les secteurs qui contribuent le plus sont la fabrication de produits chimiques organiques de base (33%), la fabrication de produits plastiques (17%), le bâtiment (6%), la joaillerie et la fabrication de peintures (5%). Dans ces secteurs, les usages de NP, NPE et autres dérivés de NP qui contribuent le plus aux émissions vers le système de traitement des eaux usées sont en tant que surfactant et usages divers dans les nettoyants (44%), stabilisateurs (17%), usages divers dans les peintures (8%), liant pour peintures et adhésifs (5%) et agent dégraissant (4%). Des données plus détaillées sur la répartition des parts des émissions entre différents secteurs d'activités et usages sont fournis dans l'annexe 8.

Ces estimations restent théoriques et comportent de nombreuses incertitudes. Elles peuvent permettre de guider efficacement un processus itératif de vérification et d'évaluation.

#### 4.5 OCTYLPHENOLS ET ETHOXYLATES D'OCTYLPHENOLS

L'étude COHIBA sur les émissions de polluants dans la zone entourant la mer Baltique étudie les émissions d'octylphénols et d'éthoxylates d'octylphénol. Le diagramme de synthèse de ces émissions est présenté ci-dessous :

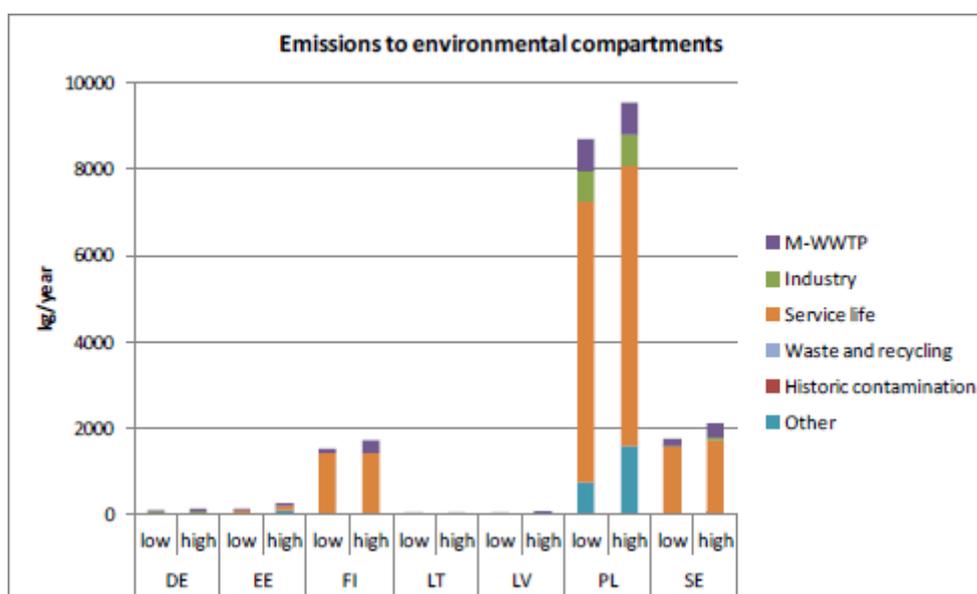


Figure 5 : Flux total de OP et de OPE par pays vers l'environnement (air, terre et eaux de surface – reproduction issue de (Hanna Andersson et al., COHIBA, 2012)

Note : DE : Allemagne, EE : Estonie, FI : Finlande, LT : Lituanie, LV : Lettonie, PL : Pologne, SE : Suède

Ce diagramme montre que la première source d'octylphénols et d'éthoxylates d'octylphénol provient de l'utilisation de biens de consommations (« service life »). Il est estimé qu'il s'agit à près de 100% de l'abrasion des pneus.

Il est néanmoins noté dans cette étude que les émissions provenant de la présence en tant qu'impureté des OP et des OPE dans les NP et les NPE a été difficile à estimer par manque de données.

## 5. ANALYSE D'ARTICLES MIS SUR LE MARCHÉ FRANÇAIS

Dans le cadre de cette étude, des analyses ont été réalisées pour vérifier les concentrations en AP et APE présents dans certains articles. Ces analyses chimiques s'inscrivent dans une démarche itérative qui vise à améliorer progressivement la connaissance des origines des émissions des AP et APE dans l'environnement.

Ce paragraphe présente les articles sélectionnés pour analyse, la méthode employée lors des analyses et les résultats.

### 5.1 SELECTION DES ARTICLES A ANALYSER

Les sections 3 et 4 montrent la variété et l'étendue des applications des AP et des APE dans l'économie française. Dans le cadre de cette étude, le nombre d'analyses d'articles possible est de 30. Une part restreinte des sources possibles d'AP et d'APE est couverte. Il est donc choisi de concentrer les analyses autour de quelques types d'articles.

Les articles à analyser ont été sélectionnés sur la base :

- des principaux usages connus et autorisés des composés, susceptibles de donner lieu à des émissions significatives dans l'environnement aquatique;
- des études disponibles de quantification des émissions d'AP et d'APE;

Un premier choix est l'étude des textiles sur le marché des particuliers qui, selon les études européennes les plus récentes, sont la première source des émissions de NPE vers les eaux usées (40-50% selon le projet COHIBA et la KEMI (H. Andersson, 2012 ; KEMI, 2013)). Les objectifs de ces analyses sont de :

- confirmer que les résultats des études précitées sont applicables au cas français ;
- dans l'optique d'une efficacité accrue de potentiels contrôles, contribuer à mieux caractériser les types de textile qui présentent de fortes concentrations en NP et NPE.

21 articles d'habillement présentés ci-dessous ont été sélectionnés à cet effet :

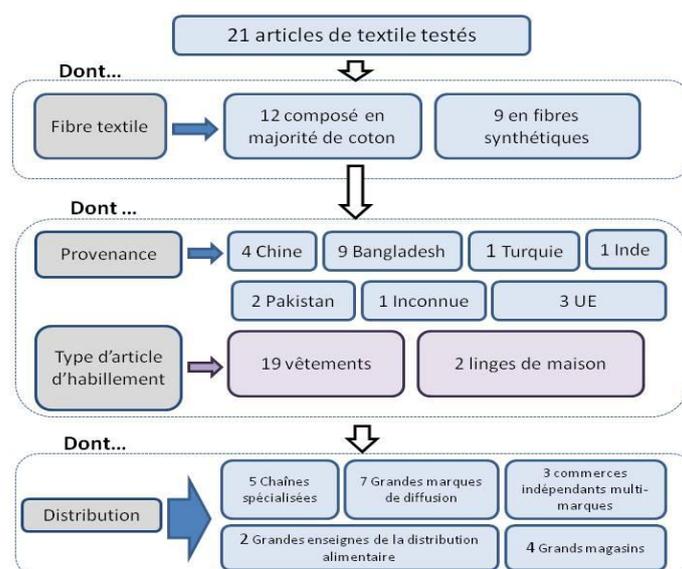


Figure 6 : Sélection des articles textiles

Le second choix se porte sur des produits nettoyants. Ceux-ci sont en effet considérés comme la seconde source d'émission de NPE vers le système de traitement des eaux usées (H.

Andersson, 2012). Le marché des produits nettoyants est cependant très fragmenté en fonction du type d'usagers des produits et la fonction des produits recherchés. Il est très probable que la présence de NPE dans ces produits est fortement dépendante de ces deux facteurs. Les analyses ont débuté avec l'étude de deux produits nettoyants domestiques, et se sont poursuivies avec l'analyse de trois produits nettoyants industriels.

Enfin les parties en contact avec le sol de trois pneumatiques usagés (très récemment démontés du véhicule) ont été analysées. Le choix s'est porté sur ces articles pour trois raisons :

- les pneumatiques sont considérés comme la première source d'émission d'octylphénol dans l'environnement (H. Andersson, 2012) ;
- ils représentent une source potentielle d'émission « diffuse », c'est-à-dire, des flux de polluants ne transitant peu ou pas par le système de traitement des eaux usées ;
- des usages de NP, NPE, OP et OPE sont identifiés dans la fabrication des pneus.

Ces articles ont été analysés au cours de deux campagnes.

Les annexes 2 et 3 présentent des inventaires des deux campagnes d'analyse réalisées dans le cadre de cette étude.

## **5.2 METHODE D'ANALYSE**

Ce paragraphe présente les méthodes employées pour les analyses des trois types d'articles. L'annexe 4 présente des éléments complémentaires sur les équipements utilisés.

### **5.2.1 TEXTILES**

Concernant les textiles, un projet de norme est en préparation : PR NF EN ISO 18254 « textiles-méthode de détection et de détermination des alkylphénols éthoxylés (APEO) ». Cette norme vise la mesure des octylphénols éthoxylés et nonylphénols étoxylés avec des chaînes carbonées allant de 2 à 15.

La prise d'essai s'est effectuée sur un gramme en prélevant différentes parties représentatives de l'article (la partie imprimée en particulier). Lorsque plusieurs parties distinctives étaient présentes, plusieurs échantillons ont été analysés pour un même article.

Les petits morceaux de textiles sont ensuite extraits par ultrasons au méthanol. L'extrait au méthanol est ensuite filtré sans autre nettoyage supplémentaire puis analysé par LC/MS/MS.

Cette méthode normée a été appliquée pour les échantillons de cette étude. Le domaine d'application de la méthode a été étendu pour permettre le cas échéant, la mesure des alkylphénols (non éthoxylés).

### **5.2.2 PRODUITS DE NETTOYAGE**

Aucune référence reconnue n'a été trouvée sur l'analyse individuelle des alkylphénols ou alkylphénols éthoxylés dans les détergents. Ainsi, ils ont été analysés avec la même technique que celle utilisée pour les textiles : par LC/MS/MS. Cet appareil permettant d'atteindre des limites de quantification extrêmement basses et compte tenu des niveaux attendus dans les produits étudiés (~0.1%), les détergents ont été dilués dans du méthanol avant injection et analysés.

### **5.2.3 PNEUMATIQUES D'AUTOMOBILE**

1 g de pneus (sous la forme de copeaux prélevés sur les parties en contact avec la chaussée) a été extrait par du méthanol par ultrasons suivant le protocole appliqué aux textiles. Les extraits ont été ensuite analysés par LC/MS/MS.

## 5.3 RESULTAT DES ANALYSES

Les résultats des analyses sont présentés successivement pour les textiles, les produits de nettoyage et les pneus.

### 5.3.1 TEXTILES

Les résultats détaillés de la première campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 5, tandis que ceux de la seconde campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 6.

Le tableau ci-dessous synthétise les résultats des analyses pour les textiles :

Tableau 9 : Synthèse des résultats des analyses de 29 textiles

µg/g de textile	OP	OPE	NP	NPE
Echantillon A	<LQ	2,24	2,49	1,33
Echantillon B	<LQ	<LQ	1,17	0,32
Echantillon C	<LQ	0,09	32,47	413,86
Echantillon D	<LQ	<LQ	1,98	27,64
Echantillon E	<LQ	<LQ	<LQ	9,16
Echantillon F	<LQ	<LQ	<LQ	5,59
Echantillon G	<LQ	<LQ	3,06	115,1
Echantillon H1 (tissu)	<LQ	5,05	2,3	8,51
Echantillon H2 (élastique)	<LQ	0,38	3,15	134,8
Echantillon I	<LQ	0,2	1,81	1,1
Echantillon J	<LQ	1,21	1,76	18,76
Echantillon K	<LQ	<LQ	2,23	<LQ
Echantillon L1 (tissu/doublure)	<LQ	<LQ	<LQ	1,19
Echantillon L2 (élastique)	3,14	5,34	3,01	54,51
Echantillon L3 (simili cuir)	2,76	0,13	2,68	6,63
Echantillon M1 (tissu)	<LQ	1,25	<LQ	2,46
Echantillon M2 (ceinture)	<LQ	0,53	<LQ	12,65
Echantillon N	<LQ	<LQ	1,03	1,6
Echantillon O	<LQ	<LQ	<LQ	0,64
Echantillon P	<LQ	0,42	9,22	434,57
Echantillon Q	<LQ	0,44	<LQ	2,59
Echantillon X	<LQ	<LQ	<LQ	0,05
Echantillon Y	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Echantillon Z	<LQ	1,93	<LQ	12,32
Echantillon AA	<LQ	<LQ	<LQ	1,19

Les résultats sont exprimés en µg/g de textile. Les concentrations déterminées pour les isomères individuels des nonylphénols éthoxylés (NPE) et des octylphénols éthoxylés (OPE) ont été sommées pour constituer un résultat global.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- les limites de quantifications de OP, OPE, NP et NPE sont dépassées dans respectivement 8, 52, 56 et 92% des cas ;

- les concentrations moyennes de OP, OPE, NP et NPE sont respectivement de 0,2 - 0,7 – 2,7 et 50,7 mg/kg de textile ;
- les concentrations médianes de OP, OPE, NP et NPE sont respectivement de 0 - 13 – 14 et 23 mg/kg de textile ;
- parmi les NPE, le composé le plus courant est le NPE7O ;
- parmi les OPE, le composé le plus courant est le OPE10;
- 14% des textiles analysés ont des concentrations en NPE supérieures à 100 mg/kg, 52% entre 20 et 100 mg/kg, 24% entre 20 et 1 mg/kg et 24% inférieures à 1 ou non quantifié ;
- les textiles ayant pour origine la Chine et le Bangladesh sont ceux qui présentent les concentrations les plus importantes ;
- les textiles ayant comme matière le coton et l'élasthane sont ceux qui présentent les concentrations les plus importantes ;
- les couleurs ne semblent pas influencer sur les concentrations de NPE ;
- les résultats suggèrent des concentrations en NPE plus importantes dans les vêtements de bas de gamme ;

Ces résultats confirment une présence d'AP et d'APE dans les textiles importés. Si la valeur moyenne de concentration de NPE dans les textiles est inférieure à celle retenue par KEMI pour son estimation des flux de NPE rejetés vers les eaux usées (50,7 mg/kg contre 107 mg/kg), la médiane est elle supérieure (23 mg/kg contre 5 mg/kg).

Il peut être conclu que ces résultats confirment les ordres de grandeur présentés par la KEMI et les estimations de flux associées pour les textiles importés en France, et justifient une action pour limiter la teneur en NPE dans les textiles importés dans l'Union Européenne et une surveillance de la mise en œuvre de ces dispositions en France.

### 5.3.2 PRODUITS DE NETTOYAGE

Les résultats détaillés de la première campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 5, tandis que ceux de la seconde campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 6.

Le tableau ci-dessous synthétise les résultats des analyses pour les produits nettoyants :

*Tableau 10 : Synthèse des résultats des analyses de 5 produits nettoyants*

En µg/g	Marché	OP	OPE	NP	NPE
<b>Echantillon U</b>	Grand public	0,14	<LQ	0,05	<LQ
<b>Echantillon V</b>	Grand public	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Echantillon AB</b>	Professionnel	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Echantillon AC</b>	Professionnel	<LQ	39	<LQ	<LQ
<b>Echantillon AD</b>	Professionnel	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- les limites de quantification sont rarement dépassées pour le OP, l'OPE et le NP ;
- les limites de quantification sont jamais dépassées pour le NPE ;
- les concentrations relevées sont très faibles.

Ces résultats sont en contradiction avec les éléments présentés dans le paragraphe 4 et l'hypothèse selon laquelle des usages d'AP et d'APE dans les produits nettoyants industriels expliquent 44% des émissions (hors émissions liées aux textiles importées). Des usages très spécifiques sont possibles (joaillerie, certains nettoyants pour véhicule), mais une utilisation généralisée est exclue.

De plus, l'INERIS remarque que la fabrication de produits nettoyants industriels reste locale. L'importation de produits hors Union Européenne en grande quantité est exclue.

L'importance de cet usage des AP et APE dans le processus d'émissions de NP dans l'environnement doit être réévalué.

### 5.3.3 PNEUMATIQUES D'AUTOMOBILE

Les résultats détaillés de la première campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 5, tandis que ceux de la seconde campagne d'analyse sont fournis dans l'annexe 6.

Le tableau ci-dessous synthétise les résultats des analyses pour les pneumatiques :

*Tableau 11 : Résultats des analyses sur 3 pneumatiques d'automobiles*

En µg/g	4tOP	OPEO	NP	NPE
Echantillon R	<LQ	0,21	4,58	89,47
Echantillon S	20,97	0,27	20,39	9,18
Echantillon T	<LQ	0,57	2,56	121,16

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- les limites de quantifications de OPE, NP et NPE sont systématiquement dépassées ;
- lors de la mesure de OP, un seul des trois cas étudiés présente des concentrations qui dépassent les limites de quantification ;
- la concentration moyenne est en OPE, NP et NPE est respectivement de 0,35, 9,18 et 73,27 mg/kg de pneumatique ;
- parmi les NPE, les composés les plus courants sont les NPE7O ;
- parmi les OPE, les composés les plus courants sont les OPE7O.

Ces résultats ne montrent pas une présence importante et systématique d'octylphénols ou d'éthoxylates d'octylphénol dans ces pneumatiques.

Les concentrations en NP obtenues à travers ces analyses sont du même ordre de grandeur que les hypothèses retenues pour l'approche de quantification des émissions de nonylphénols aux Pays-Bas (Deltares, TNO, 2015).

Cependant, ces résultats soulignent que si la présence de nonylphénols est bien prise en compte, la présence de OP et de NPE (et de OPE) ne l'est pas.

Les émissions dues à l'usure des pneus pourraient donc être en réalité supérieures à celles estimée par Deltares et le TNO.

## 5.4 REEVALUATION DES ESTIMATIONS DES EMISSIONS DE NONYLPHENOLS EN FRANCE

Les analyses réalisées dans le cadre de cette étude permettent de :

- confirmer les hypothèses relatives à des émissions de nonylphénol provenant des textiles importés ;
- mettre en doute l'hypothèse d'émissions de nonylphénol provenant d'usages d'éthoxylates de nonylphénol dans les produits nettoyants ;
- interroger la possibilité d'émissions plus importantes de nonylphénols provenant de l'utilisation d'éthoxylates de nonylphénol dans la fabrication des pneus.

Ces résultats conduisent à une réévaluation des estimations réalisées dans le paragraphe 4.

Tableau 12 : Estimations des émissions de NP en France

Origines	Emissions annuelles vers le système des eaux usées (FR)	Emissions annuelles vers les eaux de surface (FR)
Emissions aux usages des NP	0,83 tonnes de NP	0,15 tonnes de NP
Emissions liées à la présence de NPE dans les textiles importés	33,4 tonnes de NP <sub>equ</sub>	2,1 tonnes de NP
Emissions aux autres usages des NPE	4,8 tonnes de NP <sub>equ</sub>	0,3 tonnes de NP
Emissions aux usages des autres dérivés des NP	9,4 tonnes de NP <sub>equ</sub>	0,59 tonnes de NP
<b>Total</b>	<b>48,43 tonnes de NP<sub>equ</sub></b>	<b>3,14 tonnes de NP</b>

De même, le schéma de synthèse sur les processus menant aux émissions de NP dans l'environnement peut être révisé :

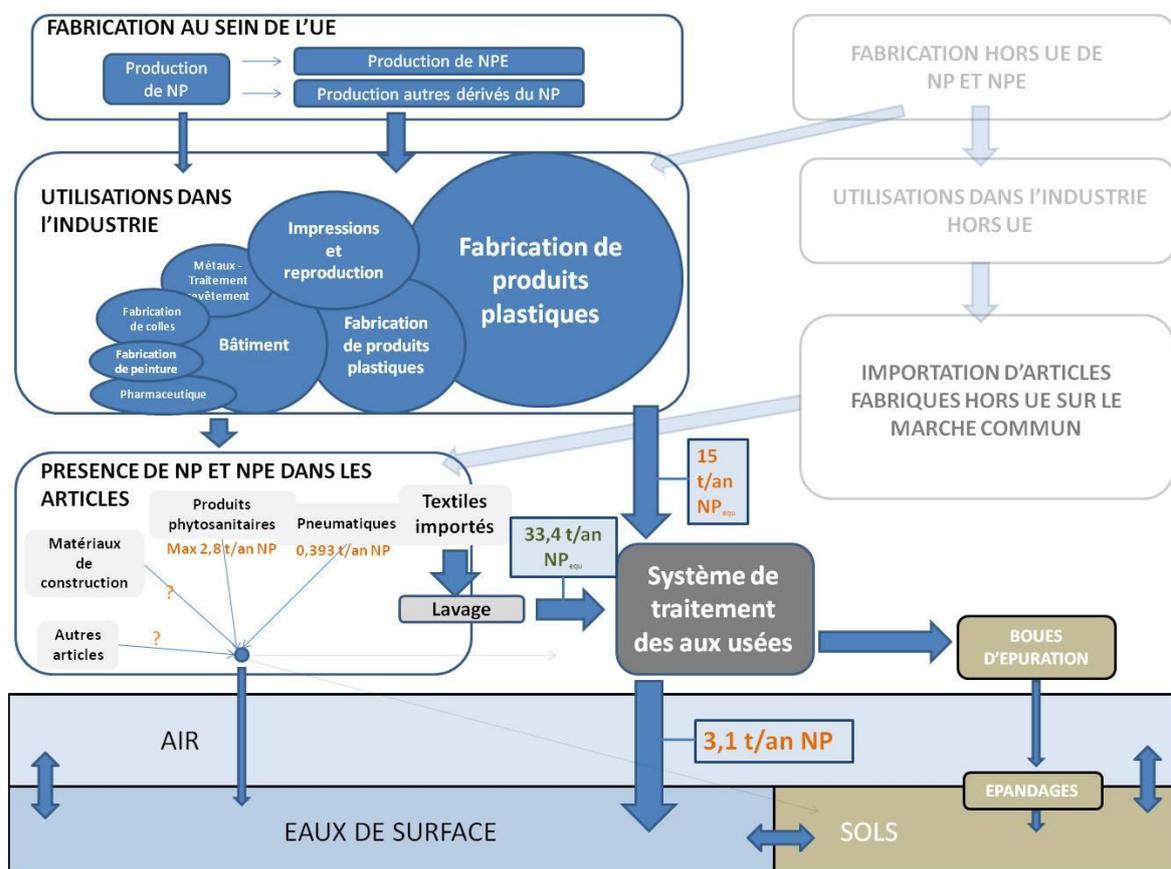


Figure 7 : Processus menant aux émissions de NP dans l'environnement - révision

## **6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**

Le recensement des usages des AP et APE dans l'industrie permet d'apprécier la variété des articles et des activités qui peuvent être à l'origine d'émissions de NP dans l'environnement. Une estimation théorique de ces émissions est réalisée, à partir de données collectées par KEMI. Cette estimation permet de hiérarchiser les sources potentielles des émissions.

Selon ces estimations, la source principale est l'importation de produits textiles fabriqués hors Union Européenne via leur lavage.

Des analyses ont été réalisées par l'INERIS sur 21 vêtements achetés sur le marché français, de marques et de provenances variés. Les résultats des analyses confirment ce diagnostic ainsi que les ordres de grandeur retenus par KEMI sur la présence de NPE dans les textiles importés. Une limitation des concentrations de NPE dans les textiles importés dans l'Union Européenne, actuellement en cours d'instruction la Commission sur proposition de la Suède, constituerait donc une politique efficace pour baisser les émissions de NP. Si cette proposition est adoptée, les contrôles pourront être particulièrement attentifs aux concentrations de NPE (notamment NPE70) dans les vêtements en coton et en élasthanne de bas de gamme.

La seconde source de NP identifiée à l'aide des estimations basées sur KEMI est l'emploi de NPE dans les produits nettoyants industriels. Deux produits nettoyants domestiques et trois produits nettoyants industriels ont été analysés dans le cadre de cette étude. Aucun de ces produits ne contenait de concentrations importantes de NPE. Ce constat conduit à la réévaluation de l'importance de cet usage pour les émissions de NP dans l'environnement et ré-orienter les recherches futures vers d'autres usages de AP et de APE : par exemple, les stabilisateurs utilisés pour la fabrication de plastiques et dans usages dans les peintures.

Certaines références identifient l'usage d'OP et d'OPE dans les pneumatiques et leur abrasion sur les routes comme la principale source d'émissions d'OP dans l'environnement. Dans le cadre de cette étude, trois pneumatiques usagés ont été analysés. Si la présence d'OP a été relevée, c'est les concentrations en NPE qui se sont révélées être les plus significatives. Cette présence peut impliquer une sous-évaluation significative des émissions de NPE dues à l'abrasion des pneus et nécessite des investigations complémentaires.

L'étude rappelle en outre le rôle d'émissions diffuses issues d'usage de produits contenant des AP et APE, et ne transitant pas par le système des eaux usées. Dans ce rapport, les éléments relatifs aux émissions provenant de pneumatiques et de deux autres types d'article sont présentés. Il s'agit des matériaux de construction et de pesticides. Les éléments disponibles sur les émissions en provenance de matériaux de construction et en particulier de béton sont contradictoires. Des recherches complémentaires sur ce sujet sont nécessaires, notamment en raison de l'important potentiel en émissions que représente cet usage. Enfin, un pesticide contenant des NPE (90%) et échangé sur le marché français a été identifié. Ce produit bénéficie d'une extension d'autorisation d'usage, accordée par les autorités françaises et portée à Décembre 2016.

## **7. BIBLIOGRAPHIE**

### **Textes législatifs et réglementaires :**

- Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 Octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ;
- Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 Décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau ;
- 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) ;
- Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 Décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

### **Sites Internet :**

1. Banque mondiale : <http://www.worldbank.org/>
2. Eurostat : <http://ec.europa.eu/eurostat/fr/home>
3. ECHA – base de donnée PIC : <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/pic/chemicals>
4. Ministère de l'Agriculture – base de données e-phy : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

### **Documents**

1. AMEC, 2012, European Chemical Agency, Abatement costs of certain hazardous chemicals, Lot 2 (Nonylphenol and nonylphénol éthoxylates in textiles). Forthcoming report, not published at this date. AMEC Environmental & Infrastructure UK Limited. 2012.
2. Hanna Andersson, Anna Palm Cousins, Jenny Westerdahl, Hendrik Braun, Linus Bergfors, Eva Brorström-Lunden, Maria Pettersson, Tonie Wickman, Arne Jamtrot, Helena Parksman, Janusz Krupanek, Juris Fridmanis, Valters Toropovs, Matti Verta, Ulf Nielsen, 2012a. Major sources and flows of the Baltic Sea Action Plan Hazardous Substances, WP4 Final report, COHIBA Project Consortium ;
3. H. Andersson, A.P. Cousins, E. Brorström-Lunden, M. Pettersson, K. Holmström, S. Fischer, H. Parkman, 2012b. Summary report Sweden, Work package 4: identification of sources and estimation of inputs/impacts on the Baltic Sea, COHIBA Project consortium ;
4. ASPA-INGRECOS, 2014. Brochure ASPA sur les produits tensio-actifs ;
5. Banque mondiale, 2015. Indicateurs du développement dans le monde. Données téléchargés le 12/11/2015, dernière actualisation le 14/10/2015 ;
6. Cladère Mathieu, 2012. Sources, transferts et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine – cas de l'Ile-de-France, Université Paris-Est, Ecole doctorale : Sciences ingénierie et Environnement ;
7. Commission européenne, 2002. RAR-European Risk assessment – 4-nonylphénol (branched) and nonylphénol ;
8. Deltares, TNO, 2015. Bandenslijtage wegverkeer, Rijkswaterstaat;
9. Ecotlc, 2010. Rapport d'activité 2010, Ecotlc ;
10. Environnement Canada et Santé Canada, 2001. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation - Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés.
11. Greenpeace 2012. Dirty Laundry: Reloaded. How big brands are making consumers unwitting accomplices in the toxic water cycle. Amsterdam: Greenpeace International.

12. INERIS, 2005. Etude de l'analyse des Alkylphénols DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0113 ;
13. INERIS, 2006. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Octylphénols ;
14. INERIS, 2007. Estimation des expositions multisources liées à une substance – les alkylphénols, rapport d'étude n°DRC-07-83786-12557A;
15. INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols, DRC-11-118962-11079A ;
16. Institut Français de la mode, 2014. Comext période Janvier-Décembre 2013 ;
17. KEMI (Swedish chemical agency), 2013. Annex XV restriction report, Proposal for a restriction, Nonylphenol and nonylphenolethoxylates in textiles ;
18. K. Lamprea, A. Bressy, C. Mirande-Bret, E. Caupos, M.C. Gromaire, 2013. Processus d'émission de micropolluants par lessivage : étude du potentiel d'émission d'alkylphénols et de bisphénol-A par les matériaux de construction et l'automobile. Colloque de clôture des programmes INOGEV et GDEP, Nantes, France ;
19. K. Lampréa-Bretau et M.C. Gromaire, 2013. Rapport d'avancement sur les processus d'émissions par lessivage. Déliverable. INOGEV Projet ANR 09-Vill0001-01.60p. (éléments pris dans C. Sebastian, Thèse : Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain : performance en matière de piégeage des micropolluants, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2013) ;
20. Månsson, N., Sörne, L., and Wahlberg, C., 2008. Sources of Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates in Wastewater- A Substance Flow Analysis in Stockholm, Sweden. Water, Air and Soil Pollution: Focus, 8(5-6), 445-456 ;
21. OECD, 2004. Emission scenario document on additives in rubber industry, OECD series on emission scenario documents number 6, ENV/JM/MONO(2004)11, Paris;
22. OECD, 2011. Resource compendium of PRTR release estimation techniques. Part IV: summary of techniques for releases from products version 1.0, OECD environment health and safety publications series on pollutant release and transfer registers No.12 (Part.2), ENV/JM/MONO(2011)/PART2, Paris;
23. OSPAR, 2003. OSPAR background document on octylphenol, Hazardous substances series.
24. Reuters, 2013. Le prêt-à-porter chute en France mais progresse à l'export, Pascale Denis, 19 Février 2013 ;
25. SOeS, 2015. Chiffres clés de l'environnement Edition 2015, Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, Commissariat général au développement durable, Service de l'observation statistiques, Sous-direction de l'information environnementale, Paris ;
26. Strub M.P., 2010. n° C.A.S. du nonylphénol et de l'octylphénol, AQUAREF-INERIS ;
27. UIT, 2013. Chiffres clés France, Union des industries textiles de France ;

## ANNEXE 1: SELECTION DES ARTICLES A ANALYSER

Les articles à analyser ont été sélectionnés sur la base

- d'une part des principaux usages connus et autorisés des composés, susceptibles de donner lieu à des émissions significatives dans l'environnement aquatique;
- des résultats des études disponibles de quantification des émissions;

et en tenant compte des contraintes budgétaires de l'étude qui limitent le nombre d'achats d'articles.

Il a été choisi en particulier de cibler un nombre limité de type d'article plutôt que de tester un grand nombre d'articles différents. Ce choix permet de rendre les résultats des analyses plus significatifs.

Les articles choisis sont les suivants :

- les articles textiles (notamment articles importés) : une des sources majeures d'émissions de NPE ;
- les agents nettoyants ; bien que la réglementation n'autorise plus les NP/NPE dans ce type d'article lorsqu'ils sont à usage domestique; certaines études suggèrent que leur emploi est à l'origine d'émissions importantes (15-30% des émissions de NPE vers le système de traitement des eaux usées selon l'étude COHIBA (H. Andersson, 2012) ;
- les pneumatiques, qui seraient la source majeure des émissions d'OP/OPE (H. Andersson, 2012).

Le budget de l'étude rend possible l'analyse d'environ 29 articles achetés sur le marché français. Cette partie du rapport présente la démarche qui est utilisée pour définir les 29 articles.

### Limite de significativité de l'échantillon

La présente étude se base sur un échantillon de 29 articles sélectionnés sur le marché des textiles, des produits de nettoyage français et de pneus. Ce nombre est très faible en comparaison des volumes de vente présents dans ces marchés, et il ne sera pas possible d'atteindre une significativité statistique acceptable de l'échantillon analysé.

Les résultats de cette étude ne seront ainsi pas en mesure de dresser un panorama statistique de la contamination de NP, NPE, OP et OPE dans les articles vendus en France.

Ils peuvent néanmoins contribuer à identifier des recours systématiques à ces produits dans certains secteurs, et fournir des éléments d'explications à la présence des alkylphénols et leurs éthoxylates dans les milieux aquatiques.

### Articles textiles

Selon les résultats du projet COHIBA (H. Andersson et al., 2012), les articles textiles importés sont responsables de 40% des émissions de NPE vers le système des eaux usées.

Des articles de textile importés sont donc ciblés pour effectuer des analyses. Il est choisi de sélectionner ces articles sur la base de trois critères :

- les proportions d'articles contaminés en NPE constatés en Europe ;
- les caractéristiques du marché national ;
- les textiles effectivement disponibles dans les marchés visités.

### Occurrence des NPE dans les textiles importés

La proposition suédoise de restriction des NP/NPE dans les textiles (KEMI, 2013) propose une valeur limite pour la concentration de NP et de NPE de 100 mg/kg de textile pour les produits importés dans l'Union Européenne. Dans cette étude, et en cohérence avec cette proposition, la concentration limite à partir de laquelle un textile est considéré comme « contaminé » est définie à 100 mg/kg de textile.

11 études quantifiant les concentrations de NP et de NPE ont été synthétisés par la KEMI. La plupart de ces études a été menée dans des pays membres de l'Union Européenne. Ces 11 études totalisent 392 analyses sur des types de textiles et des pays de fabrication variés (T-shirt,

sous-vêtements, jeans, serviettes, etc.). Sur ces 392 articles, 18% comportaient des concentrations supérieures à 100 mg/kg de textile, soit environ un article sur 5.

Nous essayons donc d'analyser, dans la mesure du possible, au moins 5 articles de même nature.

#### Représentativité des articles choisis

Il est décidé de consacrer environ la moitié des analyses effectuées dans cette étude aux textiles (40% des émissions).

Les importations françaises dans l'habillement et les textiles se sont élevées en valeur respectivement à 16 milliards d'€ et 5,8 milliards d'€ en 2013 soit un total de 21,8 milliards d'€ (Institut Français de la mode, 2014).

Le tableau ci-dessous présente la provenance des importations d'articles d'habillement:

*Tableau 13 : Part des pays partenaires de la France (en valeur) dans les importations du secteur de l'habillement*

<b>Pays</b>	<b>Proportion (% des importations totales en valeur)</b>
Chine	33,16%
Italie	8,88%
Bangladesh	8,68%
Turquie	6,56%
Maroc	4,91%
Autres	37,79%

Au niveau mondial, 66% de la production de textile concerne des fibres synthétiques et 33% du coton (UIT, 2013). Dans le cadre de cette étude, il est supposé que cette répartition est applicable en France.

Selon Reuters (Reuters, 2013), 33% des articles d'habillement sont distribués par des chaînes spécialisées (Zara et H&M sont cités comme exemple de ce type de magasin), 19% par des commerces indépendants multi-marques, 10% par des marques de grande diffusion (sont cités Kiabi, la Halle aux vêtements), 6,3% aux « grands magasins » et 5,7% aux grandes enseignes de la distribution alimentaire (Carrefour, Leclerc ou Auchan sont cités ici).

Enfin, parmi les articles d'habillement distribués en France, 82% de ces articles sont des vêtements, 11% des chaussures et 7% du linge de maison selon Ecotlc (Ecotlc, 2010).

La présence de NP et de NPE n'est qu'indirectement liée au distributeur (les pratiques des fabricants étant le facteur déterminant). Cependant, compte tenu de l'absence de visibilité sur les répartitions du marché entre les différents fabricants ; et dans le but de choisir un échantillon cohérent avec les habitudes de consommation française, il a été choisi d'utiliser les informations présentées ci-dessus pour sélectionner les articles à analyser. Trois articles produits au sein de l'Union Européenne ont été ajoutés à cet échantillon pour permettre de servir d'article témoin.

Les informations présentées ci-dessus ont été combinées pour rassembler un échantillon qui est le plus représentatif possible.

Le graphique ci-après présente cet échantillon :

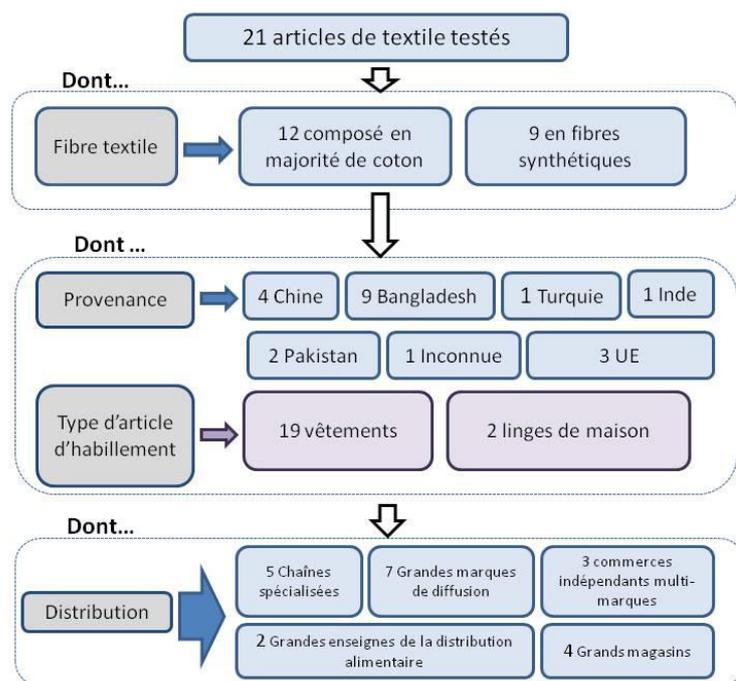


Figure 8 : Sélection des articles textiles

### **Produits nettoyeurs**

Selon H. Andersson et al. (Hanna Andersson et al., 2012) le nettoyage industriel et institutionnel pourrait être responsable de 15 à 30% des émissions de NPE vers les usines de retraitement des eaux usées.

Les informations récupérées dans le cadre de cette étude n'ont pas permis de déterminer les parts de marché des différents produits utilisant des tensioactifs non-ioniques et *a fortiori* des NPE.

En conséquence, et compte tenu des limites budgétaires de cette étude, il a été choisi :

- d'analyser deux agents nettoyeurs domestiques : la teneur en NPE dans ces produits est très strictement réglementée et la présence de ces composés est très peu probable. Ces analyses permettent de former un « groupe témoin » ;
- d'analyser trois agents nettoyeurs industriels : la présence de NPE dans ces produits est réglementée mais il est possible de déroger dans certaines conditions. Pour garantir une significativité minimale des tests, il est choisi de se concentrer toutes les analyses sur un seul type de produits de nettoyage industriel : les dégraissants.

### **Pneumatiques**

Une source majeure d'OP dans l'environnement peut être la présence de ces composés dans les pneumatiques de véhicules. Il est en effet possible que ces composés soient libérés dans l'environnement aquatique du fait de l'abrasion des pneus.

Il est également noté que les NPE sont utilisées pour la fabrication de pneus.

Il est ainsi choisi d'analyser 3 pneus de véhicules particuliers, de marques différentes dans le cadre de cette étude.

## ANNEXE 2: INVENTAIRE DES ARTICLES ANALYSES AU COURS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

Echantillon	Dénomination	Type de magasin d'achat	Matière	Provenance
A 	Tshirt manches longues rouge - enfant	Grande enseigne de la distribution alimentaire	100% Coton	Bangladesh
B 	Top rose - Femme	Chaîne spécialisé	92% polyamide - 8% élastane	Portugal
C 	Bermuda à fleur violet et blanc - Femme	Commerce indépendant multimarques	92% coton - 8% élastane	Chine
D 	Tshirt noir "Réunion" - Homme	Commerce indépendant multimarques	100% coton	Inde
E 	Tshirt noir manches longues - Femme	Grande marque de diffusion	100% coton	Bangladesh
F 	Chemise rouge à carreaux noirs - Homme	Grande marque de diffusion	100% coton	Bangladesh
G 	Tshirt gris - femme	Commerce indépendant multimarques	Viscose 75% + Polyester 20% + Elasthane 5%	Chine
H 	Caleçon AngryBirds - Homme	Grand magasin	50% x (96% PE + 4% Elasthane) + 50% x (95% Coton + 5% Elasthane)	Chine
I 	Legging tigré gris - Femme	Grande enseigne de la distribution alimentaire	96% Polyamide - 4% Elasthane	Turquie
J 	Parrure de lit Friandise - Linge de maison	Grand magasin	100% coton	Pakistan

K		Rideau de douche - Linge de maison	Grand magasin	85% polyethylene- 15%EVA	Pakistan
L		Blouson bleu - Homme	Chaîne spécialisé	100% polyester	Chine
M		Jean enfant 24 mois - Enfant	Grande marque de diffusion	100% Coton	Bangladesh
N		Tshirt manche longue maternité rose fushia - Femme	Grande marque de diffusion	96% viscose-4% élastane	Bangladesh
O		gilet enfant 10A noir et vert - Enfant	Grande marque de diffusion	100% coton	Bangladesh
P		gilet enfant 18 mois jaune	Grande marque de diffusion	80% coton-20% polyamide	Bangladesh
Q		collant noir xl - Femme	Grande marque de diffusion	93% polyamide-7% élastane	Italie
R		Pneu usagé Ventus 12 250/50ZR17	X	-	Hongrie
S		Pneu usagé RainExpert 185/60 R15 H XL	X	-	Portugal
T		Pneu usagé Energy Saver 185/65 R15	X	-	Italie
U		Lessive Liquide active Clean	Grande enseigne de la distribution alimentaire	5-15% agent de surface anionique et agent de surface non-anionique, <5% savon, parfum,phosphona tes...	-
V		Nettoyant multisurface dégraissant citron	Grande enseigne de la distribution alimentaire	<5% savon, agent de surface anionique et agent de surface non- anionique....	Europe

## ANNEXE 3: INVENTAIRE DES ARTICLES ANALYSES AU COURS DE LA SECONDE CAMPAGNE

Echantillon	Dénomination	Type de magasin d'achat	Matière	Provenance
X	 T-shirt jaune - femme	Grand magasin	100% coton	Portugal
Y	 Top Or-brun - femme	Chaîne spécialisée	93% viscose - 7% elasthane	Bangladesh
Z	 Pyjama Jaune - Enfant (2 ans)	Chaîne spécialisée	100% coton	Bangladesh
AA	 Sweat shirt jaune - homme	Chaîne spécialisée	86% coton 14% polyester	Inconnue
AB	 Nettoyant Multi-usage "SHP multi HP alcalin"	Achat direct sur Internet	EDTA et ses sels alcalins <3%, agent de surface anionique <15%, hydroxide de sodium	France
AC	 Dégraissant universel alcalin	Achat direct sur Internet	Contient de l'hydroxide de sodium	France
AD	 Dégraissant alcalin	Achat direct sur Internet	X	France

# ANNEXE 4 : METHODE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE/ SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM

## HPLC/MS/MS

### Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'analyse est un ensemble WATERS® constitué :

- d'une pompe quaternaire: Acquity UPLC H-Class Quaternary Solvent Manager,
- d'un four pour régulation en température de la colonne de chromatographie : Acquity UPLC - Column Manager,
- d'un passeur d'échantillon: Acquity UPLC Sample Manager –Flow Through Needle,
- d'un analyseur triple quadripôles Acquity UPLC TQD,
- d'une colonne HPLC Acclaim Mixed-Mode HILIC-1 3µm (2,1 x 150mm) Thermo®.

### Paramètres chromatographiques

Injection de 5 µL de solution dans le MeOH

dans les conditions suivantes :



### Pompe quaternaire Acquity UPLC QSM

Les composés sont élués en phase inverse par un gradient Eau/Acétonitrile (ACN) contenant 2 mM d'acétate d'ammonium (AcNH<sub>4</sub>).

Les conditions de gradient de la pompe sont les suivantes :

Tableau 14 : Paramètres pompe en LC

Temps (min)	Débit (mL/min)	Voie A Acétonitrile	Voie D2 Eau + 2 mM AcNH <sub>4</sub>
Initial	0,3	42	58
6	0,3	42	58
8	0,3	75	25
10	0,3	95	5
12	0,3	95	5
12,1	0,3	42	58

Solvant de purge : MeOH

Solvant de lavage : MeOH (lavage après injection pendant 6s).

Seal Wash : Eau/5% Isopropanol

Echantillons réfrigérés à +8 °C.

Four: Acquity UPLC Column Manager

La température du four est réglée à 30 °C.

### **Paramètres de spectrométrie de masse : TQD Acquity**

Le choix du type d'ionisation, des fonctions MRM, de la tension de cône et l'énergie de collision pour obtenir un maximum de sensibilité sur les ions fils formés, ont été fait en tenant compte de la bibliographie.

Les paramètres du tune ont été fixé dans des conditions standards.

Tune

Tableau 15 : Paramètres MS en LC pour les Alkylphénols

<b>Paramètres Généraux</b>	
Mode d'ionisation	ElectroSpray positif (ESI-)
Tension du capillaire	2,8kV
Température de la source	150°C
Température du gaz de désolvation N2	350°C
Débit du gaz de désolvation N2	800 L/h
Débit du gaz de Cône N2	25 L/h
Mode d'acquisition	MRM
Débit de gaz de collision Ar	0,17 mL/min

Tableau 16 : Paramètres MS en LC pour les Alkylphénols éthoxylés

<b>Paramètres Généraux</b>	
Mode d'ionisation	ElectroSpray négatif (ESI+)
Tension du capillaire	3kV
Température de la source	150°C
Température du gaz de désolvation N2	350°C
Débit du gaz de désolvation N2	800 L/h
Débit du gaz de Cône N2	25 L/h
Mode d'acquisition	MRM
Débit de gaz de collision Ar	0,17 mL/min

Transitions MRM

Tableau 17 : Transitions et énergies de collision LC/MS

Temps min	Fonction	Mode Ionisation	Channels	Composés	Ion Parent m/z	>	Ions Fils m/z	Dwell Time (s)	Tension de Cône (V)	Energie de Collision (eV)
De 0 à 9,27	1	ESI+	1	OP1EO	268	>	113	0.026	15	10
			2	OP2EO	312.2	>	183.3	0.026	19	12
			3	OP3EO	356.1	>	227.2	0.026	20	13
			4	OP4EO	400.1	>	271.1	0.026	19	16
			5	OP5EO	444.2	>	315.1	0.026	18	18
			6	OP6EO	488.2	>	359.1	0.026	28	18
			7	OP7EO	532.2	>	133.2	0.026	29	23
			8	OP8EO	576.2	>	133.2	0.026	32	26
			9	OP9EO	620.3	>	133.2	0.026	33	27
			10	OP10EO	664.4	>	133.2	0.026	35	28
			11	OP11EO	708.4	>	133.2	0.026	38	30
			12	OP12EO	752.5	>	133.2	0.026	40	30
			13	OP13EO	796	>	133.2	0.026	40	31
			14	OP14EO	840	>	133.2	0.026	40	33
			15	OP15EO	884	>	133.2	0.026	40	33
				2	ESI-	1	4tOP	205	>	133
9,27 à 15	3	ESI+	1	4nNP2EO-d2	328	>	185	0.015	21	12
	4	ESI-	1	4nOP	205	>	106	0.015	45	20
			2	4nNP	219	>	106	0.015	40	22
	5	ESI+	1	NP1EO	282	>	127	0.015	14	10
			2	NP2EO	326	>	183	0.015	21	12
			3	NP3EO	370	>	227	0.015	21	14
			4	NP4EO	414	>	271	0.015	19	17
			5	NP5EO	458	>	133	0.015	24	22
			6	NP6EO	502	>	133	0.015	29	33
			7	NP7EO	546	>	133	0.015	31	25
			8	NP8EO	590	>	133	0.015	32	26
			9	NP9EO	634	>	133	0.015	34	28
			10	NP10EO	678	>	133	0.015	36	28
			11	NP11EO	722	>	133	0.015	38	30
			12	NP12EO	766	>	133	0.015	39	30
			13	NP13EO	810	>	133	0.015	42	31
			14	NP14EO	854	>	133	0.015	43	32
			15	NP15EO	898	>	133	0.015	45	32
			16	NP16EO	942	>	133	0.015	47	35
17	NP17EO	986	>	133	0.015	47	40			
18	NP18EO	1030	>	133	0.015	49	37			
	6	ESI-	1	4NP	219	>	133	0.015	45	38

## ANNEXE 5 : RESULTATS DETAILLES DE LA PREMIERE CAMPAGNE D'ANALYSE

Résultats obtenus pour l'analyse de l'octylphénol et octylphénol éthoxylés dans les échantillons (exprimés en µg/g)

En µg/g	4tOP	OPE10	OPE20	OPE30	OPE40	OPE50	OPE60	OPE70	OPE80	OPE90	OPE100
Limite de quantification	2,00	2,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sample A	<LQ	2,24	<LQ								
Sample B	<LQ										
Sample C	<LQ	0,09									
Sample D	<LQ										
Sample E	<LQ										
Sample F	<LQ										
Sample G	<LQ										
Sample H1	<LQ	5,00	<LQ	<LQ	0,03	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample H2	<LQ	<LQ	0,13	0,10	0,08	0,05	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample I	<LQ	<LQ	0,04	0,07	0,05	0,03	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ
Sample J	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,04	0,10	0,13	0,18	0,18	0,26	0,30
Sample K	<LQ										
Sample L1	<LQ										
Sample L2	3,14	5,34	<LQ								
Sample L3	2,76	<LQ	0,06	0,03	0,02	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample M1	<LQ	<LQ	0,16	1,06	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample M2	<LQ	<LQ	0,10	0,43	<LQ						
Sample N	<LQ										
Sample O	<LQ										
Sample P	<LQ	<LQ	0,20	0,22	<LQ						
Sample Q	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	0,08	0,14	0,09
Sample R	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	0,05	0,06	<LQ	0,04	0,03
Sample S	20,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06
Sample T	<LQ	<LQ	0,03	0,04	0,06	0,12	0,08	0,11	0,06	0,06	<LQ
Sample U	0,14	<LQ									
Sample V	<LQ										

**Résultats obtenus pour l'analyse du mélange technique nonylphénol et de nonylphénols étoxylés dans les échantillons (exprimés en µg/g.)**

En µg/g	NP	NPE10	NPE20	NPE30	NPE40	NPE50	NPE60	NPE70	NPE80	NPE90	NPE100	NPE110	NPE120	NPE130	NPE140	NPE150
Limite de quantification	1,00	4,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,40	0,04	0,04	0,04	0,20	0,04	0,10	0,04	0,10	0,20
Sample A	2,49	<LQ	0,09	0,08	0,08	0,12	<LQ	0,30	<LQ	0,28	<LQ	0,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample B	1,17	<LQ	0,10	0,22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ						
Sample C	32,47	4,17	12,95	60,39	84,83	72,08	71,10	57,71	18,99	17,97	8,44	2,69	1,14	0,98	0,42	<LQ
Sample D	1,98	<LQ	0,47	0,68	1,13	1,19	2,14	3,06	2,56	3,31	4,34	4,47	2,36	<LQ	1,93	<LQ
Sample E	<LQ	<LQ	0,10	0,10	0,15	0,41	0,80	0,76	1,15	1,18	1,85	1,39	1,27	<LQ	<LQ	<LQ
Sample F	<LQ	<LQ	0,17	0,40	0,63	0,43	0,73	0,72	0,67	0,58	0,33	<LQ	0,13	0,34	<LQ	0,47
Sample G	3,06	<LQ	0,67	1,85	4,27	7,00	13,74	17,50	14,03	15,11	13,98	10,30	7,98	3,90	3,36	1,40
Sample H1	2,30	7,87	0,12	0,21	0,14	0,09	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample H2	3,15	<LQ	3,35	5,64	6,59	7,81	17,25	20,38	17,71	18,32	13,69	9,98	6,49	4,76	1,27	1,56
Sample I	1,81	<LQ	0,61	0,24	0,11	0,05	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample J	1,76	<LQ	0,08	0,28	0,71	1,23	2,04	3,17	2,35	2,43	1,69	1,97	1,36	1,23	0,21	<LQ
Sample K	2,23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									
Sample L1	<LQ	<LQ	0,08	0,17	0,19	0,16	<LQ	0,12	0,08	<LQ	<LQ	0,38	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample L2	3,01	<LQ	3,17	4,18	3,77	3,73	6,51	7,00	5,61	5,81	4,60	3,59	2,49	1,70	1,11	1,25
Sample L3	2,68	<LQ	0,34	0,35	0,57	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	1,64	<LQ	<LQ	<LQ	2,50	<LQ	1,16
Sample M1	<LQ	<LQ	0,47	0,72	0,60	0,31	<LQ	0,26	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample M2	<LQ	<LQ	2,22	3,04	1,98	1,04	0,87	0,70	0,21	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	0,48	<LQ	1,82
Sample N	1,03	<LQ	0,03	0,10	0,21	0,12	<LQ	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,45	0,60	<LQ
Sample O	<LQ	<LQ	0,03	0,05	0,07	0,07	<LQ	0,20	0,13	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sample P	9,22	14,31	3,14	13,01	25,13	34,58	64,87	77,85	53,02	53,27	37,15	26,78	17,87	7,27	4,33	1,98
Sample Q	<LQ	<LQ	0,19	0,39	0,48	0,34	<LQ	0,42	0,19	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,38
Sample R	4,58	<LQ	2,24	3,11	4,56	6,19	10,47	13,56	7,89	10,43	7,95	7,84	6,20	3,40	3,60	2,01
Sample S	20,39	<LQ	0,53	0,54	0,45	0,64	2,07	0,81	0,52	0,72	0,62	0,56	0,87	0,20	0,29	0,35
Sample T	2,56	<LQ	2,48	6,32	11,97	14,70	23,89	27,06	14,02	10,56	4,56	2,79	1,91	<LQ	0,90	<LQ
Sample U	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									
Sample V	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ										

## ANNEXE 6 : RESULTATS DETAILLES DE LA SECONDE CAMPAGNE D'ANALYSE

**Résultats obtenus pour l'analyse de l'octylphénol et octylphénol éthoxylés dans les échantillons (exprimés en µg/g)**

en µg/g	OPE10	OPE20	OPE30	OPE40	OPE50	OPE60	OPE70	OPE80	OPE90	OPE100	4tOP
Limite de quantification textile	2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	4
sample X	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sample Y	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sample Z	<LQ	<LQ	0,02	0,09	0,16	0,24	0,29	0,35	0,40	0,37	<LQ
sample AA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Limite de quantification détergents	100,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	200,00
sample AB	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sample AC	<LQ	<LQ	<LQ	1,48	2,62	3,93	5,67	7,15	8,29	9,86	<LQ
sample AD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

**Résultats obtenus pour l'analyse du mélange technique nonylphénol et de nonylphénols étoxylés dans les échantillons (exprimés en µg/g)**

en µg/g	NPE10	NPE20	NPE30	NPE40	NPE50	NPE60	NPE70	NPE80	NPE90	NPE100	NPE110	NPE120	NPE130	NPE140	NPE150	NP
Limite de quantification textile	10,00	0,02	0,02	0,02	0,10	0,20	0,04	0,20	0,20	0,40	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
sample X	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sample Y	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									
sample Z	<LQ	0,26	0,42	0,56	0,46	<LQ	1,08	3,07	6,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
sample AA	<LQ	0,04	0,03	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Limite de quantification détergents	500	1	1	1	5	10	2	10	10	20	50	50	50	50	50	50
sample AB	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									
sample AC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									
sample AD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ									

## ANNEXE 7: RESULTATS DE CALCUL DES EMISSIONS DE NP, NPE ET DERIVES DE NP

### Estimation des émissions de nonylphénols liées aux usages de nonylphénols dans l'industrie

Product Category	Sector of Use	Release (tpa NP) to the wastewater treatment facility - SWEDEN	Release (tpa NP) to the wastewater treatment facility - EU	Release (tpa NP) to surface water - EU	Release (tpa NP) to the wastewater treatment facility - France	Release (tpa NP) to surface water - France
Paint, other solvent free for interior use	Construction industry	0,0297	1,574564644	0,346404222	0,203764673	0,037696465
Cast compounds	Industry for stone products	0,0196	1,039106634	0,228603459	0,134470963	0,024877128
Stabilizers	Industry for plastic products	0,0165	0,874758136	0,19244679	0,113202596	0,02094248
Paint, solvent based anti-corrosive for industrial use	Surface treatment and coating of metals	0,0151	0,800536233	0,176117971	0,103597527	0,019165543
Paint, other curing paint for interior use	Construction industry	0,0134	0,710409637	0,15629012	0,09193423	0,017007832
Adhesive, curing agent for industrial use	Construction industry	0,012	0,636187735	0,139961302	0,082329161	0,015230895
Paint, curing paint with anti-corrosive effect for other use	Industry for fabricated metal products	0,0092	0,48774393	0,107303665	0,063119023	0,011677019
Solvent	Paint industry	0,003	0,159046934	0,034990325	0,02058229	0,003807724
Paint, curing paint for other use	Construction industry	0,0022	0,116634418	0,025659572	0,015093679	0,002792331
<b>TOTAL (tpa NP)</b>		<b>0,1207</b>	<b>6,3990</b>	<b>1,4078</b>	<b>0,8281</b>	<b>0,1532</b>

## Estimation des émissions de nonylphénols liées aux usages d'éthoxylates de nonylphénol dans l'industrie

Product Category	Sector of Use	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - SWEDEN	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - EU	Release (tpa NP) to surface water - EU	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - France	Release (tpa NP) to surface water - France
Surface active agents, other	Industry for organic basic chemicals	1,687	89,43739242	5,589837026	11,57410786	0,723381742
Cleaner, other	Jeweller's shop	0,281	14,89739613	0,931087258	1,927874517	0,120492157
Car shampoo	Retail sale, except for such with motor vehicles	0,19	10,07297247	0,629560779	1,303545047	0,081471565
Printing ink remover	Publishers and printers; other industry for reproduction	0,179	9,489800381	0,593112524	1,22807665	0,076754791
Degreasing agents	Wholesale of chemical products	0,166	8,800597001	0,550037313	1,138886725	0,07118042
Multi-purpose cleaners	Manufacture of food products	0,101	5,354580103	0,334661256	0,692937104	0,043308569
Cleaner, others	Services	0,093	4,930454947	0,308153434	0,638050997	0,039878187
Binders for paints, adhesives	Paint industry	0,092	4,877439302	0,304839956	0,631190233	0,03944939
Cutting oil	Sale, maintenance and repair of motor vehicles	0,089	4,718392368	0,294899523	0,610607943	0,038162996
Cleaner, others	Sale, maintenance and repair of motor vehicles	0,074	3,923157699	0,245197356	0,507696492	0,031731031
Paint, other water based for exterior use	Paint shop	0,061	3,23395432	0,202122145	0,418506568	0,02615666
Rolling oil	Industry for basic metals	0,036	1,908563205	0,1192852	0,246987483	0,015436718
Degreasing agents	Industry for fabricated metal products	0,035	1,855547561	0,115971723	0,240126719	0,01500792
Screw-cutting oils	Wholesale of chemical products	0,029	1,537453693	0,096090856	0,198962139	0,012435134
Rust preventive, other	Surface treatment and coating of metals	0,025	1,325391115	0,082836945	0,171519085	0,010719943
Paint, other water based for interior use	Paint shop	0,016	0,848250313	0,053015645	0,109772214	0,006860763
Adhesive, water based for consumer use	Construction industry	0,015	0,795234669	0,049702167	0,102911451	0,006431966
Sealant	Construction industry	0,014	0,742219024	0,046388689	0,096050688	0,006003168
Putty	Construction industry+ Retail sale, except for such with motor vehicles	0,012	0,636187735	0,039761733	0,082329161	0,005145573
Base oils	Tanneries; industry for leather goods	0,01	0,530156446	0,033134778	0,068607634	0,004287977
Hardeners, other	Paint industry	0,01	0,530156446	0,033134778	0,068607634	0,004287977
Insulating materials, heat-cold	Construction industry	0,01	0,530156446	0,033134778	0,068607634	0,004287977
Pigments for paints and inks	Industry for dyes and pigments	0,009	0,477140801	0,0298213	0,061746871	0,003859179
Release agents, other	Industry for plastic and rubber products	0,009	0,477140801	0,0298213	0,061746871	0,003859179
Surface active agents, other	Paint industry	0,008	0,424125157	0,026507822	0,054886107	0,003430382

Product Category	Sector of Use	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - SWEDEN	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - EU	Release (tpa NP) to surface water - EU	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - France	Release (tpa NP) to surface water - France
Paint, other water based for exterior use	Construction industry	0,008	0,424125157	0,026507822	0,054886107	0,003430382
Motor oil	Retail sale, except for such with motor vehicles	0,007	0,371109512	0,023194345	0,048025344	0,003001584
Friction reducing agents	Paint industry	0,007	0,371109512	0,023194345	0,048025344	0,003001584
Paint, water based with flame retardant effect for interior use	Paint shop	0,006	0,318093868	0,019880867	0,04116458	0,002572786
Binders for paints, adhesives	Industry for glues	0,005	0,265078223	0,016567389	0,034303817	0,002143989
Raw material for production of plastics	Construction industry	0,005	0,265078223	0,016567389	0,034303817	0,002143989
Adhesive, water based for industrial use	Industry for wood and products of wood	0,005	0,265078223	0,016567389	0,034303817	0,002143989
Pigment paste	Paint shop	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Paint, other curing paint for interior use	Paint shop + Industry for fabricated metal products	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Putty	Construction industry	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Adhesive, water based for industrial use	Industry for pulp, paper and paper products	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Paint, other water based paint	Services	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Adhesive, water based for industrial use	Surface treatment and coating of metals	0,004	0,212062578	0,013253911	0,027443054	0,001715191
Curing agent for plastics	Industry for plastic products	0,003	0,159046934	0,009940433	0,02058229	0,001286393
Surface active agents, other	Industry for plastics in primary forms	0,002	0,106031289	0,006626956	0,013721527	0,000857595
Multi-purpose cleaners	Manufacture of food products	0,002	0,106031289	0,006626956	0,013721527	0,000857595
Metal surface treatment agents, other	Surface treatment and coating of metals	0,002	0,106031289	0,006626956	0,013721527	0,000857595
Explosives	Construction industry+Mines and quarries+Industry for stone products	0,002	0,106031289	0,006626956	0,013721527	0,000857595
Thickeners	Paint industry	0,001	0,053015645	0,003313478	0,006860763	0,000428798
Binders for paints, adhesives	Industry for dyes and pigments	0,001	0,053015645	0,003313478	0,006860763	0,000428798
Emulsifiers	Industry for glues	0,001	0,053015645	0,003313478	0,006860763	0,000428798
<b>TOTAL</b>		<b>3,332</b>	<b>176,648128</b>	<b>11,040508</b>	<b>22,8600637</b>	<b>1,42875398</b>

## Estimation des émissions de nonylphénols liées aux usages des autres dérivés des nonylphénols dans l'industrie

Product Category	Sector of Use	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - SWEDEN	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - EU	Release (tpa NP) to surface water - EU	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - France	Release (tpa NP) to surface water - France
Stabilizers, other	Industry for plastic products	0,796	42,2004531	2,63752832	5,46116767	0,341323
Binders for paints, adhesives	Paint industry	0,098	5,19553317	0,32472082	0,67235481	0,042022
Binders for paints, adhesives	Industry for glues	0,062	3,28696996	0,20543562	0,42536733	0,026585
Base oils	Industry for fabricated metal products	0,05	2,65078223	0,16567389	0,34303817	0,02144
Adhesive, water based for industrial use	Construction industry	0,05	2,65078223	0,16567389	0,34303817	0,02144
Raw material for cosmetics and hygienic articles	Industry for basic pharmaceutical products	0,046	2,43871965	0,15241998	0,31559512	0,019725
Emulsifiers	Industry for pharmaceutical preparations	0,045	2,38570401	0,1491065	0,30873435	0,019296
Paint, solvent based anti-corrosive for industrial use	Surface treatment and coating of metals	0,036	1,90856321	0,1192852	0,24698748	0,015437
Printing ink, solvent-free for off-set print on paper	Publishers and printers; other industry for reproduction	0,031	1,64348498	0,10271781	0,21268367	0,013293
Fuel additives, others	Production of other chemical products but synthetic fibres	0,028	1,48443805	0,09277738	0,19210138	0,012006
Emulsifiers	Industry for glues	0,027	1,4314224	0,0894639	0,18524061	0,011578
Catalysts	Industry for plastic products	0,015	0,79523467	0,04970217	0,10291145	0,006432
Paint, other water based for industrial use	Industry for wood and products of wood	0,013	0,68920338	0,04307521	0,08918992	0,005574
Binders, other than these intended for sand, paint, adhesives	Paint industry	0,01	0,53015645	0,03313478	0,06860763	0,004288
Stabilizers, others	Paint industry	0,009	0,4771408	0,0298213	0,06174687	0,003859
Paint, other water based for interior use	Paint shop	0,008	0,42412516	0,02650782	0,05488611	0,00343
Electroplating agents, other	Surface treatment and coating of metals	0,008	0,42412516	0,02650782	0,05488611	0,00343
Paint, other water based for exterior use	Paint shop	0,006	0,31809387	0,01988087	0,04116458	0,002573
Adhesive, water based for consumer use	Industry for glues	0,006	0,31809387	0,01988087	0,04116458	0,002573
Emulsifiers	Industry for cleaning and polishing preparations	0,006	0,31809387	0,01988087	0,04116458	0,002573
Adhesive, solvent free for industrial use	Industry for pulp, paper and paper products	0,006	0,31809387	0,01988087	0,04116458	0,002573
Adhesive, water based for industrial use	Industry for pulp, paper and paper products	0,005	0,26507822	0,01656739	0,03430382	0,002144
Heat stabilizer	Industry for plastic products	0,002	0,10603129	0,00662696	0,01372153	0,000858
Hardeners, others	Paint industry	0,001	0,05301564	0,00331348	0,00686076	0,000429
Raw material for production of plastics	Wholesale of chemical products	0,001	0,05301564	0,00331348	0,00686076	0,000429
Lubricants, other + Motor oil	Petrol stations+Maintenance and repair garages for	0,001	0,05301564	0,00331348	0,00686076	0,000429

Product Category	Sector of Use	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - SWEDEN	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - EU	Release (tpa NP) to surface water - EU	Release (tpa NPequ) to the wastewater treatment facility - France	Release (tpa NP) to surface water - France
	motor vehicles					
Emulsifiers	Industry for medical, precision and optical instruments	0,0005	0,02650782	0,00165674	0,00343038	0,000214
Filling,filler	Construction industry	0,0004	0,02120626	0,00132539	0,00274431	0,000172
Blowing agents (plastics, rubber etc.)	Industry for plastics in primary forms	0,0002	0,01060313	0,0006627	0,00137215	8,58E-05
Lubricants, Rust removing agents, Base oils, hydraulic oil, fuel additives, coolants and lubricants for metal processing	Several industrial sectors	0,0001	0,00530156	0,00033135	0,00068608	4,29E-05
Raw material for production of plastics	Paint industry	0,0001	0,00530156	0,00033135	0,00068608	4,29E-05
Dyestuffs	Manufacture of textiles, paints, wood products	0,0001	0,00530156	0,00033135	0,00068608	4,29E-05
Sealant	Construction industry	0,00005	0,00265078	0,00016567	0,00034304	2,14E-05
Filling, filler	Construction industry	0,00002	0,00106031	6,627E-05	0,00013722	8,58E-06
<b>TOTAL</b>		<b>1,36747</b>	<b>72,497304</b>	<b>4,531081</b>	<b>9,3818881</b>	<b>0,5864</b>

## ANNEXE 8: SYNTHÈSE DES ESTIMATIONS DES ÉMISSIONS EN FRANCE PAR SECTEUR ET PAR TYPE D'USAGE/PRODUITS

### Synthèse des estimations des émissions en France par secteur

Type d'activité	Emissions vers les eaux de surface (t/an de NP)	Part dans les émissions
Fabrication de produits chimiques organiques de base	0,723381742	32,92%
Fabrication de produits plastiques	0,374803505	17,06%
Bâtiment	0,132140876	6,01%
Joaillerie	0,120492157	5,48%
Fabrication de peinture	0,105767244	4,81%
Editeurs et imprimeurs; autres industries de la reproduction	0,09004752	4,10%
Vente de détail sauf vente de véhicules motorisés	0,084473149	3,84%
Vente de gros de produits chimiques	0,084044352	3,82%
Vente, maintenance et réparation de véhicules motorisés	0,069894027	3,18%
Traitement de surface et revêtement de métaux	0,054951284	2,50%
Fabrication de produits métalliques	0,050333991	2,29%
Agroalimentaire	0,043308569	1,97%
Fabrication de colles	0,043308569	1,97%
Vente de peinture	0,043308569	1,97%
Services	0,041593378	1,89%
Industrie des produits minéraux	0,029583612	1,35%
Fabrication de produits pharmaceutiques de base	0,019724695	0,90%
Fabrication de préparations pharmaceutiques	0,019295897	0,88%
Industrie des métaux basiques	0,015436718	0,70%
Fabrication d'autres produits chimiques sauf fibres synthétiques	0,012006336	0,55%
Industrie du bois et des produits du bois	0,007718359	0,35%
Industrie de la pulpe, du papier et des produits en papiers	0,006431966	0,29%
Bâtiment & vente de détails autres que les véhicules motorisés	0,005145573	0,23%
Industrie des teintures et des pigments	0,004287977	0,20%
Tanneries, industrie des biens en cuir	0,004287977	0,20%
Industrie des produits en plastiques et en caoutchouc	0,003859179	0,18%
Industrie des produits de nettoyage et de polissage	0,002572786	0,12%
Vente de peinture&industrie des produits métalliques fabriqués	0,001715191	0,08%
Industrie des plastiques non transformés	0,000943355	0,04%
Bâtiment&mines et carrières&industrie des produits minéraux	0,000857595	0,04%
Fabrication de produits divers	0,000857595	0,04%
Stations services&garages	0,000428798	0,02%
Industrie des instruments médicaux, de précision et optiques	0,000214399	0,01%
Fabrication de textiles, peintures et produits en bois	4,28798E-05	0,00%
Divers	4,28798E-05	0,00%
<b>Total général</b>	<b>2,197302699</b>	<b>100,00%</b>

## Synthèse des estimations des émissions en France par types de produit/usages

Type de produits/usages	Emissions vers les eaux de surface (t/an de NP)	Part dans les émissions
Tensio-actif (produits nettoyants)	0,72766972	33,12%
Stabilisateurs	0,37008673	16,84%
Usages divers dans les nettoyants	0,23626754	10,75%
Usages divers dans les peintures	0,17451724	7,94%
Liants pour peinture, adhésifs	0,11062981	5,03%
Agents dégraissants	0,08618834	3,92%
Nettoyants pour véhicules	0,08147157	3,71%
Décapant d'encre d'imprimerie	0,07675479	3,49%
Usages dans les adhésifs	0,0588482	2,68%
Huile de coupe	0,05059813	2,30%
Emulsifiant	0,03408942	1,55%
Composés de moules	0,02958361	1,35%
Huile de base	0,02572786	1,17%
Matériaux bruts pour articles cosmétiques et d'hygiène	0,01972469	0,90%
Huile de laminage	0,01543672	0,70%
Usage dans les encres d'impression, sans solvants pour impression offset sur papier	0,01329273	0,60%
Usage dans les additifs de carburants	0,01200634	0,55%
Usage dans les traitements anti-rouilles	0,01071994	0,49%
Mastic	0,00704086	0,32%
Catalyses	0,00643197	0,29%
Joints	0,00602461	0,27%
Durcisseurs	0,00471677	0,21%
Solvant	0,0045281	0,21%
Liants autres que ceux utilisés pour le sable, la peinture et les adhésifs	0,00428798	0,20%
Usages dans les matériaux isolants	0,00428798	0,20%
Usages dans les pigments pour peintures et encres	0,00385918	0,18%
Agents de libération	0,00385918	0,18%
Agent de galvanoplastie	0,00343038	0,16%
Agents de réduction des frictions	0,00300158	0,14%
Huile de moteur	0,00300158	0,14%
Matériaux bruts pour production de plastique	0,00261567	0,12%
Pate de pigment	0,00171519	0,08%
Agent de durcissement pour plastiques	0,00128639	0,06%
Explosifs	0,0008576	0,04%
Stabilisateurs de chaleur	0,0008576	0,04%
Usage dans les agents de traitement de surface des métaux	0,0008576	0,04%
Usages dans les lubrifiants	0,00047168	0,02%
Epaississants	0,0004288	0,02%
Agents d'expansion (plastiques, gommés, etc.)	8,576E-05	0,00%
Colorants	4,288E-05	0,00%
<b>Total général</b>	<b>2,1973027</b>	<b>100,00%</b>