






# Propriétés des HCC

## Informations disponibles sur Internet

**Christoph Munz**

BMG Engineering AG  
www.bmgeng.ch

Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008
Propriétés des HCC

### Définition des HCC dans le guide

- **Hydrocarbures chlorés aliphatiques au sens de l'annexe 1 OSites, c'est-à-dire les hydrocarbures halogénés « classiques », généralement volatils (HCHV)**

● 1,2-dibromoéthane	● Trans-1,2-dichloréthène	● Tétrachlorométhane
● 1,1-dichloréthane	● Dichlorométhane	● 1,1,1-trichloréthane
● 1,2-dichloréthane	● 1,2-dichloropropane	● Trichloréthène
● 1,1-dichloréthène	● 1,1,2,2-tétrachloréthane	● Trichlorméthane
● Cis-1,2-dichloréthène	● Tétrachloréthène	● Chlorure de vinyle
- **Ne sont pas traités**
  - Les composés chlorés aromatiques (p. ex. chlorobenzènes, PCB)
  - Les composés chlorés aliphatiques substitués par d'autres groupes fonctionnels (p. ex. amines)

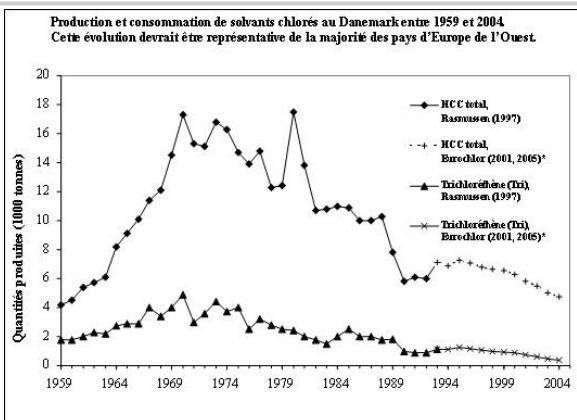
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008
Propriétés des HCC

## Objectifs et table des matières

- **Elaboration d'un ouvrage de référence applicable dans la pratique revêtant la forme d'un guide clair et concis publiable sur Internet**
  - 1. Utilisation des HCC**
    - Historique, quantités produites et applications
  - 2. Propriétés des HCC**
    - Masse molaire, densité, tension de vapeur, solubilité dans l'eau, répartition air/eau et répartition solide/eau
  - 3. Comportement dans l'environnement**
    - Répartition dans le sous-sol saturé et insaturé
    - Transport (dans le sous-sol insaturé et les nappes souterraines, DNAPL)
    - Biodégradabilité
    - Recommandations pour les investigations sur le terrain
  - 4. Valeurs indicatives et valeurs limites** (y c. bases toxicologiques et détermination)
  - 5. Sources d'information**
  - 6. Fiches techniques des substances**

## 1. Utilisation des hydrocarbures chlorés (HCC)

- **Utilisations commerciales de HCC depuis 1920 environ**
- **Quantités produites**



- **Du point de vue du traitement des sites contaminés**
  - Les sites importants sont ceux qui ont hébergé une activité industrielle notable entre 1920 environ et 1990 au maximum
  - La période la plus critique va de 1950 à 1985

## 1. Utilisation des hydrocarbures chlorés (HCC)

### ● Applications des HCC

- Comme détergents et comme solvants (dégraissage, nettoyage à sec)
- Comme solvants dans la fabrication chimique
- Comme solvants dans certains produits (p. ex. peintures, adhésifs)
- Dans la fabrication de plastiques (chlorure de polyvinylidène [PVDC] et surtout chlorure de polyvinyle [PVC])

### ● Tableau synthétisant les applications possibles de HCC par branches (liste des branches selon l'OFEV) pour les 15 substances

- Probable, possible, improbable

### ● Tableau synthétisant les applications possibles de HCC par processus (selon l'AWEL [ZH], étendu) pour les 15 substances

- Probable, possible, improbable

## 2. Propriétés des HCC

### ● Propriétés physico-chimiques cruciales pour la compréhension et l'estimation du comportement des HCC dans l'environnement et de leur transport

- Masse molaire, densité, tension de vapeur, solubilité dans l'eau, répartition air/eau et répartition solide/eau

### ● Masse molaire

- De 62 (chlorure de vinyle) à 188 g/mole (1,2-dibromoéthane)
- Une mole de tétrachloréthène (Per) peut être dégradée en une mole de trichloréthène (Tri)
- Mais la dégradation d'un gramme de Per fournit au maximum 0,79 gramme de Tri

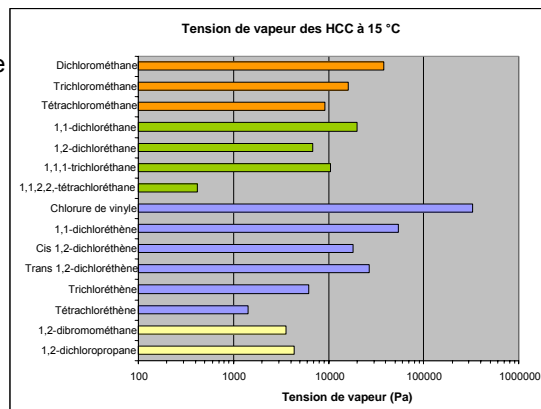
### ● Densité

- De ~1,2 (dichloréthane) à ~1,6 kg/L (tétrachloréthène);  $\Rightarrow$  DNAPL (1,2-dibromoéthane = 2,5 kg/L)

## 2. Propriétés des HCC

### • Tension de vapeur

- Volatilité de la substance pure
- Dépend étroitement de la température
- Règle empirique (HCC): plus la masse molaire est faible, plus la tension de vapeur est élevée
- Tension de vapeur  $> 10^5$  Pa (soit  $> 1$  atm)  
⇒ substance pure sous forme gazeuse (CV)



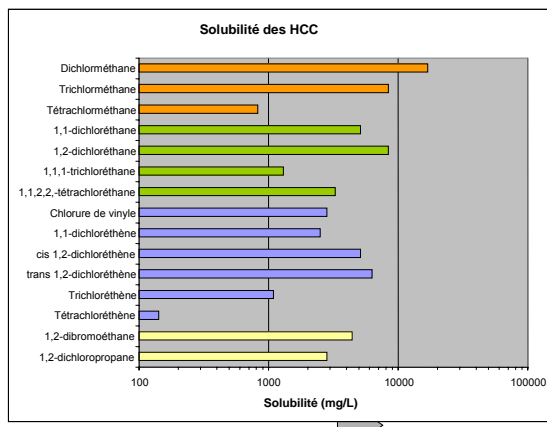
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

## 2. Propriétés des HCC

### • Solubilité dans l'eau

- Pas de corrélation significative avec la température (10 - 25° C)
- Règle empirique: la solubilité décroît quand le nombre d'atomes de chlore augmente
- Les chloréthènes sont généralement moins solubles que les chloréthanés
- La « mobilité » augmente avec la solubilité



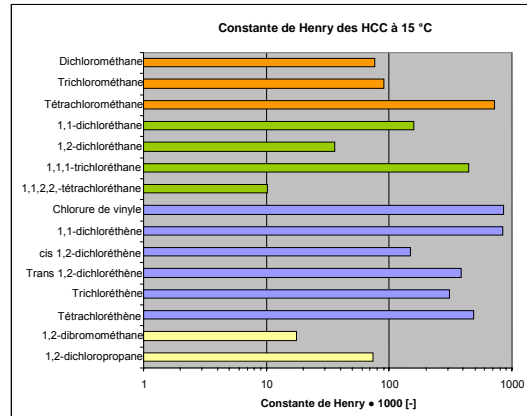
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

## 2. Propriétés des HCC

### • Répartition air/eau (ou constante de Henry)

- Mesure de la « volatilité » de la substance dissoute dans l'eau
- ~ Tension de vapeur / solubilité dans l'eau
- Dépend étroitement de la température



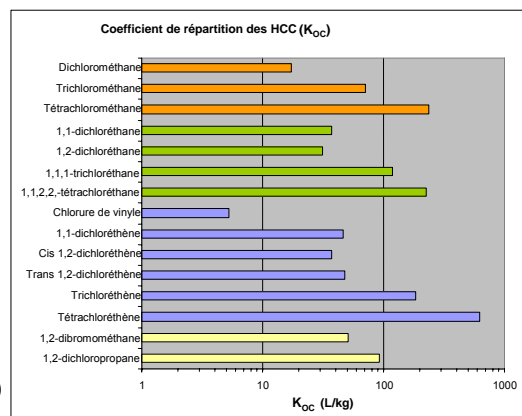
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

## 2. Propriétés des HCC

### • Répartition solide/eau

- Répartition de la substance à l'équilibre entre le carbone organique de la matière solide et l'eau =  $K_{OC}$  (L/kg)
- $K_d$  (L/kg) =  $f_{OC} \cdot K_{OC}$
- Mesure la capacité d'adsorption d'une substance sur la matière solide
- Pas de corrélation significative avec la température (10 - 25° C)
- La « mobilité » diminue lorsque  $K_{OC}$  augmente



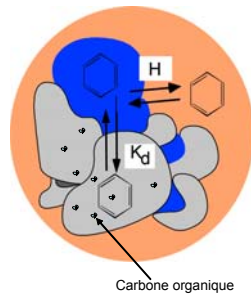
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

#### 3.1 Répartition d'une substance dans le sous-sol saturé et insaturé

Calcul de la répartition des HCC dans les phases d'un sous-sol insaturé



Lixiviat virtuel (voir l'aide à l'exécution Directive pour la lixiviation en colonne de matériaux de sites pollués, selon l'OSites; OFEFP, 2000)

Equilibre entre les phases

$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

Bilan massique

$$C_t = (C_s \cdot \rho + C_w \cdot \Phi_w + C_g \cdot \Phi_g) / \rho$$

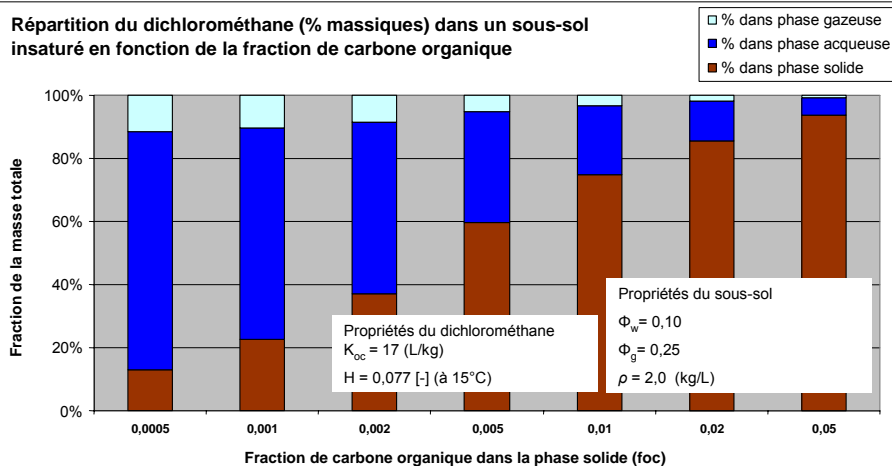
- $C_t$  = Teneur globale (mg/kg)
- $C_s$  = Teneur dans la phase solide (mg/kg)
- $C_w$  = Concentration dans l'eau interstitielle (mg/L)
- $C_g$  = Concentration dans l'air interstitiel (mg/L)
- $H$  = Constante de Henry (-)
- $K_d$  = Coefficient de répartition phase solide/aqueuse (L/kg)
- $\rho$  = Densité du sous-sol (kg/L)
- $\Phi_w$  = Porosité remplie d'eau (-)
- $\Phi_g$  = Porosité remplie d'air (-)
- $K_{oc}$  = Coefficient de répartition carbone organique/eau (L/kg)
- $f_{oc}$  = Fraction du carbone organique dans la phase solide (-)

Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

Répartition du dichlorométhane (% massiques) dans un sous-sol insaturé en fonction de la fraction de carbone organique



- Dépend étroitement de  $f_{oc}$ , c'est-à-dire de la nature du sous-sol

Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

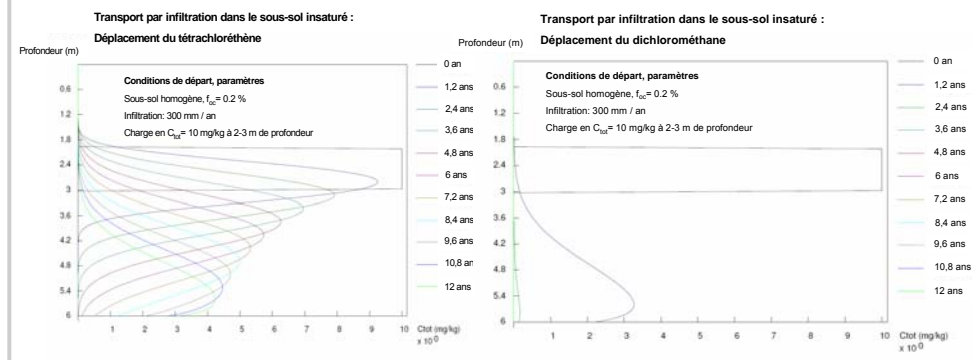
Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

#### 3.2 Transport (dans le sous-sol insaturé / nappes souterraines; DNAPL)

- **Dans le sous-sol insaturé**

- Transport par infiltration et par volatilisation
- ⇒ exemples tirés du modèle TransSim (OFEV, 2002)



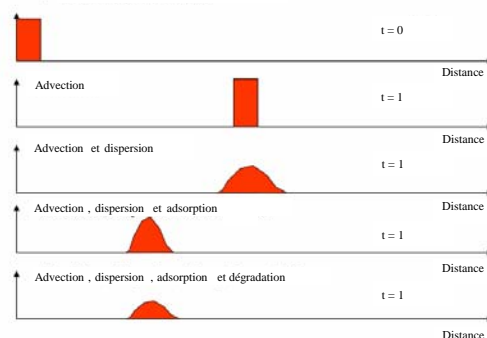
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

- **Processus de transport dans les nappes souterraines**

→ Direction d'écoulement



$$\Rightarrow R = \frac{v_w}{v_{CKW,W}} = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\Phi_w} [-]$$

- **Facteur de retard R**

- Les HCC s'écoulent 1,1 à 3 fois plus lentement que l'aquifère

Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

#### • DNAPL

- **Dense Non-Aqueous Phase Liquid** = phase liquide organique non aqueuse plus dense que l'eau
- Un panache de HCC – dissous dans l'eau selon une concentration de quelques centaines de  $\mu\text{g/L}$  à quelques  $\text{mg/L}$  – n'est pas plus dense que l'eau et ne constitue pas un DNAPL
- Règle empirique pour établir la présence de DNAPL à proximité d'un point de mesure dans la nappe souterraine
  - $C_w > 10\%$  de la solubilité dans l'eau → présence de DNAPL certaine
  - $C_w > 1\%$  de la solubilité dans l'eau → présence de DNAPL probable
  - $C_w > 0,1\%$  de la solubilité dans l'eau → présence de DNAPL possible

### 3. Comportement dans l'environnement

#### • DNAPL

- Formation
  - pénétration soudaine de grandes quantités de HCC pur dans le sous-sol, ou
  - pénétration « continue », au même endroit, durant une longue période (mois, années), de petites quantités de phase organique pure
- Densité supérieure et viscosité inférieure → cheminements préférentiels en direction verticale et horizontale
  - gouttes, ganglions, voire flaques localisées de faible épaisseur (quelques cm) restant piégés dans les pores du sous-sol
- Pratiquement impossible d'appréhender quantitativement leur transport
- Susceptibles de polluer gravement les eaux souterraines pendant de très longues périodes (années, décennies)
  - à cause de la « disponibilité » limitée des DNAPL (souvent isolés et sensiblement immobiles, dissolution lente, etc.)



### 3. Comportement dans l'environnement

#### • Biodégradabilité

- Aperçu et voies de dégradation
- Toutefois, la biodégradation est souvent insuffisante sur le terrain, parce que les processus sont trop lents ou incomplets, ou parce que les conditions idéales sont rarement réunies sur le terrain

#### Biodégradabilité des HCC

Substance	En conditions aérobies		En conditions anaérobies		
	DE	Com	DE	AE	Com
Dichlorométhane	++	++	++	?	?
Trichlorométhane	-	++	-	?	++
Tétrachlorométhane	-	-	-	?	++
1,1-dichloréthène	?	++	-	?	++
1,2-dichloréthène	++	++	-	++	++
1,1,1-trichloréthène	-	++	-	++	++
1,1,2,2-tétrachloréthène	-	+	-	?	++
Chlorure de vinyle	++	++	+/-	++	++
1,1-dichloréthène	?	++	-	++	++
Cis-1,2-dichloréthène	+	++	+/-	++	++
Trans-1,2-dichloréthène	?	++	-	+	++
Trichloréthène	-	++	-	++	++
Tétrachloréthène	-	+/-	-	++	++

DE = Croissance bactérienne liée à l'utilisation du composé comme donneur d'électrons  
 AE = Croissance bactérienne liée à l'utilisation du composé comme accepteur d'électrons  
 Com = Cométabolisme (sans croissance bactérienne)  
 (-) = Aucune biodégradation observée  
 (+/-) = Aucune biodégradation observée dans de nombreux cas  
 (+) = Biodégradation observée isolément  
 (++) = Biodégradation observée régulièrement  
 (?) = Aucune étude disponible

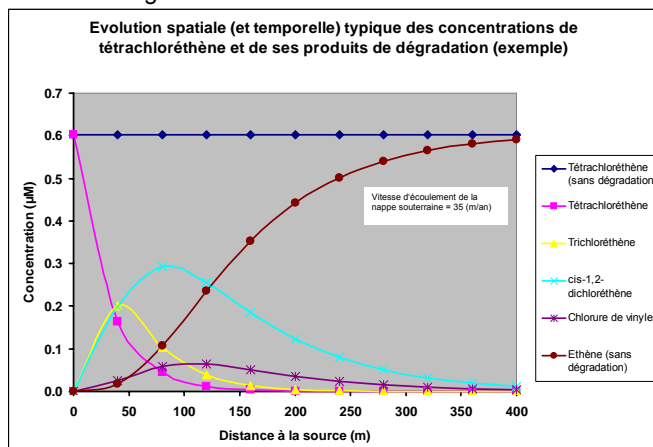
Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

#### • Biodégradabilité

- Possibilité d'accumulation locale et/ou temporaire de produits intermédiaires, p. ex. lors de la dégradation anaérobie Per → Tri → Cis → CV → Ethène



Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC

### 3. Comportement dans l'environnement

#### Recommandations pour les investigations sur le terrain

- Transférer directement les échantillons dans un récipient (rempli à ras-bord, sauf pour les « Headspace vials ») et les faire analyser le plus tôt possible
- Eviter de composer des échantillons mixtes
- La détermination analytique de  $f_{OC}$  dans des horizons différents est recommandée de cas en cas
- En cas de soupçon de DNAPL, perforer prudemment les couches perméables
- Déterminer également de cas en cas les paramètres redox ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ) dans la nappe souterraine

### 4. Valeurs indicatives et valeurs limites

Tableau synoptique des valeurs limites

Substance	Valeur de conc. OSites Eau (mg/L)	Valeur limite eau potable OSEC (mg/L)	Valeur limite eau potable OMS (mg/L)	Valeur limite eau potable US-EPA (mg/L)	Valeur de conc. OSites Air (mg/m <sup>3</sup> )	Valeur MAK CH (mg/m <sup>3</sup> )
1,2-dibromoéthane	0,00005	-	0,0004	-	-	0,8
1,1-dichloroéthane	3	-	-	-	100	400
1,2-dichloroéthane	0,003	0,003	0,03	0,005	5	20
1,1-dichloroéthène	0,03	0,03	-	0,007	2	8
Cis-1,2-dichloroéthène	0,05*	0,05*	0,05*	0,07	200	790*
Trans-1,2-dichloroéthène	0,05*	0,05*	0,05*	0,1	200	790*
Dichlorométhane	0,02	0,02	0,02	0,005	100	360
1,2-dichloropropane	0,005	-	0,04	0,005	75	350
1,1,2,2-tétrachloroéthane	0,001	-	-	-	1	7
Tétrachloroéthène	0,04	0,04	0,04	0,005	50	345
Tétrachlorométhane	0,002	0,002	-	0,005	5	3,2
1,1,1-trichloroéthane	2	2	-	0,2	200	1080
Trichloroéthène	0,07	0,07	0,02	0,005	50	260
Trichlorométhane	0,04	0,04	0,3	0,08**	10	2,5
Chlorure de vinyle (CV)	0,0001	-	0,0003	0,002	2	5,2

\* Valeur limite se référant à la somme du cis- et du trans-1,2-dichloroéthène

\*\* Valeur limite se référant à la somme de tous les trihalométhanes

## 4. Valeurs indicatives et valeurs limites

### ● Bases et détermination des valeurs de concentration de l'OSites

- Valeur limite / de tolérance dans l'OSEC / MSDA → = valeur de concentration
- Ou à partir de données de base toxicologiques
  - effets toxiques chroniques (RfD ou TDI)
  - effets cancérigènes (SF, risque < 10<sup>-5</sup>)
- Scénario d'exposition: ingestion de 2 litres d'eau potable par jour, pendant toute la vie d'une personne de 70 kg → exemples

### ● Bases utilisées pour estimer les concentrations écotoxicologiques prévues sans effet (PNEC)

- A partir d'essais normés en laboratoire menés avec différents organismes tests aquatiques (algues, daphnies, poissons)


## 6. Fiches techniques des substances



### ● Une fiche par substance

- Formule structurale, synonymes
- Propriétés
- Biodégradabilité
- Toxicologie
- Valeurs indicatives et valeurs limites
- Applications
- Remarques

### ● Tous les groupes font l'objet de liens

### 1,1-dichloréthane

Formule structurale	
Synonymes, abréviations	Chlorure / dichlorure d'éthylène, 1,1-DCA
Numéro CAS	75-34-3
<b>Propriétés</b>	
Masse molaire (g/mole)	98,96
Densité à 20° C (kg/L)	1,18
Tension de vapeur à 25° C (Pa = kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> )	30900
Solubilité dans l'eau à 25° C (mg/L)	5080
Constante de Henry à 25° C (-)	0,245
K <sub>OW</sub> (L/kg)	38
<b>Biodégradabilité</b>	
Aérobique (-, +, ++)	+
Anaérobique (-, +, ++)	+
<b>Toxicologie</b>	
Facteur de perte, ingestion orale (mg/kg/jour) <sup>*</sup>	Aucun effet cancérigène connu
RfD (ou TDI), ingestion orale (mg/kg/jour) <sup>*</sup>	0,1
Facteur de perte, inhalation (mg/kg/jour) <sup>*</sup>	Aucun effet cancérigène connu
RfD (ou TDI), inhalation (mg/kg/jour) <sup>*</sup>	0,14
Groupe AARC	-
Ecotoxicologie: PNEC (mg/L)	0,20-0,02 <sup>*</sup>
<b>Valeurs indicatives et valeurs limites</b>	
Valeur de concentration OSites (mg/L <sub>max</sub> )	3
Valeurs limites pour l'eau potable (mg/L)	OSEC: - OMB: -
Exigences pour les eaux souterraines: OEaux (mg/L)	UE: - US-EPA: -
	< 0,001 (pour chaque substance)
Valeur de concentration OSites (mg/L <sub>max</sub> )	100
Concentration maximale au poste de travail (valeur MAK, CH (mg/m <sup>3</sup> w))	400
<b>Applications</b>	
Utilisations (processus, branches)	Dégraissage et nettoyage, production chimique, insecticide, dissolvant de peinture.
<b>Remarques</b>	
<sup>*</sup> Les données disponibles concernent uniquement les poissons. Valeur estimée pour le mode d'action narcotique / toxicité de base. Cette fourchette correspond à un facteur de sécurité additionnel de 10.	

- **TOUT CELA SE TROUVE SUR INTERNET:**

**WWW.ENVIRONNEMENT-SUISSE.CH/CHLORONET**

- **Merci de votre attention**

Première journée technique ChloroNet, Berne, le 14 mai 2008

Propriétés des HCC