

RAPPORT D'ÉTUDE

09/02/2005

N° INERIS-DRC-05-56770-AIRE-n°0094-IZd

**Trichloréthylène, tétrachloréthylène et
chlorure de vinyle dans l'air**

Sources, mesures et concentrations

INERIS

Trichloréthylène, tétrachloréthylène et chlorure de vinyle dans l'air

Sources, mesures et concentrations

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)
Service de l'Environnement Industriel
Bureau de la Pollution Atmosphérique, des Equipements Industriels Energétique et des Transports
20, avenue de Ségur
75302 PARIS 07 SP

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

F.Del Gratta – M. Durif – Y. Fagault - I. Zdanévitch

PREAMBULE

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 équivalent 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.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	I. Zdanévitch F. Del Gratta	Y. Fagault	R. PERRET
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'air
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	5
2. GENERALITES	7
3. MESURE À L’AIR AMBIANT ET EN L’AIR INTÉRIEUR	9
3.1 Méthode générale	9
3.2 Textes de référence applicables	9
3.3 Prélèvement	9
3.3.1 Prélèvement actif	9
3.3.2 Canisters	10
3.3.3 Prélèvement passif	11
3.4 Interférents : humidité.....	12
3.5 Stockage – conservation	12
3.6 Récupération et analyses.....	13
3.7 Détermination des concentrations	14
3.8 synthèse.....	16
4. MESURE EN HYGIÈNE PROFESSIONNELLE	17
4.1 Prélèvement	17
4.1.1 Prélèvement actif	18
4.1.2 Prélèvement passif	19
4.2 Synthèse	20
4.2.1 Trichloéthylène et tétrachloroéthylène	20
4.2.2 Chlorure de vinyle.....	21
5. CONCENTRATIONS DE RÉFÉRENCES.....	23
5.1 Valeurs réglementaires	23
5.2 Concentrations ubiquitaires.....	23
6. REFERENCES	27

1. INTRODUCTION

Ce document présente les principales techniques actuellement disponibles pour caractériser les concentrations de trichloréthylène, tétrachloréthylène et chlorure de vinyle dans l'air dans différents contextes : en milieu urbain, rural ou autour d'installations industrielles, mais également dans l'air intérieur et en milieu professionnel.

Il est à destination des acteurs de terrain : laboratoires, bureau d'études, DRIRE qui dans le cadre de leurs activités quotidiennes sont confrontés à la mise en place ou à l'évaluation de ce type d'étude. Sa lecture ne permettra pas de les rendre autonome sur l'ensemble des techniques disponibles, mais contribuera à apporter un éclairage pour les guider en fonction des objectifs recherchés (nature de la caractérisation, résolution temporelle, mobilité et autonomie...).

Une brève synthèse donne également les sources d'émissions majeures de ces composés ainsi que des concentrations de références mesurées dans différents environnements.

Pour plus d'information vous pouvez prendre contact avec :

– Air ambiant et intérieur :

Yoann Fagault

(yoann.fagault@ineris.fr)

Isabelle Zdanévitch

(isabelle.zdanevitch@ineris.fr)

– Hygiène professionnelle :

Florence Del-Gratta

(florence.del-gratta@ineris.fr)

2. GENERALITES¹

Trichloréthylène

Physico-chimie

Le trichloréthylène ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) est un dissolvant industriel largement répandu. C'est un liquide très volatil et sans couleur avec une odeur éthérée (comme le chloroforme).

Dans l'atmosphère, le trichloréthylène peut réagir photochimiquement avec les radicaux d'hydroxyle pour produire du phosgène, du chlorure dichloroacetyl, du chloroforme et d'autres produits de dégradation. Sa demi-vie dans l'atmosphère change avec la latitude, la saison et la concentration des radicaux d'hydroxyle (1 jour à 2.5 semaines). Dans les hautes latitudes, la demi-vie peut être de plusieurs mois en hiver.

Facteur de conversion : 1 ppm = 5.4 mg/m³

Sources

Il n'y a aucune source naturelle connue de trichloréthylène. Il est principalement employé pour le dégraissage et le nettoyage froid des métaux (80-95% de consommation). D'autres applications incluent le nettoyage à sec industriel, l'imprimerie, la production d'encre d'imprimerie, des processus d'extraction, la production de peinture et l'impression de tissus. Des produits de grande consommation contiennent du trichloréthylène : les liquides correcteurs de machine à écrire, les détachants.

La plupart du trichloréthylène (99%) utilisé est émis à l'atmosphère. Il se volatilise également rapidement de l'eau de surface.

Tétrachloréthylène

Physico-chimie

Le tétrachloroéthylène ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) (également connu sous le nom de perchloroéthylène) est un liquide très volatil et sans couleur avec une odeur éthérée.

Dans l'atmosphère, il peut réagir photochimiquement avec les radicaux d'hydroxyle pour former du phosgène, du chlorure de chloroacetyle et d'autres produits de dégradation. Sa demi-vie dans l'atmosphère change avec la latitude, la saison et la concentration des radicaux hydroxyle (de 27 à 251 jours).

Facteur de conversion : 1 ppm = 6.78 mg/m³

Sources

Il n'y a aucune source naturelle connue de tétrachloroéthylène. Il est largement utilisé comme dissolvant industriel (nettoyage à sec, agent dégraissant pour les pièces manufacturées en métal et comme réactif dans la production des chlorofluorocarbones). D'autres applications incluent le finissage et le traitement des textiles, la production des décapants, d'encre d'imprimerie, et la formulation des adhésifs et des liquides de nettoyage spécialisés.

Les produits de grande consommation qui contiennent du tétrachloroéthylène incluent des décapants de véhicule à moteur, des détachants, des adhésifs et des décapants pour le bois.

La plupart du tétrachloroéthylène (75-85%) utilisé est émis à l'atmosphère. Il se volatilise également rapidement de l'eau de surface.

Chlorure de vinyle

Physico-chimie

À température et pression ambiante, le chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) est inodore et sans couleur. Son seuil olfactif est d'environ $10\,000\text{ mg/m}^3$ (3900 ppm), mais une odeur assez douce peut être détectée par quelques individus sensibles entre 200 et 500 mg/m^3 . Le gaz est facilement liquéfié sous pression et est habituellement stocké ou embarqué comme liquide. Le chlorure de vinyle est fortement stable en l'absence de la lumière du soleil ou d'oxygène. Dans l'atmosphère il réagit avec les radicaux d'hydroxyle et l'ozone, pour former du formaldéhyde, de l'oxyde de carbone, de l'acide chlorhydrique et de l'acide formique. Sa demi-vie dans l'atmosphère est environ 20 heures.

Facteur de conversion : $1\text{ ppm} = 2.59\text{ mg/m}^3$

Sources

Les principales sources d'émission, par ordre d'importance, sont les usines de fabrication du chlorure de vinyle (VC) et de polymérisation du chlorure polyvinylique (PVC), ainsi que celles où des produits en PVC sont fabriqués. Les sources mineures incluent des moyens de stockage et de gestion pour VC et PVC et les usines produisant la diamine d'éthylène ou le dichlorure d'éthylène. Des émissions ont également été rapportées de remblais municipaux (Etats-Unis) mais la source exacte d'émission n'est pas identifiée.

3. MESURE À L'AIR AMBIANT ET EN L'AIR INTÉRIEUR

3.1 MÉTHODE GÉNÉRALE

Prélèvement d'air sur le terrain suivi de l'analyse en laboratoire par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme (le plus polyvalent), par capture d'électrons ou par spectrométrie de masse.

Plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

- prélèvement actif :
 - par pompage sur tube d'adsorbant, ou
 - par prélèvement en canister.
- prélèvements passifs : des tubes à diffusion de type Radiello sont également disponibles pour le tri- et le tétrachloréthylène (ou perchloréthylène), mais on manque de recul sur la validité des vitesses de prélèvement données par le constructeur.

3.2 TEXTES DE RÉFÉRENCE APPLICABLES

- Air ambiant : US EPA TO-14A (2^{ème} édition),², TO-15³, TO-17⁴
- Air intérieur : NF ISO16017-1 (2002) pour le prélèvement actif⁵. La partie 2 de cette norme (échantillonnage par tube à diffusion) ne contient pas de recommandations pour le prélèvement de composés chlorés à l'air ambiant, mais seulement à l'air des lieux de travail.

3.3 PRÉLÈVEMENT

3.3.1 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane), et tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanés et chlorure de vinyle.

Débit, volume : le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 ml/min (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 ml/min. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

3.3.2 CANISTERS

Il s'agit de bonbonnes en acier passivés, d'un volume de 1 à 6 litres (Figure 1). Plusieurs fonctionnements sont possibles⁶ :

- Le canister est mis sous vide juste avant d'être expédié sur le terrain. L'air est prélevé par aspiration naturelle à travers un capillaire permettant de contrôler le débit. Une électro-vanne programmable, permet de démarrer l'échantillonnage au moment voulu, et de faire durer le prélèvement sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Le point délicat est qu'au laboratoire, il faut effectuer le prélèvement depuis le canister par pompage. De plus une fuite, même faible, sur le canister, entre le prélèvement et l'analyse au laboratoire, rend l'échantillon inutilisable. Enfin, le nettoyage du canister avant utilisation est critique, la présence de traces d'un échantillon ultérieur pouvant contaminer l'échantillon suivant.
- L'air peut être prélevé à l'aide d'une pompe dont la sortie est reliée à l'entrée du canister, ce qui permet de le pressuriser. Un by-pass sur la pompe peut permettre de limiter le débit, et donc de jouer sur le temps de prélèvement. Le point délicat est que la pompe doit être non contaminante. On a donc généralement recours à des pompes entièrement métalliques (en inox : metal bellows par exemple). L'avantage est que le canister étant pressurisé, il est plus facile de récupérer l'échantillon au laboratoire, de plus même si le canister fuit le temps du retour au laboratoire, le prélèvement peut être utilisable. Le nettoyage du canister doit également être soigné dans ce cas, même si, du fait de la pressurisation, des traces d'un échantillon précédent sont « diluées » par rapport au canister rempli par diffusion simple.
- Il existe des canisters à deux vannes, ce qui permet, toujours grâce à une pompe, mais qui cette fois-ci peut être placée en aval du canister, de balayer celui-ci. Le nettoyage du canister est dans ce cas moins critique, puisque en « rinçant le canister avec plusieurs fois son volume, on peut obtenir un échantillon de bonne qualité.

La méthode par aspiration naturelle est la méthode la plus répandue en France.

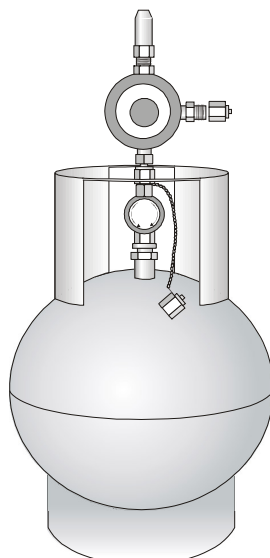


Figure 1 : Schéma d'un canister avec son manomètre

3.3.3 PRÉLÈVEMENT PASSIF

Il est peu utilisé en France à l'heure actuelle, du fait des connaissances réduites des vitesses de prélèvement sur les tubes disponibles pour les applications environnementales. Il peut être réalisé avec des tubes Radiello, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Il est incompatible avec le prélèvement de composés légers, par exemple, le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Le prélèvement passif est réalisé sur des périodes longues : de un à 15 jours, et intègre les variations de concentrations. La durée d'exposition ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en chlorés.

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs, et les précautions d'emploi également. La seule différence réside dans l'absence de pompage, et dans la gamme de temps de prélèvements qui est élargie.

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps. Ce débit de prélèvement varie avec :

- le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité),
- la concentration et le temps d'échantillonnage, ces deux données étant liées sous la forme d'une dose, comme pour le prélèvement par pompage,
- la température ambiante lors du prélèvement. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25 °C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysée.

Les tubes radiaux sont du type « Radiello »® : voir (Figure 2). Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri ⁷. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et pas seulement sur l'extrémité. La durée de prélèvement va typiquement de 15 minutes à 8 heures pour l'hygiène professionnelle, et de 24 h à 7 jours pour l'air ambiant.

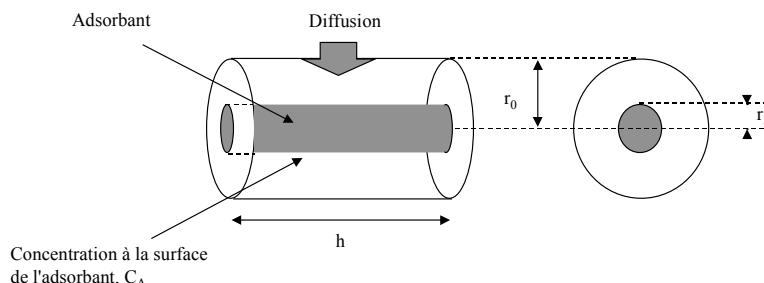


Figure 2 : Principe du tube passif

3.4 INTERFÉRENTS : HUMIDITÉ

Attention pour le prélèvement des composés légers, sur tamis moléculaires de carbone, lors d'un prélèvement actif sur le terrain ou bien au laboratoire pour prélever un aliquote à partir d'un canister, il y a lieu d'utiliser un système permettant de se débarrasser de l'humidité lors du piégeage :

- mise en œuvre d'une membrane Nafion en amont du tube
- montage en réfrigérateur portable : le tube d'adsorbant est précédé d'une ampoule en verre qui permet la condensation de l'humidité.

3.5 STOCKAGE – CONSERVATION

Conservation des tubes après le prélèvement : en atmosphère non contaminante pour les prélèvements contenant des composés légers (chlorure de vinyle notamment) de préférence à froid (4 °C maximum),. Les autres composés sont stables à température ambiante, notamment pour le trichloro- et perchloréthylène, (plusieurs semaines).

Conservation des canisters : Si le contenu du canister n'est pas analysé en mode on-line dans les 8 jours qui suivent le prélèvement, il convient de transférer une fraction de l'échantillon sur un tube adsorbant. Une fois le transfert réalisé, la procédure décrite ci-dessus pour la conservation des tubes après prélèvement peut-être suivie.

3.6 RÉCUPÉRATION ET ANALYSES

Analyse des canisters : Ils peuvent être analysés soit en mode on-line au moyen d'une pré-concentration (ENTECH 7100 ou Turbomatrix par exemple), soit par désorption thermique suite au transfert d'un aliquote sur un tube multi-adsorbants.

Analyse des tubes : Par thermodésorption automatique des tubes et GC/FID/ECD/MSD ; limite de quantification $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Étalonnage : plusieurs procédures sont possibles

- prélèvement d'un volume de gaz étalon certifié, directement en entrée du préconcentrateur,
- prélèvement et injection à la seringue à gaz, sur un tube d'adsorbant, d'un faible volume d'un mélange de gaz plus concentré que dans le cas précédent (par exemple dans une gamme de 1 à 10 ppmv pour des mesures dans l'air ambiant, entre 1 et 100 ppbv),
- vaporisation d'une solution liquide et piégeage sur un tube adsorbant, pour les composés les plus lourds (tri-, tétrachloréthylène) le solvant est généralement du méthanol ; pour les composés plus légers (chlorométhanes, chlorure de vinyle) le solvant est plus lourd (acétate d'éthyle : voir la procédure US EPA TO 17).

3.7 DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS

Pour les **prélèvements actifs**, directement en faisant le rapport de la masse totale analysée (en utilisant le facteur de réponse déterminé grâce à l'étalonnage) par le volume d'air prélevé :

$$C = \frac{m}{V}$$

où : C = concentration massique dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
m = masse de produit analysée en ng,
V = volume prélevé en litres.

Pour les **prélèvements passifs**, en tenant compte de la vitesse (ou débit) de prélèvement et de la durée d'exposition, par la formule :

$$C = \frac{m \times 10^6}{U \times t}$$

où : C = concentration massique dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
m = masse de produit analysée en μg ,
U = vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif (en ml/min),
T = temps d'exposition en minutes.

Correction de température : les débits de prélèvement des tubes passifs sont déterminés (ou calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'air) à 25 °C. Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque que la température moyenne est très différente (en particulier plus basse), on doit effectuer une correction de température sous la forme

$$U_T = U_{25} \times \left(\frac{T + 273}{298} \right)^{1/2}$$

où : U_{25} = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C
T = température moyenne lors du prélèvement, en degrés Celsius.

3.8 SYNTHÈSE

Méthode	Canister	Tube actif	Tube passif
Texte de référence	TO-14A et TO-15	Prélèvement actif (TO-17 pour air ambiant) et (ISO16017-1 pour l'air intérieur)	ISO16017-2
Adsorbant	-	Un ou plusieurs adsorbants	Tubes Radiello (carbograph 4) pour le tri- et tetrachloroéthylène.
Analyse	GC/MS ou FID ou ECD		
Débit ou durée de prélèvement	Jusqu'à 24 heures	Quelques heures (de 10 à 200 ml/min)	De 1 à 7 jours.
Volume recommandé	-	Tube tenax :5.6L pour le trichloréthylène et 48 L pour le tetrachloroéthylène. Tube 1, 2, et 3 : entre 1 et 4L (pour le trichloroéthylène et tetrachloroéthylène)	-
Limite de détection (LDD)	Sub-ppb par FID (aliquote de 500 ml)	Sub-ppt par ECD (1L) Sub-ppb par GC/MS (1L)	Environ 0.05 ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID).
Conservation	Transfert sur tube adsorbant ou bien analyse dans les 8 jours. Idem que les tubes actifs pour les prélèvements transférés sur tubes adsorbants	A froid (4°C maximum) pour les prélèvements de chlorure de vinyle et à analyser assez rapidement. Plusieurs semaines à température ambiante pour les prélèvements de trichlo et tetrachloroéthylène.	Au moins 3 mois dans un endroit frais
Avantages	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés	Ergonomique, simple et adapté aux prélèvements de longue durée
Inconvénients	Non adapté pour les prélèvements de longue durée. Méthode coûteuse et délicate à mettre en place	Non adapté pour les prélèvements de longue durée	Validation partielle des tubes Radiello pour le trichlo et tetrachloroéthylène. Non adapté pour le chlorure de vinyle

Tube 1 : 30 mm Tenax GR / 25 mm of carbopack B

Tube 2 : 35 mm carbopack B /10mm Carbosieve SIII

Tube 3 : 13 mm carbopack C / 25mm Carbopack B / 13 mm carbosieve SIII ou carboxen 1000

4. MESURE EN HYGIÈNE PROFESSIONNELLE

Ce chapitre présente des méthodologies de prélèvement et d'analyse applicables au dosage des composés organiques chlorés, mais développe plus précisément les protocoles applicables aux mesures de concentrations en chloroforme, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et chlorure de vinyle.

Afin de pouvoir réaliser des prélèvements individuels, les systèmes de prélèvement utilisés pour caractériser les expositions professionnelles doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Etre autonome sur 8 heures (durée moyenne d'un poste de travail)
- Etre robuste et peu encombrant
- Etre portable et léger.

Les prélèvements peuvent être réalisés :

- Soit en individuel pour caractériser l'exposition du personnel
- Soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance.

4.1 PRÉLÈVEMENT

Les prélèvements en milieu professionnel sont réalisés par piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) :

- par diffusion (prélèvement passif), ou
- par pompage (prélèvement actif),

Le charbon actif est considéré comme étant le meilleur adsorbant disponible pour le piégeage de la majorité des composés organiques chlorés.

4.1.1 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est essentiel de noter que seul le prélèvement actif convient pour réaliser des mesures de courte durée (exposition aiguë ou pic d'émissions).

Le prélèvement est réalisé par pompage d'un volume d'air à échantillonner à travers un tube garni d'un support adsorbant (Figure 3).

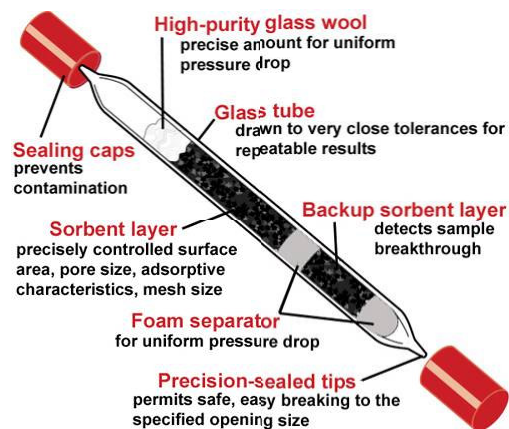


Figure 3 : Exemple d'un support de prélèvement actif (tube)

Le débit de prélèvement doit être choisi en fonction, non seulement, de la durée du prélèvement pour respecter les volumes de prélèvement recommandés, mais aussi en tenant compte de la présence d'autres polluants pouvant s'adsorber sur le support. En effet, pour une durée de prélèvement identique, il faudra prélever à plus bas débit si le polluant recherché est présent dans un mélange s'adsorbant aussi sur charbon actif.

4.1.2 PRÉLÈVEMENT PASSIF

L'échantillonnage passif peut être utilisé pour déterminer les concentrations moyennes d'exposition des opérateurs, mais ne convient pas au suivi de variations instantanées ou de courtes durées de la concentration. De plus son utilisation en statique dans une atmosphère à basse vitesse d'air est déconseillée.

Il est de plus en plus utilisé en hygiène professionnelle pour son ergonomie (Figure 4) qui assure un échantillonnage représentatif de l'exposition des travailleurs.

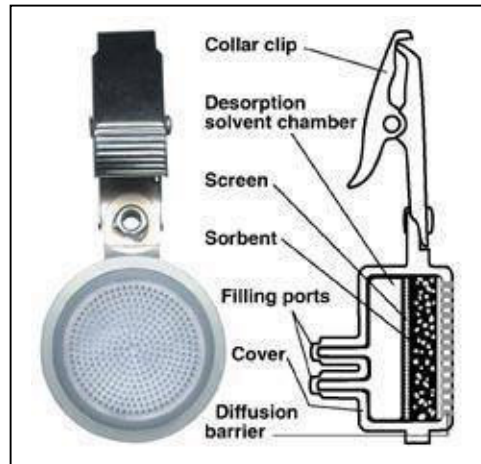


Figure 4 : Exemple d'un support de prélèvement passif (badge)

Cette solution offre également l'avantage de s'affranchir de tout matériel de prélèvement et son utilisation facile et rapide le rend ainsi utilisable par du personnel non spécialisé (médecins du travail...).

4.2 SYNTHÈSE

4.2.1 TRICHOÉTHYLÈNE ET TÉTRACHLOROÉTHYLÈNE

Méthode	NIOSH 1022 ⁸	Métropol 029 ⁹		NIOSH 1003 ¹⁰	OSHA 1001 ¹¹	
Adsorbant	Charbon actif	Charbon actif		Charbon actif	Charbon actif	Anasorb 747
Analyse	CPG/FID	CPG/FID		CPG/FID	CG/FID	CG/FID
Méthode de prélèvement	Tube actif	Tube actif	Badge passif	Tube actif	Tube actif	Badge passif
Débit ou durée de prélèvement (passif)	10 à 100 ml/min	Pour TCAN : 50 à 100 mL/min Pour TCA : 200 à 1000 ml/min	2 à 8 heures	10 à 200 mL/min	50 mL/min	< 4 heures
Volume recommandé	1 à 30 L	TCAN : 12L TCA : 30L		10 L 3 L (Tétrachloroéthylène)	< 12 L	
Limite de détection (LDD)	-	Non précisée		Trichloro : 0,6µg/éch Tétrachloro 2 µg/éch	Trichloro: 0,81µg/éch Tétrachloro 1,17 µg/éch	Trichloro : 1,11 µg/éch Tétrachloro: 2,21 µg/éch
Conservation	-	8 jours - Protéger de la lumière et de la chaleur. Eviter le contact avec des solvants		30 jours	Non précisée mais des tests effectués sur 17 jours sans conservation au froid donnent satisfaction	Non précisée mais des tests effectués sur 17 jours sans conservation au froid donnent satisfaction
Avantages	-		Ergonomique et simple	Stabilité des échantillons		Ergonomique et simple
Inconvénients	-	Conservation des échantillons au froid même pendant le transport	Non adapté aux prélèvements de courte durée. Vitesse d'exposition minimale			Non adapté aux prélèvements de courte durée. Vitesse d'exposition minimale

* Spécifique Trichloéthylène

4.2.2 CHLORURE DE VINYLE

Méthode	NF ISO 8762 ¹²	NIOSH 1007 ¹³	OSHA 75 ¹⁴	OSHA 04 ¹⁵	Norme ISO 16017-2 ¹⁶ Multipolluant
Adsorbant	Charbon actif (≈750g/250g)	2 tubes de charbon actif (150 mg)	Carbosieve S-III	Charbon actif	Sphercarb
Analyse	CPG/FID	CPG/FID	CG/FID	CG/FID	CG
Méthode de prélèvement	Tube actif	Tubes actif (X2)	Tube actif	Tube actif	Badge passif
Débit ou durée de prélèvement (passif)	50 à 200 ml/min	50 ml/min	50 ml/min	50 mL/min	8 heures
Volume recommandé	24 à 48 L	0,7 à 5 L	3 L	1 L	
Limite de détection (LDD)		0,04 µg/éch	0,152 µg/éch	0,6 ng/éch	Non précisée
Conservation	8 heures ou 10 jours dans un récipient clos à -20°C	10 jours à 25°C	Conserver l'échantillon au frais		Non précisée
Avantages		Bonne sensibilité	Meilleures conditions de conservation / charbon actif	Méthode recommandée par le NIOSH	Ergonomique et simple
Inconvénients	Conservation des échantillons		Le carbo-sieve crée une perte de charge importante qui pourrait perturber des essais à 50ml/min. Ces supports ne sont pas courants (difficultés d'approvisionnement)	Méthode partiellement validée par l'OSHA	Non adapté aux prélèvements de courte durée. Vitesse d'exposition minimale

5. CONCENTRATIONS DE RÉFÉRENCES

5.1 VALEURS RÉGLEMENTAIRES

Air ambiant

Il n'existe à l'heure actuelle pas de valeur limite en ce qui concerne ces composés, pour la qualité de l'air ambiant comme pour l'air intérieur, au niveau français ou européen.

Hygiène professionnelle

Les valeurs limites d'exposition professionnelle française sont données dans le tableau ci-dessous :

Substance	Valeur moyenne d'exposition VME (8 heures)	Valeur limite d'exposition VLE (15 min)
Trichloroéthylène	405 mg/m ³	1080 mg/m ³
Tétrachloroéthylène	335 mg/m ³	-
Chlorure de vinyle	1 ppm (2,59 mg/m ³)	-

5.2 CONCENTRATIONS UBIQUITAIRES

Généralement, les concentrations reportées par la littérature se situent dans les gammes suivantes :

- En milieu rural ou péri-urbain : quelques µg/m³
- En milieu urbain dense : quelques dizaines de µg/m³
- Proche d'une source (pressings) : jusqu'à quelques mg/m³

Les concentrations du trichloréthylène et tétrachloroéthylène, en air ambiant peuvent fluctuer de manière importante sur des périodes relativement courtes selon la force de la source d'émission, les variations de vitesse et direction de vent et de la photodécomposition (trichloréthylène uniquement).

Environnement	Trichloréthylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tétrachloroéthylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Chlorure de vinyle ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Rural	0.1 à 0.7 ⁽¹⁾	$<7.10^{-3}$ à 200.10^{-3} ⁽¹⁾	0.1 à 0.5 (déterminée par modélisation car LD à 0.8) ⁽¹⁾ < 3 ⁽¹⁷⁾
Urbain	0.7-2.5 ; 5-15 (étendue) ⁽¹⁾ 3.6 ; 26.3 (max) ⁽¹⁸⁾	0.7 - 1.4 ⁽¹⁾	
Proximité sources industrielles			
Stockage de déchets (INERIS 2003)	1.0 à 4.6	0.5 à 10.6	
Centre d'enfouissement			100 ⁽²⁰⁾
Traitement de déchets ¹⁹	1.2 à 35.3	1.3 à 33.2	
Concentration annuelle autour de source avec BAT ⁽¹⁾			1 à 10 (1-5 km du site) >1 (< 1 km du site) (déterminée par modélisation car LD à 0.8)
Autour industrie du PVC			8000 ⁽²⁰⁾
Air intérieur ⁽¹⁾	1.4-7.4	5.1 - 20.7	

Tableau 1 : Concentrations moyennes dans différents environnements

Environnement	Trichloréthylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tétrachloroéthylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Chlorure de vinyle ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Galerie marchande ²⁰ (voisinage pressing)	6.62 (max sur 8 heures)	680 (max sur 8 heures)	
Cage d'escalier (au-dessus de pressing équipé de machine non confinée) ²²		1 600 (sur 8 heures)	
Entrée local pressing équipé de machine non confinée ²²		18 000 (sur 8 heures)	
Habitat (au-dessus de pressing équipé de machine non confinée) ⁽¹⁾		2200 (max 29900) 7500 à 13000 50000 à 197000	
Habitat (au-dessus de pressing équipé de machine confinée) ⁽¹⁾		370 et 130	
Magasin (voisinage pressing équipé de machine non confinée) ⁽¹⁾		580 et 1000	
Magasin (voisinage pressing équipé de machine confinée) ⁽¹⁾		177 (médiane)	
Habitation de travailleur du nettoyage à sec ⁽¹⁾		265 (2 dans habitation témoin)	
Habitacle de voiture transportant des vêtements fraîchement nettoyés ⁽¹⁾		2 100 000	
Hygiène professionnelle			
Industrie du PVC ⁽¹⁾			< 10 000 Moyenne annuelle très inférieure
Dégraissage du métal ⁽¹⁾	540 000 (93% des travailleurs) (1980) 50 000 (Avec hotte - données récentes)		
Dans pressing ⁽¹⁾		2600 à 221 500 (moyenne sur 8 heures)	

Tableau 2 : Concentrations moyennes dans différents environnements (suite)

6. REFERENCES

- ¹ WHO Air Quality Guidelines for Europe (2000)
- ² US EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, second edition : Compendium Method **TO-14A** : Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. Réf EPA/625/R-96/010b, january 1999
- ³ US EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, second edition : Compendium Method **TO-15** : Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analysed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Réf EPA/625/R-96/010b, january 1997
- ⁴ US EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, second edition : Compendium Method **TO-17** : Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Réf EPA/625/R-96/010b, january 1997
- ⁵ NF EN ISO 16017-1 : Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail : Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 1 : échantillonnage par pompage. AFNOR, mars 2001, indice X43-510-1
- ⁶ **Projet de mode opératoire**, issu du projet européen « AMOHA » (Accurate Measurement Of Hydrocarbons in Air) : <http://imk-ifu.fzk.de/gf/innovprod/QS/fopro/AMOHA.pdf>
- ⁷ **Fondazione Salvatore Maugeri** : site web : http://www.radiello.com/francais/ald_fr.htm (page spécifique sur les préleveurs aldéhydes)
- ⁸ **Méthode NIOSH n° 1022** : Trichloroethylene (août 1994)
- ⁹ **Méthode Métropol n°029** : dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (mars 2004)
- ¹⁰ **Méthode NIOSH n° 1003** :Hydrocarbons, halogenated (mars 2003)
- ¹¹ **Méthode OSHA 1001** : Tetrachloroethylene, trichloroethylene (mai 1999)
- ¹² **NF ISO 8762** : Air des lieux de travail - Détermination du chlorure de vinyle - Méthode par tube à charbon actif / chromatographie en phase gazeuse (juin 1990, indice X 43-270)
- ¹³ **Méthode NIOSH 1007** : Vinyl chloride (août 1994)
- ¹⁴ **Méthode OSHA n°75** : vinyl chloride (avril 1989)
- ¹⁵ **thode OSHA n°04** : vinyl chloride (avril 1979)
- ¹⁶ **NF EN ISO 16017-2** : Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail : Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 2 : échantillonnage par diffusion AFNOR (mars 2001, indice X43-510-1)

- ¹⁷ **INCHEM** (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 215, « Vinyl Chloride » (1999) : téléchargeable sur le site INCHEM : <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc215.htm>
- ¹⁸ **V. Fernández-Villarrenaga**, P. López-Mahía, , S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, E. Fernández-Fernández and X. Tomàs : C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air Science of The Total Environment, Volumes 334-335 , Pages 167-176 (2004)
- ¹⁹ **Leach J.**, Blanch A., Bianchi A. C. : « Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant » Atmosph. Env., vol 33, pp 4309-4325 (1999)
- ²⁰ **L. DELERY** : « Evaluation des risques sanitaires liés aux émissions de tétrachloroéthylène par 2 installations françaises de nettoyage à sec ». Rapport INERIS, DRC-ERSA-LDe-02-25419-337/campagnes2002.doc



INERIS

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99