

HEXACHLOROBENZENE

Dernière mise à jour : 10/05/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

S. Soleille

HEXACHLOROBENZENE

SOMMAIRE

1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales.....	3
1.2	Réglementation	3
2	Production et utilisation	4
2.1	Production	4
2.2	Utilisations.....	4
3	Rejets et présence dans l'environnement	5
3.1	Rejets industriels	5
3.2	Apports indirects.....	8
3.3	Présence dans l'environnement	9
4	Possibilités de réduction des rejets.....	10
4.1	Techniques de traitement dans les effluents industriels.....	10
4.2	Procédés de production ou modalités d'usage permettant de réduire les rejets	11
5	Aspects économiques	11
6	Conclusion	12
7	Références.....	12
7.1	Bibliographie	12
7.2	Liste des entreprises et organismes contactés	13

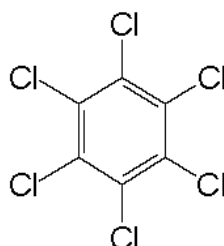
HEXACHLOROBENZENE

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

L'hexachlorobenzène (HCB) se présente sous la forme de cristaux blancs. Il a pour formule chimique C_6Cl_6 et pour numéro CAS : 118-74-1.

L'hexachlorobenzène est formé en présence de carbone (noyau aromatique) et de traces de chlore. Il s'agit d'un composé hautement persistant. Il se dégrade lentement dans l'air et peut être transporté sur de longues distances. Dans l'eau, l'hexachlorobenzène se lie aux sédiments et aux particules en suspension. Dans le sol, il reste fortement lié à la matière solide, en particulier si la teneur en matière organique est élevée. En conséquence, il n'est généralement pas lixivié vers les eaux souterraines.



Formule de l'hexachlorobenzène

1.2 Réglementation

1.2.1 Classification

L'hexachlorobenzène compte parmi les douze polluants organiques persistants (POP) de la Convention de Stockholm (2000) qui vise à réduire et/ou éliminer les rejets de ces substances dans l'environnement. À ce titre, il fait l'objet de contrôles internationaux.

Il figure sur la liste des substances candidates de la stratégie OSPAR (1998).

Il est classé cancérigène de catégorie 2.

Phrases de risques : R25 R45 R48 R50 R53.

Sécurité : S45 S53 S60 S61

HEXACHLOROBENZENE

1.2.2 Valeurs limites de rejet dans les eaux

En France, des valeurs limites de concentration et de flux dans les eaux superficielles sont fixées par arrêté pour les rejets d'hexachlorobenzène issus de la production de perchloréthylène (PER) et de tétrachlorométhane (CCl₄) par perchloration et de la production de trichloréthylène (TRI) et de tétrachloréthylène par tout autre procédé¹ :

- Valeur limite en concentration : 1,5 mg/l.
- Valeur limite en flux : 1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl₄ ou de PER + TRI.

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production

2.1.1 Production

L'hexachlorobenzène est interdit en France depuis 1988. En Europe, il n'est plus ni produit intentionnellement, ni commercialisé depuis 1993. Il peut être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications, principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés (cf. paragraphe 7.2.5) ou de l'incinération des déchets.

2.2 Utilisations

2.2.1 Utilisation actuelle

L'hexachlorobenzène ne connaît selon toute vraisemblance plus aucun usage en France et en Europe.

2.2.2 Utilisation historique

L'hexachlorobenzène était utilisé jusqu'aux années 1980, surtout en tant que fongicide pour l'enrobage des semences et le traitement des sols. Ce produit avait aussi d'autres applications en France ou à l'étranger. Il intervenait dans plusieurs procédés industriels : comme agent fondant dans la fusion de l'aluminium, comme régulateur de porosité dans la fabrication d'électrodes en graphite, comme agent peptisant du caoutchouc. Il servait à la fabrication de produits militaires pyrotechniques et entraînait dans la composition de produits

¹ Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

HEXACHLOROBENZENE

de préservation du bois. Il était un intermédiaire de synthèse dans la production de certains caoutchoucs et de composés aromatiques chlorés.

2.2.3 Utilisation non intentionnelle

L'hexachlorobenzène peut se retrouver comme impureté dans les solvants chlorés. Les teneurs résiduelles de HCB sont néanmoins très faibles : < 2 ppb dans le trichloréthylène et dans le perchloréthylène (WHO UPCS, 1997) ; < 20 ppb dans le trichloréthylène, le perchloréthylène et le tétrachlorométhane (HSIA, 1997) - données Eurochlor. À cause de son point d'ébullition élevé et de sa faible volatilité, les possibilités d'émission d'hexachlorobenzène à partir de ces solvants sont en outre minimales.

L'hexachlorobenzène pourrait être présent à l'état de trace dans certains pesticides (Ritter et al.) mais les informations collectées auprès de la profession n'ont pas confirmé ce fait. L'US EPA réglemente les teneurs en HCB dans plusieurs pesticides dont certains appartiennent encore à la liste des substances actives de la base « e-phy » recensant les substances autorisées en France : chlorothalonil, piclorame, simazine. Une étude américaine estime les teneurs en hexachlorobenzène dans ces substances à 40 ppb, 50 ppb et 1 ppb respectivement [Bailey, 2001].

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Rejets industriels

Comparés à la pollution historique et aux émissions d'origine agricole, les rejets industriels sont considérés comme des sources mineures d'hexachlorobenzène dans l'environnement -air et eau - (Royal Haskoning, 2003). S'agissant de la contamination des eaux, une recherche documentaire et les contacts pris avec différents domaines d'activité ont permis d'identifier les sources suivantes :

3.1.1 Chimie

Des mesures effectuées en 1998/1999 dans les effluents de 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes ont révélé la présence d'hexachlorobenzène dans les rejets de quatre sites de chimie organique et minérale (sur un total de 36 sites de chimie-pétrochimie). Le flux journalier de HCB rejeté par ces établissements est de 36 grammes.

HEXACHLOROBENZENE

Deux activités sont notamment connues comme sources potentielles d'hexachlorobenzène :

- Solvants chlorés.

Les activités émettrices de HCB dans ce domaine sont :

- la production de perchloréthylène et de tétrachlorométhane (quantités significatives de HCB produit) ;
- la production de trichloréthylène (quantités très faibles de HCB produit, de l'ordre de la ppm).

L'utilisation comme matière première de résidus de production de monochlorure de vinyle (MVC) accroît les niveaux de HCB produits. Les rejets de HCB sont néanmoins faibles et en décroissance du fait des progrès technologiques accomplis (Eurochlor). Depuis 1985, Eurochlor a enregistré une baisse de 87 % des émissions de HCB dans les eaux et de 97 % des émissions de HCB dans l'air. Celles-ci seraient respectivement de 100 kg/an et de 4 kg/an pour l'ensemble des membres d'Eurochlor. Eurochlor et l'ESCA participent à la mise en place du contrôle des émissions et des rejets, dans le cadre de l'application de la directive sur l'eau. En France Atofina et Solvay produisent du tétrachloréthylène, du trichloréthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). D'autres régénèrent des solvants chlorés et produisent ainsi du trichloréthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun).

Remarque : Le marché des solvants chlorés en Europe occidentale est en décroissance : -11 % de baisse pour le trichloréthylène et -3,5 % pour le tétrachloréthylène de 1997 à 2002 (Eurochlor). Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants et par la récente classification du trichloréthylène comme substance cancérigène de catégorie 2.

- Monochlorure de vinyle (MVC).

La production de MVC est susceptible d'engendrer des rejets de HCB (Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry, 1996, Source Screening, 2003). L'ECVM (conseil européen des producteurs de PVC) recommande une valeur limite d'émission dans les eaux de 10 µg/m³.

3.1.2 Pyrolyse de résidus chlorés

De l'hexachlorobenzène est détecté dans les effluents à de très faibles concentrations (< 100 µg/l). À de telles teneurs, il est impossible d'envisager un traitement (SPMP).

HEXACHLOROBENZENE

3.1.3 Textile

La présence d'hexachlorobenzène dans les laines avant lavage est mentionnée dans le BREF textile : des teneurs totales en organochlorés (dont l'HCB) allant de 0,10 à 5,05 grammes par tonne de laine sale ont été mesurées (INTERLAINE, 1999). Cette contamination peut se retrouver dans les effluents aqueux avant traitement (le taux de pesticides rejetés dans les eaux est estimé à 70 % des pesticides extraits de la laine).

3.1.4 Autres

D'autres industries sont susceptibles de rejeter de l'hexachlorobenzène (Royal Haskoning, 2003) : production de caoutchouc synthétique, fabrication de produits pyrotechniques, auxquelles s'ajoute l'incinération de déchets.

3.1.5 Activités ne rejetant pas d'hexachlorobenzène, selon les informations fournies par les professions concernées :

- Production de magnésium.

En France, le magnésium est obtenu par réduction thermique par le silicium (procédé Magnétherm) et non pas par électrolyse de chlorure de magnésium (www.sfc.fr). En outre, l'hexachlorure n'est pas employé comme additif de couverture contre l'oxydation du magnésium (d'autres gaz sont utilisés).

- Fabrication de PVC.

Substance indétectable dans les effluents des ateliers (source : SPMP).

- Fabrication de produits phytosanitaires.

L'HCB n'est pas recensé parmi les sous-produits de fabrication d'après les spécialistes du domaine contactés par l'union des industries de la protection des plantes.

- Chlore et soude.

Les électrodes en graphite, sources de carbone, sont remplacées par des électrodes en métal (BREF chlore et soude).

HEXACHLOROBENZENE

3.2 Apports indirects

3.2.1 Apports à partir de l'atmosphère

Le dépôt de HCB sur les eaux de surface est considéré comme une voie d'apport mineure (Existing and future controls (...), 2003). Dans les océans, le dépôt de HCB à partir de l'atmosphère représenterait cependant 70 % des apports de cette substance. Le dépôt annuel de HCB mesuré de novembre 1999 à octobre 2000 sur cinq villes françaises (Pleumeur -27-, Paris -75-, Coulommiers -77-, Eclaron -52- et Abreschviller -57-) varie entre 1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (Pleumeur) et 3,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (Coulommiers). Il était estimé à 4,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1992 à Paris (Garban et al., 2003).

Selon les données du CITEPA, les émissions atmosphériques de HCB en France depuis 1990 varient entre 1 600 et 1 800 kg (1 763 kg pour l'année 2001). La production d'aluminium de seconde fusion représente 72 % de ces émissions (année 2001). Le deuxième émetteur est l'incinération des déchets (27,6 %) et le troisième émetteur est le transport routier (0,4 %). L'émission de composés organiques chlorés lors de la production d'aluminium secondaire s'explique par la combustion incomplète de la matière organique contenue dans le matériau fondu et par l'utilisation de mélanges chlorés (pour le dégazage) et de chlorures (pour prévenir l'oxydation et absorber les impuretés).

Notons que l'aluminium secondaire, issu du recyclage, représente une part significative de la production totale française d'aluminium.

Production d'aluminium de première et de seconde fusions (en kilotonnes)

Année	1996 (SFC)	1997 (ministère de l'Industrie)	1998 (ministère de l'Industrie, OEA)	2000 (EEA, OEA)
1 ^{ère} fusion	380	399	424 (Europe occidentale : 3 230)	(Europe occidentale : 3 413)
2 ^e fusion	237	233	242 (Europe occidentale : 2 150)	+ 7,9 % (Europe occidentale : 2 362)

Les entreprises de recyclage de l'aluminium comprennent les producteurs d'alliages de fonderie (affineurs) et les producteurs d'alliages de corroyage (remelters). En Europe occidentale, il existe 165 affineurs et 110 remelters (2001). En 2001, on dénombrait en France 21 affineurs, dont deux produisent plus de 50 000 tonnes par an et huit produisent entre 10 000 et 40 000 tonnes par an.

HEXACHLOROBENZENE

3.2.2 Apports agricoles

Quoique l'hexachlorobenzène ne soit plus employé comme fongicide en Europe, les rejets liés aux activités agricoles représenteraient une source majeure d'hexachlorobenzène dans les eaux (via le dépôt, la lixiviation, l'érosion et le ruissellement, le drainage) (Royal Haskoning, 2003). Ils proviendraient de la contamination des pesticides par l'hexachlorobenzène.

3.3 Présence dans l'environnement

3.3.1 Eaux superficielles

Dans le Rhin, l'hexachlorobenzène est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. De 1990 à 1996, les teneurs en hexachlorobenzène étaient supérieures à l'objectif de référence dans la majorité des stations mesurant cette substance dans les eaux du Rhin (sauf à la station de Village-Neuf en Alsace et de Mosel en Allemagne). Alors qu'en 1997 et 1998 ces concentrations ont sensiblement diminué, s'approchant de l'objectif de 0,001 µg/l, elles ont de nouveau augmenté en 1999 en raison d'une succession exceptionnelle de crues et de la remise en suspension de sédiments que celles-ci ont provoquée. En 2000, l'évolution des concentrations est revenue à la baisse.

Contamination des eaux par HCB en France

Localisation	Concentration	Référence
Adour-Garonne	Concentrations < seuil de détection des différents laboratoires	Agence de l'eau Adour-Garonne, 1992-1996
Rhin-Meuse	Présent ponctuellement (L'HCB est un polluant historique du Rhin)	Agence de l'eau Rhin-Meuse
Rhône-Alpes : Isère Le Drac	Eaux touchées par une pollution à l'hexachlorobenzène	DRIRE Rhône-Alpes, 2001
Rhône Méditerranée - Corse	HCB détecté sur environ 10 % des stations de mesure du réseau de surveillance de la qualité des eaux	Agence de l'eau Rhône Méditerranée - Corse
Seine-Normandie	Apparition au printemps et en automne	Agence de l'eau Seine-Normandie, 1996

HEXACHLOROBENZENE

Norme française pour la qualité de l'eau potable : 0,01 µg/l.

Norme de l'US EPA pour la qualité de l'eau potable : 0,001 µg/l.

Valeur guide de l'OMS pour la qualité de l'eau potable : 1 µg/l.

3.3.2 Milieu marin

L'HCB a fait l'objet d'une surveillance dans le cadre de la Commission OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est. Les concentrations de HCB mesurées dans un petit nombre d'échantillons d'eau de mer sont de quelques ng/l voire sont inférieures au seuil de détection. Ainsi, dans les eaux côtières de la Manche, les concentrations de HCB étaient comprises entre 1 et 10 ng/l (1995-1996, Eurochlor). Ces faibles valeurs s'expliquent par le caractère hydrophobe de la substance. En revanche, de hautes teneurs en HCB sont signalées dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut.

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Différentes techniques sont capables de réduire les concentrations d'hexachlorobenzène dans les eaux usées d'origine industrielle ou domestique.

Le document *Meilleures Techniques Disponibles dans l'industrie du chlorure de vinyle* (OSPAR, 1998) indique que :

- les concentrations maximales d'hexachlorobenzène dans les effluents de sites de production appliquant les meilleures techniques disponibles sont de 10 µg/l ;
- ces teneurs maximales n'excèdent pas 1 µg/l si les eaux sont traitées par voie biologique.

Dans les eaux usées, le taux d'élimination de l'hexachlorobenzène sous influence de la coagulation est de 59 % (BREF Traitement des eaux).

HEXACHLOROBENZENE

4.2 Procédés de production ou modalités d'usage permettant de réduire les rejets

4.2.1 Solvants chlorés (réduction des rejets atmosphériques et aqueux)

Selon les données d'Eurochlor les mesures mises en place ont permis une réduction significative des rejets.

4.2.2 Textiles

Pour un meilleur contrôle des émissions de polluants, le document BREF *Industrie des textiles* incite les fabricants de textiles à s'informer auprès de leurs fournisseurs sur les caractéristiques des substances qui ont servi à traiter les fibres (agents de préparation, pesticides, etc.).

4.2.3 Aluminium (réduction des rejets atmosphériques)

Des techniques permettant de réduire les émissions polluantes sont proposées dans le document BREF *Industrie des métaux non ferreux*. Leur mise en place a nécessairement un coût pour le producteur mais des améliorations de rendement et des économies d'énergie sont possibles. Aucune donnée propre à la réduction des émissions d'hexachlorobenzène n'est fournie.

5 ASPECTS ECONOMIQUES

Les coûts associés à une suppression des rejets d'hexachlorobenzène sont liés à la recherche et à la mise en œuvre :

- de technologies de production permettant d'éviter ou de limiter la formation accidentelle de HCB ;
- de techniques de traitement des effluents.

Les informations collectées n'ont pas permis de quantifier l'impact économique de telles mesures.

HEXACHLOROBENZENE

6 CONCLUSION

Capable d'être transporté sur de longues distances, l'hexachlorobenzène compte parmi les polluants organiques persistants de la Convention de Stockholm. Anciennement utilisé comme fongicide, l'hexachlorobenzène (HCB) n'est plus fabriqué ni commercialisé en Europe mais il peut être un sous-produit involontaire de certaines activités, par exemple de la fabrication de solvants chlorés. Les dépôts atmosphériques et les pollutions résiduelles sont aussi des sources d'hexachlorobenzène dans les eaux de surface.

Ses émissions ont beaucoup décliné et les sources résiduelles, notamment celles liées à la fabrication de solvants chlorés, sont également en baisse.

7 REFERENCES

7.1 Bibliographie

Agence de l'eau Seine-Normandie. 1997. Suivi de la qualité des eaux de la Seine à l'aval de Poses en 1996.

Bailey. 2001. Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere* **43**, 167-182.

BREF Industrie du chlore et de la soude.

BREF Industries des métaux non ferreux.

BREF Textile.

BREF Traitement des Eaux.

Commission Internationale pour la Protection du Rhin. Rapport 1997 sur la Protection du Rhin.

Dossier de presse Stockholm 2001, Conférence de plénipotentiaires relative à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 22 et 23 mai 2001 - Stockholm, Suède.

EU Risk assessment. 2001.

Existing and future controls for priority substances under the WFD. Substance: hexachlorobenzene. Version 1-septembre 2003.

Garban B. et al. 2003. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants. Rapport PIREN Seine, 2003.

HEXACHLOROBENZENE

OSPAR Strategy with regard to hazardous substances. 1998.

OSPARCOM. 1996. Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry.

Rapport d'activité 2002 DRIRE PACA.

Risk and Policy Analysis. 2000. Socio-economic impacts on the identification of priority hazardous substances under the Water Framework Directive.

Ritter et al. Les polluants organiques persistants. Rapport d'évaluation pour le Programme International sur la Sécurité des Substances chimiques dans le cadre du Programme Interorganisations de Gestion écologiquement rationnelle de produits chimiques.

Royal Haskoning factsheet. 2002. Fact sheet on production, use and release of priority substances in the WFD, hexachlorobenzene.

Royal Haskoning. 2003. Source screening of priority substances under the WFD. Results for hexachlorobenzene (HCB).

7.2 Liste des entreprises et organismes contactés

Alliance Métal

Atofina

CEZUS Chimie

Confédération française de l'industrie des papiers, cartons et celluloses (COPACEL)

DMC

Eurochlor

European Chlorinated Solvent Association (ECSA)

Papeteries du Rhin

PECHINEY Aluminium

PECHINEY Électrométallurgie

SOLVAY

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP)

Union des industries de la protection des plantes (UIPP).