

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Dernière mise à jour : 07/06/05

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - S. JOACHIM - G. LACROIX - S. LEVEQUE - J.P. LEFEVRE -
L. MALLERET - D. OBERSON - M.P. STRUB

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	6
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	7
2.1 Paramètres physico-chimiques	7
2.2 Comportement	8
2.2.1 Dans l'eau	8
2.2.2 Dans les sols	9
2.2.3 Dans l'air	9
2.3 Persistance	9
2.3.1 Dégradation abiotique	9
2.3.2 Biodégradation	9
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	10
2.4.1 Organismes aquatiques	10
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	10
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	10
3.1 Devenir dans l'organisme	11
3.2 Toxicologie aiguë	11
3.3 Toxicologie chronique	12
3.3.1 Effets systémiques	12
3.3.2 Effets cancérigènes	13

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	15
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	15
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	15
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	17
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	17
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	18
4.1.1 Organismes aquatiques	18
4.1.2 Organismes terrestres	20
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	20
4.2.1 Organismes aquatiques	20
4.2.2 Organismes terrestres	21
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	21
5.1 Classification - Milieu de travail	21
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	21
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	21
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	22
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	22
5.4.2 Qualité de l'air	22
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	22
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	22
Propositions de l'INERIS	22
5.5.1 Compartiment aquatique	22
5.5.2 Compartiment sédimentaire	23
5.5.3 Compartiment terrestre	23
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	24
6.1 Familles de substances	24
6.2 Principes généraux	24
6.2.1 Eau	24
6.2.2 Air	25

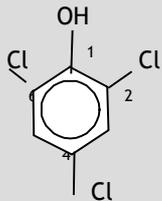
2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

6.2.3 Sols	26
6.3 Principales méthodes	26
6.3.1 Présentation des méthodes	26
6.3.2 Autres méthodes	30
6.3.3 Tableau de synthèse	30
7. BIBLIOGRAPHIE	30

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
2,4,6-TRICHLOROPHENOL $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ 	88-06-2	201-795-9	Phenol, 2,4,6-trichloro 2,4,6-TCP	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

Présence possible de :

- 2,3,7-trichlorodibenzo-*p*-dioxine,
- 1,3,6,8 et 1,3,7,9-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine,
- 2,3,7,8-tétrachlorodibenzofurane,
- tétra-, penta-, et hexachlorodibenzofuranes.

1.2 Principes de production

Le 2,4,6-trichlorophénol est obtenu par l'action directe du chlore sur le phénol à une température de 65 à 130 °C, sous une pression de 1,3 atmosphère, en présence d'un catalyseur (chlorure d'aluminium). Une distillation permet de séparer le 2,4,6-trichlorophénol du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et du pentachlorophénol, formés également au cours de la réaction.

1.3 Utilisations

La toxicité des chlorophénols vis à vis de nombreux organismes se traduit par une gamme étendue d'utilisations dans les domaines suivants : herbicides, défoliants, fongicides, bactéricides, germicides.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Le 2,4,6-trichlorophénol est plus précisément employé comme agent de protection du bois.

Il sert également d'intermédiaire de synthèse dans la fabrication de substances phytosanitaires, du pentachlorophénol, du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et de leurs sels de sodium.

1.4 Principales sources d'exposition

Seulement une petite fraction ($\cong 5\%$) des chlorophénols : 2-CP, 2,4-DCP, et 2,4,6-TCP présents dans l'environnement est dispersée dans l'atmosphère. Ces rejets atmosphériques principalement associés à la fabrication et à l'utilisation des chlorophénols peuvent aussi provenir de l'incinération de résidus chlorés (usines d'incinération d'ordures ménagères).

La majeure partie ($\cong 85\%$) de ces chlorophénols est retrouvée dans les eaux de surfaces.

Le lessivage des bois traités et des sols agricoles (pesticides) est en partie responsable de cette pollution.

Le 2,4,6-trichlorophénol est présent dans les effluents des industries de production du fer, de l'acier, des composants électriques, des équipements photographiques, des produits pharmaceutiques des produits organiques, des matières plastiques et du papier.

Le traitement de l'eau par le chlore peut également induire la formation de chlorophénols : en particulier le 2,4,6-TCP.

La chloration liée à la chloroperoxydase de matière organique naturelle expliquerait également les teneurs en chlorophénols et, spécialement en 2,4,6-TCP dans les eaux de surface (ATSDR 1999).

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 0,5 ng /m ³ ⁽¹⁾
Eau	
eaux de surface:	
-eaux douces	< 10 ng/L ⁽²⁾
-eau de mer	< 1 ng/L ⁽²⁾
Sédiments	
de rivière	< 0,1 µg/kg ⁽³⁾

(1) Estimé sur la base de données fournies par ATSDR (1999) et Verschueren (2001).

(2) ATSDR (1999).

(3) Verschueren (2001).

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	1 ppm = 8,21 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,12 ppm		
Seuil olfactif -dans l'air (ppm) -dans l'eau (mg/L)		0,1.10 ⁻³ -2,5.10 ⁻³ ⁽¹⁾ 0,1- >1 ⁽²⁾	Verschuere (2001) ATSDR (1999), Verschuere (2001)
Masse molaire (g/mole)	197,45 ⁽³⁾	197,45-197,46	ATSDR (1999), HSDB (2002), OMS IPCS (1989), Merck (1996), Ullmann (1986)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	246 ⁽³⁾	244,5- 246	ATSDR (1999), INRS (2000), IUCLID (2000), Kirk-Othmer (1979), Merck (1996), Ullmann (1986)
Pression de vapeur (Pa)	1,2 à 25 °C ⁽⁴⁾	1,1-1,3	ATSDR (1999), HSDB (2002)
Densité -solide -vapeur (par rapport à l'air)	D ₄ ²⁵ : 1,675 6,81		INRS (2000)
Tension superficielle (N/m)	Non disponible		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non disponible		
Solubilité dans l'eau (mg/L)	800 à 25 °C		HSDB (2002), IUCLID (2000), Verschuere (2001)
Log Kow	3,69 ⁽³⁾	2,8 à 4,5	Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2002), US EPA (1992), US EPA (1996), STF (1991), Howard (1989), IUCLID (1996), ATSDR (1999), CHEMFATE (2002)
Koc (L/kg)	711 ⁽⁵⁾	87,1 à 2 200	Hempfling <i>et al.</i> , (1997)HSDB (2002), US EPA (1996), STF (1991), Howard (1989), ATSDR (1999), CHEMFATE (2002)
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	⁽⁶⁾		

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	(6)		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	(6)		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	0,57 ⁽⁷⁾ à 25°C	0,26 à 0,79 à 25°C	Hempfling <i>et al.</i> , (1997), HSDB (2002), US EPA (1996), ATSDR (1999), Guide de la chimie (2002)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	3,18.10 ⁻²		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	6,25.10 ⁻⁶		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Non disponible		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	5,92.10 ⁻² ⁽⁴⁾	5,9.10 ⁻² - 5,94.10 ⁻²	US EPA (1992), ATSDR (1999)

Choix des valeurs :

- (1) Reconnaissance olfactive du produit.
- (2) Détection d'une odeur sans identification.
- (3) Valeur la plus fréquemment citée.
- (4) Moyenne arithmétique de 2 valeurs.
- (5) La valeur proposée est la moyenne géométrique de valeurs déterminées expérimentalement sur des sols.
- (6) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de f_{oc} est issue de mesure de terrain ou par défaut une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour f_{oc_sol} , de 0,05 pour f_{oc_sed} , de 0,1 pour f_{oc_mes} .
- (7) Moyenne arithmétique de 5 valeurs.

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Dans l'eau, le 2,4,6-trichlorophénol possède les caractéristiques physico-chimiques requises pour s'adsorber à la phase particulaire.

Le 2,4,6-trichlorophénol se volatilise lentement à partir de l'eau de surface. Pour la forme anionique, le phénomène est encore moins significatif.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

2.2.2 Dans les sols

La mobilité du 2,4,6-trichlorophénol dans les sols est faible. Sous forme anionique, la mobilité est plus intense. Le 2,4,6-trichlorophénol sera entraîné significativement vers les eaux souterraines uniquement en présence de sols sableux et de sols n'étant pas le siège d'une biodégradation rapide.

Compte tenu de sa constante de Henry, la volatilisation du 2,4,6-trichlorophénol dans les sols humides n'est pas un processus significatif.

2.2.3 Dans l'air

Compte tenu de ses caractéristiques physico-chimiques, le 2,4,6-trichlorophénol est uniquement sous forme vapeur lorsqu'il est présent dans l'atmosphère. Dans ce compartiment, il est principalement dégradé en réagissant avec les radicaux hydroxyles formés par réactions photochimiques. La demi-vie via ce processus de dégradation est estimée à 26 jours.

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Le 2,4,6-trichlorophénol se dégrade sous l'effet des rayons ultraviolets avec une demi-vie de 17 heures (Freitag *et al.*, 1982).

Aucune information n'est disponible sur l'hydrolyse.

2.3.2 Biodégradation

Eaux de surface

Le 2,4,6-trichlorophénol est facilement biodégradable : en 7 jours, 100 % de la substance ont été dégradés lors d'un essai DBO en présence de microorganismes issus de stations d'épuration (Tabak *et al.*, 1981).

Sol

En 3 jours, 95 % de la substance ont été dégradés (concentration initiale : 100 µg/g de sol humide) en présence de microorganismes issus d'un sol de type limono-argileuse (Baker et Mayfield, 1980).

Milieu anaérobie

Plusieurs études ont montré que la substance ne se dégrade pas en milieu anaérobie (OMS IPCS, 1989 ; Baker et Mayfield, 1980).

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Aucune étude valide n'existe sur des organismes isolés.

Une étude en microcosme (pH neutre, température 20 +/-2 °C) a été effectuée pendant 56 jours. Un apport en 2,4,6-trichlorophénol à une concentration de 0,5 µg/L a été réalisé par un système en continu. Au bout de 35 jours, la substance n'était plus détectable. Une dégradation microbienne est suspectée d'être à l'origine de cette disparition.

Les BCF suivants ont pu être calculés au bout de 36^e jour (Virtanen et Hattula, 1982) :

- *Echinodorus sp.* : BCF (36 j) : 1 000
- *Elodea sp.* : BCF (36 j) : 4 460
- *Lymnea stagnalis* : BCF (36 j) : 3 020
- *Poecilia reticulatus* (juvénile) : BCF (36 j) : 1 020
- *Poecilia reticulatus* (femelle) : BCF (36 j) : 12 180
- *Poecilia reticulatus* (male) : BCF (36 j) : 7 000

Le BCF calculé à partir du Kow et d'une relation (Q)SAR telle que proposée par la Commission Européenne (CE, 1996) est de 273.

Le 2,4,6- trichlorophénol est donc une substance susceptible de se bio accumuler.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aucun résultat d'essai valide n'a pu être trouvé dans la littérature.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité de leur document (US EPA (IRIS) 1994 ; IARC 1979 ; HSDB 1998 ; ATSDR 1999).

Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

La population générale est exposée par les voies respiratoire, digestive et cutanée au 2,4,6-trichlorophénol présent dans l'air intérieur, les aliments et l'eau de boisson.

Le 2,4,6-trichlorophénol est rapidement absorbé par la peau, les poumons et le tractus gastro-intestinal. Il s'accumule peu dans l'organisme et la plus grande partie se retrouve rapidement dans l'urine et les fèces.

De manière générale, les études portant sur le métabolisme et la cinétique d'absorption du 2,4,6-trichlorophénol sont très mal documentées.

Études chez l'animal

Le 2,4,6-trichlorophénol s'accumule surtout dans le foie et les reins et, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux avec des demi-vies comprises entre 1,4 et 1,8 heures (Pekari et *al.*, 1986).

La cinétique d'élimination du 2,4,6-trichlorophénol a été observée à partir de l'administration quotidienne par tubage gastrique d'une dose de 1 ppm de 2,4,6-trichlorophénol radiomarké pendant 15 jours à 6 rats (Bahig et *al.*, 1981). A partir du troisième jour, la bioaccumulation du produit atteint un plateau, et 92,5 % de la radioactivité quotidiennement administrée se retrouve dans les fèces. Après l'arrêt du traitement, le taux d'excrétion diminue progressivement pour atteindre après 72 heures des niveaux de 4,3 % dans les urines et 1,9 % dans les fèces.

Le 2,4,6-trichlorophénol est éliminé à l'état libre et sous forme de composés conjugués.

Le 2,4,6-trichlorophénol comme les autres chlorophénols agit sur le découplage de la phosphorylation oxydative au niveau de la membrane mitochondriale et empêche à terme la croissance des cellules (White-Stevens, 1971).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Il n'existe pas de données chez l'homme sur les effets du 2,4,6-trichlorophénol administré par inhalation ou par voie orale.

Études chez l'animal

Il n'existe aucune étude de toxicité aiguë par inhalation.

La seule étude de toxicité aiguë par voie orale chez le rat n'a mis en évidence aucun effet toxique du 2,4,6-trichlorophénol à la concentration de 400 mg/kg/j administrée pendant 15 jours (Carlson et *al.*, 1978). En particulier, tous les marqueurs d'hépatotoxicité étudiés

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

(sorbitol déshydrogénase, glucose-6-phosphatase, cytochrome-C réductase) sont restés stables chez les animaux exposés (NOAEL de 400 mg/kg/j).

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Dans un cas d'exposition aux vapeurs de trichlorophénol (sans que soit précisé l'isomère), les personnes exposées sur de longues périodes de 2 à 10 ans se sont plaintes d'irritations au niveau des yeux et des voies aériennes de manière répétitive. L'étude de la fonction respiratoire a montré une diminution de 75 % de la capacité vitale expiratoire forcée. Deux des 7 personnes exposées avaient des signes radiologiques témoignant de la réponse inflammatoire au trichlorophénol et ne permettant pas d'exclure à long terme l'apparition de fibrose (Alexandersson et Hendensternia, 1982). Néanmoins, plusieurs des paramètres de cette étude (nombre insuffisant de sujets, nature de l'isomère, durée et concentration des exposition, etc.) ne permettent pas une interprétation fiable des résultats.

Études chez l'animal

Il n'existe aucune étude de toxicité subchronique ou chronique par inhalation.

Par voie orale, les concentrations létales pour une exposition de 7 semaines via l'eau de boisson sont de 1 075 mg/kg/j chez le rat et 4 095 mg/kg/j chez la souris, avec des valeurs de NOAEL respectives de 735 et 2 795 mg/kg/j (NCI, 1979).

Plusieurs études ont montré que les effets non carcinogènes du 2,4,6-trichlorophénol administré par voie orale se portent principalement au niveau du foie. Cette toxicité diverge néanmoins d'une étude à l'autre selon les conditions d'administration (eau de boisson ou alimentation) et le véhicule utilisé (eau ou huile).

Chez les rats recevant dans l'eau de boisson du 2,4,6-trichlorophénol à des concentrations de 4,2 mg/kg/j pendant 18 semaines, la toxicité hépatique se manifeste par une augmentation du poids de l'organe et des vacuolisations hépatocellulaires (Exon et Koller, 1985).

A l'inverse, l'administration par gavage de 1 000 mg/kg/j de 2,4,6-trichlorophénol repris dans de l'huile pendant 11 semaines n'induit pas de lésions hépatiques chez le rat (Blackburn et al., 1986).

Administré sur une période de 7 semaines à de très fortes concentrations de 2 300 mg/kg/j via l'alimentation, le 2,4,6-trichlorophénol entraîne une atteinte hépatique qui se caractérise par une infiltration grasseuse et un gonflement des cellules (NCI, 1979). A plus long terme (107 semaines) et à des concentrations nettement plus faibles (500 mg/kg/j) (NOAEL), les mêmes auteurs n'ont observé aucune lésion.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

La toxicité hépatique chez la souris se manifeste par des altérations cellulaires (cellules hyperplasiques) à des doses relativement faibles de 650 mg/kg/j administrées chroniquement pendant 105 semaines via l'alimentation (NCI, 1979).

Les études de toxicité subchronique et chronique ont également révélé chez le rat des modifications du système hématologique. Les animaux exposés présentent au niveau de la moelle osseuse une augmentation de cellules hyperplasiques, ainsi que de fréquentes monocytoses et leucocytoses (NCI, 1979).

Une altération du système immunitaire a également été décrite dans l'étude à moyen terme réalisée par Exon, où des augmentations du poids de la rate et du nombre des macrophages ont été observées sur les rats exposés par comparaison au groupe témoin (Exon et Koller, 1985).

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
2,4,6-trichlorophénol	Inhalation	ND*	ND*	Foie	SI**
	Ingestion	ND*	ND*	Sang	
	Cutanée	ND*	ND*		

* ND : non déterminé

**SI : système immunitaire

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Troisième catégorie : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante (JOCE, 1998).

CIRC - IARC

Non Déterminé.

US EPA (IRIS)

Classe B2 : le 2,4,6-trichlorophénol est probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas de preuves chez l'homme.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

- Études principales

Études chez l'homme

Il n'existe pas d'études concernant les effets cancérogènes du 2,4,6-trichlorophénol chez l'homme.

L'augmentation de la fréquence d'apparition de lymphomes et de leucémies a été évaluée dans une étude cas-témoins réalisée sur des personnes exposées professionnellement par voie cutanée à des produits chimiques dont le 2,4,6-trichlorophénol (Pearce *et al.*, 1988 ; Smith *et al.*, 1984). Malgré une augmentation de l'incidence de ces tumeurs, les expositions multiples ne permettent d'attribuer les effets cancérogènes à une substance en particulier.

Études chez l'animal

Chez l'animal, les études de cancérogenèse ont pu démontrer le caractère cancérogène du 2,4,6-trichlorophénol (IARC, 1986).

Deux groupes de 18 jeunes souris mâles et femelles âgés de 7 jours, issus chacun du croisement de deux souches différentes, ont reçu quotidiennement par gavage 100 mg/kg de 2,4,6-trichlorophénol. Après 3 semaines de traitement, les animaux ont été exposés à des concentrations plus élevées de 260 mg/kg/j via l'alimentation, pendant 74 semaines. A la fin du traitement, les auteurs ont pu mettre en évidence sur une des deux souches (B6C3F1), l'augmentation significative de l'incidence de tumeurs du foie (hépatome chez les femelles et angiosarcome chez les mâles) (Innes *et al.*, 1969).

Dans le cadre d'un dosage biologique effectué par le NCI, 50 rats mâles et femelles ont reçu une concentration quotidienne de 5 000 ou 10 000 ppm de 2,4,6-trichlorophénol (contenant 3 à 4 % d'impuretés) dans leur alimentation pendant 106 ou 107 semaines (NCI, 1979). De même, 5 000 ou 10 000 ppm du produit ont été administrés à 50 souris mâles pendant 105 semaines, et 10 000 ou 20 000 ppm pendant 67 semaines à 50 souris femelles. Les rats mâles exposés ont développé des lymphomes et des leucémies avec une fréquence significativement supérieure à celle des animaux du groupe témoin. Les auteurs ont également pu observer sur les souris traitées des deux sexes des cancers et adénomes hépatocellulaires. Le composé utilisé contenait jusqu'à 17 contaminants mineurs. Les expérimentateurs n'ont pas fait l'évaluation de la teneur en dibenzo-*p*-dioxine chlorée.

Caractère génotoxique :

Le 2,4,6-trichlorophénol a été examiné mais n'a pas été classé génotoxique par l'Union Européenne (JOCE, 1998).

Test de promoteur négatif (Bull) (pas de tumeur de la peau chez l'animal).

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

Il n'existe pas de donnée chez l'homme concernant les effets du 2,4,6-trichlorophénol sur le développement et la reproduction.

Études chez l'animal

Les données concernant les effets du 2,4,6-trichlorophénol sont peu nombreuses et émanent uniquement d'études par ingestion.

L'administration orale de 500 mg/kg/j de 2,4,6-trichlorophénol à des rates en gestation entraîne chez les nouveaux-nés une diminution transitoire de leur poids (Blackburn et *al.*, 1986).

L'étude d'Exon a mis en évidence sur des rates exposées via l'eau de boisson à des concentrations de 42 mg/kg/j une diminution du nombre d'animaux par portée (Exon et Koller, 1985). Un NOAEL de 4,2 mg/kg/j a pu être déterminé. La même substance administrée par gavage dans l'huile n'a aucune conséquence sur la fonction de reproduction chez le rat (Blackburn et *al.*, 1986).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
2,4,6-trichlorophénol	ATSDR	Orale : subchronique	100	MRL : 0,042 mg/kg/jour	1989

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
2,4,6-trichlorophénol	US EPA	Inhalation	ERUi : $3,1 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	1994
		Orale	ERUo : $1,1 \cdot 10^{-2} (\text{mg}/\text{kg}/\text{jour})^{-1}$	1994
			ERUeau : $3,1 \cdot 10^{-7} (\mu\text{g}/\text{L})^{-1}$	1994

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'ATSDR propose, pour le 2,4,6-trichlorophénol, un MRL par voie orale de 0,042 mg/kg/j pour une exposition subchronique (1989).

Cette valeur est basée sur l'existence d'effets sur le développement chez de jeunes rats dont les mères ont été exposées 13 semaines au 2,4,6-trichlorophénol présent dans l'eau de boisson et pour lesquels un NOAEL de 4,2 mg/kg/j a été établi (Exon et Koller, 1985).

Facteurs d'incertitude : un facteur de 100 a été appliqué (10 pour l'extrapolation de l'animal à l'homme et 10 pour la variabilité inter-individuelle).

L'US EPA (IRIS) propose, pour le 2,4,6-trichlorophénol, un excès de risque unitaire par inhalation (ERUi) de $3,1 \cdot 10^{-6}$ par $\mu\text{g}/\text{m}^3$, un excès de risque unitaire par voie orale (ERUo) de $1,1 \cdot 10^{-2}$ par (mg/kg)/jour et un excès de risque unitaire par absorption via l'eau de boisson (ERUeau) de $3,1 \cdot 10^{-7}$ par ($\mu\text{g}/\text{L}$) (1994).

Comme aucune étude de cancérogénèse n'est disponible, ces valeurs ont été calculées à partir de l'étude du NCI (1979), en tenant compte uniquement de l'incidence de leucémies chez des rats mâles ayant absorbé du 2,4,6-trichlorophénol via l'eau de boisson. Dans cette même étude, le développement de carcinomes hépatocytaires très probablement liés à la présence de contaminants (1,3,6,8-TCDD) a été écarté dans le calcul de l'évaluation du risque cancérogène.

Administrée (ppm)	Dose		Incidence des tumeurs (leucémies)
	Equivalent chez l'animal (mg/kg/j)	Equivalent chez l'homme (mg/kg/j)	
0	0	0	3/20
5 000	258	44,6	23/50
10 000	544	94,4	29/50

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Méthode d'extrapolation : modèle multi-étapes linéarisé.

Selon les recommandations de l'US EPA, le risque unitaire ne devrait pas être utilisé si la concentration dans l'air dépasse $3 \cdot 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (non approprié).

Selon les recommandations de l'US EPA, le risque unitaire ne devrait pas être utilisé si la concentration dans l'eau dépasse $3 \cdot 10^4 \mu\text{g}/\text{L}$ (non approprié).

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
2,4,6-trichlorophénol	RIVM	Orale	100	TDI = $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{kg}/\text{j}$	2001

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponible.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose une TDI de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{kg}/\text{jour}$ pour une exposition chronique au 2,4,6-trichlorophénol par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur a été établie pour le 2,4 dichlorophénol et a été ensuite appliquée pour tous les chlorophénols (mono, di, tri et tétra). Elle est fondée sur les modifications de la réponse immunitaire chez le rat exposé au 2,4-dichlorophénol dans l'eau de boisson (Exon et Koller, 1985). Pour cette étude, un NOAEL de 0,3 mg/kg/j a été établi.

Facteur d'incertitude : un facteur d'incertitude de 100 est appliqué pour tenir compte de la variabilité intra (facteur 10) et inter-espèces (facteur 10).

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Algues	<i>Chlorella vulgaris</i>	CE ₅₀ (96 h)	10	Shigeoka <i>et al.</i> , 1988
	<i>Scenedesmus abundans</i>	CE ₅₀ (96 h)	5,6	Geyer <i>et al.</i> , 1985
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ (96 h)	3,5	Shigeoka <i>et al.</i> , 1988
Plantes aquatiques	<i>Lemna minor</i>	CE ₅₀ (72 h)	5,9	Blackman, 1955
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ (24 h)	3,7	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ (48 h)	2,2	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ (48 h)	3,34	Holcombe <i>et al.</i> , 1987
	<i>Daphnia pulex</i>	CE ₅₀ (24 h)	3,9	RIVM, 1999
	<i>Daphnia carinata</i>	CE ₅₀ (24 h)	7,5	RIVM, 1999
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE ₅₀ (48 h)	4	Bitton <i>et al.</i> , 1996
Macro-crustacés	<i>Palaemonetes pugio</i> (juvénile)	CE ₅₀ (96 h)	5,6	Burton et Fisher, 1990
Poissons	<i>Pimephales promelas</i>	CE ₅₀ (96 h)	9,14	Geiger <i>et al.</i> , 1985
	<i>Pimephales promelas</i>	CE ₅₀ (96 h)	4,55	Geiger <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pimephales promelas</i>	CE ₅₀ (96 h)	2,8	Geiger <i>et al.</i> , 1990
	<i>Pimephales promelas</i>	CE ₅₀ (8 j)	5,8	Phipps <i>et al.</i> , 1981
	<i>Lepomis macrochirus</i>	CE ₅₀ (96 h)	0,41	Holcombe <i>et al.</i> , 1987
	<i>Fundulus heteroclitus</i>	CE ₅₀ (48 h)	2,3	Burton et Fisher, 1990
	<i>Jordanella floridae</i> (juvenile)	CE ₅₀ (96 h)	2,2	Smith <i>et al.</i> , 1991
Organismes	<i>Aplexa hypnorum</i>	CE ₅₀ (96 h)	5,5	Holcombe <i>et al.</i> , 1987

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

benthiques				
	<i>Mya arenaria</i>	CE ₅₀ (96 h)	3,9	McLeese, 1979
Batracien	<i>Xenopus laevis</i>	CE ₅₀ (96 h)	1,2	Holcombe <i>et al.</i> , 1987

Algues

Les essais sur *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus abundans*, et *Selenastrum capricornutum* ont été effectués en utilisant un système statique sans contrôle analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

Plantes aquatiques

L'essai sur *Lemna minor* a été réalisé en utilisant un système statique sans contrôle analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

Micro-crustacés

L'essai effectué sur *Daphnia magna* a été réalisé en utilisant un système semi-statique sans contrôle analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

Les essais sur *Daphnia pulex* et *carinata* et *Ceriodaphnia dubia* ont été effectués en utilisant un système statique sans contrôle analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

Macro-crustacés

L'essai sur *Palaemonetes pugio* (juvénile) a été réalisée en utilisant un système statique avec un contrôle analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations mesurées.

Organismes benthiques

L'essai sur *Aplexa hypnorum* a été effectué en utilisant un système dynamique avec un suivi analytique des concentrations.

L'essai sur *Mya arenaria* a été effectué en utilisant un système semi-statique avec un suivi analytique des concentrations.

Poissons

Les trois essais effectués par Geiger *et al.*, (1985, 1988 et 1990) sur *Pimephales promelas* et *Lepomis macrochirus* ont été réalisés en utilisant un système dynamique avec un suivi analytique des concentrations.

L'essai sur *Pimephales promelas* réalisé par Phipps *et al.*, (1981) a été effectué pendant 8 jours en utilisant un système dynamique avec un suivi analytique des concentrations.

Smith *et al* (1991) a effectué deux essais sur *Jordanella floridae*. Un en utilisant un système statique et l'autre en utilisant un système dynamique. Un contrôle analytique des

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

concentrations a été effectué durant les deux essais et les résultats sont basés sur les concentrations mesurées. Les deux essais ont abouti au même résultat (CE₅₀ : 2,2 mg/L).

L'essai sur *Fundulus heteroclitus* a été réalisé en statique avec un suivi analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations mesurées.

Batraciens

L'essai sur *Xenopus laevis* a été effectué en utilisant un système dynamique avec un suivi analytique des concentrations.

4.1.2 Organismes terrestres

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/kg de sol sec)	Référence
Végétaux	<i>Lactuca sativa</i>	CE ₅₀ (14 j)	16	RIVM, 1999
Organismes du sol	<i>Alloobophora caliginosa</i>	CE ₅₀ (14 j)	108	Neuhauser <i>et al.</i> , 1986
	<i>Eisenia fetida</i>	CE ₅₀ (14 j)	58	Neuhauser <i>et al.</i> , 1986
	<i>Eudrilus eugeniae</i>	CE ₅₀ (14 j)	85	Neuhauser <i>et al.</i> , 1986
	<i>Perionys excavatus</i>	CE ₅₀ (14 j)	78	Neuhauser <i>et al.</i> , 1986

Végétaux

L'essai sur *Lactuca sativa* a été réalisé sur un sol artificiel contenant 1,4 % de matière organique, 12 % d'argile avec une température comprise entre 18 et 26° C et un pH de 7,8. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

Organismes du sol

L'essai sur *Eisenia fetida*, *Alloobophora caliginosa*, *Eudrilus eugeniae* et *Perionys excavatus* a été réalisé sur un sol artificiel contenant 8 % de matière organique, 8 % d'argile avec une température de 20° C et un pH de 6. Les résultats sont basés sur les concentrations nominales.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur	Référence
Poissons	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC (28 j)	0,97	RIVM, 1999
	<i>Jordanella floridae</i>	CE ₅₀ (28 j)	0,75	Smith <i>et al.</i> , 1991

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Poissons

Les essais sur *Pimephales promelas* et *Jordanella floridae* ont été effectués pendant 28 jours en utilisant un système dynamique avec un suivi analytique des concentrations. Les résultats sont basés sur les concentrations mesurées.

4.2.2 Organismes terrestres

Aucune information n'est disponible.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Classification - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Indication(s) de danger : Xn, N

Phrase de risque : R 22 - 36/38 - 40 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 36/37 - 60 - 61

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1171 – 1172 - 2415

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- Air : non concerné.
- Indices biologiques d'exposition : non concerné.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Valeur maximale par substance pour les insecticides organochlorés, persistants, les PCB, et PCT de 0,1 µg/L et pour l'ensemble des substances de 0,5 µg/L.

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Valeur maximale par substance pour les insecticides organochlorés, persistants, les PCB, et PCT de 0,1 µg/L et pour l'ensemble des substances de 0,5 µg/L.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Les valeurs de 2000, 200 et 20 µg/L sont retenues respectivement pour des excès de risque vie entière de 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} .

5.4.2 Qualité de l'air

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND*
Urine	ND*
Cheveux	ND*
Placenta	ND*

* ND : Non Disponible

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

5.5.1 Compartiment aquatique

Deux essais long terme sur poissons sont disponibles. La Commission Européenne (CE, 1996) propose donc d'appliquer un facteur d'extrapolation de 100 sur la NOEC. La NOEC 28 jours calculée pour *Pimephales promelas* devrait donc être utilisée. Or, cette espèce n'est pas la plus sensible si on considère les essais aiguës. Un facteur d'extrapolation de 1 000 sera donc appliqué à l'espèce la plus sensible, *Lepomis macrochirus*.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

D'où :

$$PNEC_{EAU} = 0,41/1\ 000 = 0,41\ \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Aucun résultat utilisable n'est disponible sur les organismes benthiques. La $PNEC_{SED}$ sera donc estimée par le calcul suivant :

$$PNEC_{SED}\ (\mu\text{g/kg sédiment humide}) = (K_{SED-EAU}/RHO_{SED}) \times PNEC_{EAU} \times 1\ 000$$

Avec :

$PNEC_{EAU}$ = concentration prévue sans effet pour le compartiment aquatique (0,41 $\mu\text{g/L}$)

RHO_{SED} = densité des sédiments (humides) (valeur par défaut : 1 300 kg/m^3)

$K_{SED-EAU}$ = coefficient de partage entre les sédiments et l'eau ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)

$$= Feau_{SED} + Fsolid_{SED} \times Kp_{SED} \times RHOsolid$$

$$= 18,4\ \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$$

$Feau_{SED}$: fraction d'eau dans les sédiments (défaut : 0,8 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)

$Fsolid_{SED}$: fraction solide dans les sédiments (défaut : 0,2 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)

Kp_{SED} : coefficient de partage eau-sédiments (35,35 L/kg d'après la Commission Européenne (CE, 1996))

$RHOsolid$: densité de la phase solide (défaut 2,5 kg/L)

D'où :

$$PNEC_{SED} = 5,8\ \mu\text{g/kg de poids frais} = 15\ \mu\text{g/kg de poids sec}$$

5.5.3 Compartiment terrestre

Des essais d'écotoxicité aiguë sont disponibles sur une espèce de plantes terrestre et de vers de terre. La Commission Européenne (CE, 1996) propose donc d'appliquer un facteur d'extrapolation de 1 000 sur l'espèce la plus sensible (*Lactuca sativa*).

D'où :

$$PNEC_{SOL} = 16/1\ 000 = 16\ \mu\text{g/kg de poids frais} = 18\ \mu\text{g/kg de poids sec}$$

Étant donné que les facteurs d'extrapolation proposés par la Commission Européenne (CE, 1996) sont pris seulement comme valeurs indicatives, la $PNEC_{SOL}$ sera donc également estimée par le calcul suivant :

$$PNEC_{SOL}\ (\text{mg/kg sol humide}) = K_{SOL-EAU}/RHO_{SOL} \times PNEC_{EAU} \times 1\ 000$$

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

$PNEC_{EAU}$ = concentration prévue sans effet pour le compartiment aquatique (valeur calculée **0,41 µg/L**)

RHO_{SOL} = densité du sol (humide) (valeur par défaut : 1 700 kg/m³)

$K_{SOL-EAU}$ = coefficient de partage sol eau (m³/m³)

$$= Fair_{SOL} \times K_{AIR-EAU} + Feau_{SOL} + Fsolid_{SOL} \times Kp_{SOL} \times RHO_{SOLID}$$

$$= \mathbf{21 \text{ m}^3/\text{m}^3}$$

$K_{AIR-EAU}$ = coefficient de partage entre l'air et l'eau (**2,3.10⁻⁴** valeur calculée d'après la Commission Européenne (1996))

$Fair_{SOL}$: fraction d'air dans le sol (défaut : 0,2 m³/m³)

$Feau_{SOL}$: fraction d'eau dans le sol (défaut : 0,2 m³/m³)

$Fsolid_{SOL}$: fraction solide dans le sol (défaut : 0,6 m³/m³)

Kp_{SOL} : coefficient de partage eau-sol (**14,22 L/kg** valeur calculée d'après la Commission Européenne (1996))

RHO_{SOLID} : densité de la phase solide (défaut : 2,5 kg/L)

D'où

$$\text{La } PNEC_{SOL} = 5 \text{ µg/kg de sol humide} = 5,8 \text{ µg/kg de sol sec}$$

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Chlorophénols.

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Pour le prélèvement, le flacon est rincé avec l'eau à prélever puis rempli à ras bord. L'emploi de flacon en verre ou en acier inoxydable est fortement conseillé. Pour éviter les risques d'adsorption, l'utilisation de matière plastique est à proscrire.

En présence d'halogènes libres (par exemple chlore résiduel en fin de chaîne de traitement), il convient d'ajouter quelques cristaux de thiosulfate de sodium pentahydraté ou 0,1 mL d'une solution de thiosulfate à 10 % en masse (m/m) pour 125 mL d'échantillon. Pour tout

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

autre composé susceptible d'interférer, il est conseillé de ne pas ajouter d'autre agent de conservation.

Les échantillons doivent être conservés à l'abri de la lumière et à 4 °C. L'extraction doit ensuite être effectuée dans les 48 heures suivant le prélèvement.

Extraction

L'échantillon d'eau est traité par partition acide/base : extraction de l'eau acidifiée par un solvant organique, lavage de la phase organique par une base, puis la phase aqueuse est soit acidifiée et extraite par un solvant organique dans lequel les composés sont alors dérivés, soit la dérivation est opérée en milieu neutre directement dans l'eau et les dérivés sont extraits par un solvant organique apolaire (généralement l'hexane). Les principaux agents de dérivation employés pour les chlorophénols sont l'anhydride acétique et le chlorure de pentafluorobenzoyle. Dans certains cas, les chlorophénols sont analysés directement sans étape préalable de dérivation.

Dosage

L'analyse des extraits est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (CPG/ECD) ou à un spectromètre de masse (CPG/SM). Dans certains cas, pour plus de certitude sur la détection, les échantillons sont séparés sur deux colonnes de polarité différentes. Le dosage se fait généralement par étalonnage interne (dibromophénol ou tribromophénol utilisés comme étalon interne).

6.2.2 Air

Prélèvement

Pour la qualité de l'air (air ambiant, air des lieux de travail, air à l'émission), aucune méthode d'analyse des composés de la famille des chlorophénols ou spécifique à l'analyse du 2,4,6-trichlorophénol n'a été relevée. Étant donné la similitude chimique du 2,4,6-trichlorophénol avec les autres chlorophénols, on se fondera ici sur les principes de méthodes d'analyse dans l'air d'autres chlorophénols (4-chlorophénol, 2,3,4,6-tétrachlorophénol, pentachlorophénol).

L'air ambiant est généralement prélevé à l'aide d'une pompe à un débit de 0,2 L/min, pour un volume total d'environ 40 L, et les composés sont piégés sur un support solide type résine XAD-7 ou gel de silice.

Extraction

Les composés fixés sur les supports solides sont désorbés chimiquement par ajout d'un solvant polaire, tel que le méthanol ou l'acétonitrile.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Dosage

L'analyse des extraits est effectuée par chromatographie liquide haute performance couplée à une détection par spectrométrie ultra-violet (CLHP/UV).

6.2.3 Sols

Prélèvement

Les échantillons de sols doivent être prélevés dans des bocaux hermétiques en verre fermés par des bouchons en téflon. Il est recommandé de remplir les flacons à ras bord pour minimiser le volume d'espace de tête. Les échantillons doivent être conservés à l'obscurité et au froid soit à $4 \pm 2^\circ\text{C}$, soit à -18°C . L'extraction doit être effectuée dans les 48 heures suivant le prélèvement. Si cela n'est pas possible, les échantillons doivent être congelés afin d'éviter tout phénomène de biodégradation. Le pourcentage de matière sèche du sol analysé doit être évalué sur une autre prise d'essai provenant du même prélèvement.

Extraction

Les chlorophénols sont extraits du sol par partition solide/liquide avec un mélange de solvant (hexane/acétone) en milieu acide à l'aide d'ultrasons, ou par micro-onde ou à pression et température élevées (Extraction accélérée par solvant). La phase liquide obtenue est purifiée par partition acide/base, puis les chlorophénols sont acétylés en milieu aqueux et les dérivés sont extraits par un solvant apolaire (hexane).

Dosage

L'analyse des extraits est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (CPG/ECD) ou à un spectromètre de masse (CPG/SM). Dans certains cas, pour plus de certitude sur la détection, les échantillons sont séparés sur deux colonnes de polarité différentes. Le dosage se fait généralement par étalonnage interne (dibromophénol ou tribromophénol utilisés comme étalon interne).

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A/ Méthode NIOSH 2014 (août 1994) - p-chlorophénol, Méthode OSHA 45 (octobre 1983) - 2,3,4,6-tétrachlorophénol, Méthode OSHA 39 (octobre 1982) - Pentachlorophénol.

Domaine d'application

Ces trois méthodes s'appliquent à la détermination dans l'air (air ambiant, air des lieux de travail), respectivement du p-chlorophénol, du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et du pentachlorophénol. Les limites inférieures de quantification sont de l'ordre de 1 à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en fonction du composé considéré.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Etant donné la similitude chimique de ces composés avec le 2,4,6-trichlorophénol, il semble que ces méthodes peuvent s'appliquer également au 2,4,6-trichlorophénol, sous réserve de valider au préalable les conditions du piégeage (débit et volume de prélèvement) et d'adapter les conditions de séparation en CLHP.

Principe

Le prélèvement est réalisé à l'aide d'une pompe (débit de 0,2 L/min) par piégeage sur support solide (résine XAD-7 ou gel de silice). Les composés fixés sont ensuite élués par un solvant polaire (méthanol ou acétonitrile) et analysés par CLHP/UV.

Interférences

Tout composé ayant le même temps de rétention que le 2,4,6-trichlorophénol et absorbant dans l'UV à la longueur d'onde choisie peut interférer lors de l'analyse chromatographique. En particulier, les différents isomères du trichlorophénol sont susceptibles de co-éluer. L'utilisation d'un gradient de solvant peut permettre de les séparer.

B/ Norme ISO 8165-1 (janvier 1992) : Qualité de l'eau - Dosage des phénols monovalents sélectionnés - Partie : 1 Méthode par chromatographie en phase gazeuse après enrichissement par extraction.

Domaine d'application

Cette norme internationale s'applique à la détermination de différents alkyl phénols à chaîne courte et chlorophénols, dont le 2,4,6-trichlorophénol, dans les eaux. La gamme de concentrations couverte s'étend de 0,1 µg/L à 1 mg/L.

Principe

Les analytes sont pré-concentrés par extraction liquide/liquide à l'éther éthylique. La phase éthylique est ensuite lavée à l'aide d'une solution aqueuse basique. Après acidification, la phase aqueuse est ré-extraite à l'éther éthylique. Dans le cas d'eau chargée en substances organiques, l'extrait est purifié sur micro-colonne remplie de gel de silice. L'extrait est ensuite concentré par distillation isotherme. Les composés sont analysés par CPG/ECD avec séparation sur deux colonnes de polarités différentes. Le dosage se fait par étalonnage interne, l'étalon étant le 1,4- ou 1,5-dibromophénol.

Interférences

Les tensioactifs, les émulsifiants ou les concentrations élevées de solvants polaires (acétone, méthanol) peuvent affecter l'étape d'extraction. De même, les particules en suspension dans l'eau peuvent perturber l'efficacité de l'extraction. La présence dans l'eau d'une deuxième phase liquide (huiles minérales par exemple) perturbe l'échantillonnage et l'extraction. Dans

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

ce cas, seule la phase aqueuse doit être analysée et la portion de phase non aqueuse est mentionnée dans le rapport d'essai.

C/ Norme ISO 8165-2 (juillet 1999) : Qualité de l'eau - Dosage des phénols monovalents sélectionnés - Partie 2 : Méthode par dérivation et chromatographie en phase gazeuse.

Domaine d'application

Cette norme internationale décrit l'analyse de différents alkylphénols à chaîne courte et chlorophénols, dont le 2,4,6-trichlorophénol, dans les eaux potables, les eaux souterraines et les eaux de surface faiblement contaminées. Elle s'applique à des niveaux de concentrations supérieurs à 0,1 µg/L.

Principe

L'échantillon d'eau à pH basique est extrait par de l'hexane. Ensuite une étape d'extraction/dérivation est opérée sur la phase aqueuse en présence de carbonate de sodium par ajout simultané du solvant organique (hexane) et de l'agent de dérivation (chlorure de pentafluorobenzoyle). Après séparation des phases, l'extrait organique contenant les chlorophénols dérivés est séché sur sulfate de sodium puis analysé par CPG/ECD avec une double séparation sur deux colonnes capillaires de polarités différentes.

Interférences

Les tensioactifs, les émulsifiants ou les concentrations élevées de solvants polaires (acétone, méthanol) peuvent affecter l'étape de dérivation par extraction. De même, les particules en suspension dans l'eau peuvent perturber l'efficacité de l'extraction. La présence dans l'eau d'une deuxième phase liquide (huiles minérales par exemple) perturbe l'échantillonnage et l'extraction. Dans ce cas, seule la phase aqueuse doit être analysée et la portion de phase non aqueuse est mentionnée dans le rapport d'essai.

D/ Norme NF EN 12673 (mars 1999) : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.

Domaine d'application

Cette norme européenne concerne le dosage de 19 chlorophénols, dont le 2,4,6-trichlorophénol, dans les eaux. La méthode a fait l'objet d'une validation dans les eaux de boisson, les eaux de surface et les eaux résiduelles. Mais elle peut également être appliquée à l'analyse des eaux souterraines, des eaux de pluie et des eaux de mer. La gamme de concentrations couverte s'étend de 0,1 µg/L à 1 mg/L.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Principe

Pour les eaux faiblement polluées, les chlorophénols sont acétylés directement par ajout d'anhydride acétique, puis les dérivés sont extraits à l'hexane et analysé par CPG/ECD avec une double séparation sur deux colonnes de polarités différentes ou par CPG/SM (acquisition du spectre complet ou sur les ions spécifiques). Pour les eaux davantage polluées, préalablement à la dérivation, l'échantillon est purifié par partition acide/base. Le dosage se fait par étalonnage interne, les étalons utilisés étant les 2,4- et 2,6-dibromophénols ainsi que les 2,3,6- et 2,4,6-tribromophénols. En CPG/SM, il est possible d'utiliser les composés marqués au carbone 13 ou au deutérium comme étalons internes.

Interférences

Les tensioactifs, les émulsifiants ou les concentrations élevées de solvants polaires (acétone, méthanol) peuvent affecter l'étape d'extraction. De même, les particules en suspension dans l'eau peuvent également perturber l'efficacité de l'extraction. La présence dans l'eau d'une deuxième phase liquide (huiles minérales par exemple) perturbe l'échantillonnage et l'extraction. Dans ce cas, seule la phase aqueuse doit être analysée et la portion de phase non aqueuse est mentionnée dans le rapport d'essai.

E/ Projet de norme ISO/CD 14154 (mai 2000) : Qualité du sol - Détermination de certains chlorophénols dans le sol - Méthode par chromatographie en phase gazeuse.

Domaine d'application

Cette norme s'applique à la détermination de différents chlorophénols, dont le 2,4,6-trichlorophénol, dans des échantillons de sol et peut être également appliquée sur des échantillons de sédiments et de déchets solides. La limite de quantification est de l'ordre de 0,01 à 0,05 mg/kg en fonction du composé et de la prise d'essai de départ.

Principe

Les chlorophénols sont extraits du sol par partition solide/liquide avec un mélange de solvant (hexane/acétone) en milieu acide au bain à ultrasons, ou par micro-onde ou à pression et température élevées (extraction accélérée par solvant, ASE). La phase liquide obtenue est purifiée par partition acide/base, puis les chlorophénols sont acétylés en milieu aqueux et les dérivés sont extraits par un solvant apolaire (hexane). L'analyse est effectuée par CPG/ECD ou CPG/SM.

Interférences

Un blanc d'échantillon et un échantillon de référence doivent être analysés pour chaque série d'échantillons afin de déterminer les interférences liées à la matrice constituant l'échantillon à analyser.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

6.3.2 Autres méthodes

Pour les prélèvements dans l'air, on peut réaliser un piégeage des analytes sur support de gel de silice à deux zones (150/150 mg).

Les chlorophénols (dont le 2,4,6-trichlorophénol) fixés sur le support gel de silice sont dosés par chromatographie en phase gazeuse / détection capture d'électrons (CG/ECD) en mettant en œuvre le protocole suivant :

- désorption de chaque zone du support de prélèvement (zone A et zone B distinctement) par de l'eau,
- étape de dérivation pour former un composé acétylé et extraction du dérivé formé en milieu tamponné par de l'hexane,
- dosage par la méthode de l'étalonnage interne (bromophénol).

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	A	B, C, D	E
Extraction	A	B, C, D	E
Dosage	A	B, C, D	E

7. BIBLIOGRAPHIE

Alexandersson R. and Hedenstierna G. (1982) - Pulmonary function after long-term exposure to trichlorophenol. *Int Arch Occup Environ Health*, **49**, 3-4, 275-280.

ATSDR (1989) - Toxicological Profile for 2,4,6-Trichlorophenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

ATSDR (1999) - Toxicological Profile for chlorophenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Update U.S. Department of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J. (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijsinstituut voor volksgezondheid en milieu. report 711 701 025.

Bahig M.E., Kraus A. and Klein W. (1981) - Excretion and metabolism of 2,4,6-trichlorophenol-¹⁴C in rats. *Chemosphere*, **10**, 323-327.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Baker M.D. and Mayfield C.I. (1980) - Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, **13**, 4, 411-424.

Bitton G., Rhodes K. and Koopman B. (1996) - Ceriofast: An Acute Toxicity Test Based on *Ceriodaphnia dubia* Feeding Behavior. *Environ Toxicol Chem*, **15**, 2, 123-125.

Blackburn K., Zenick H., Hope E. (1986) - Evaluation of the reproductive toxicology of 2,4,6-trichlorophenol in male and female rats. *Fundam Appl Toxicol*, **6**, 233-239.

Blackman G.E., Parke M.A. and Garton F. (1955) - The physiological activity of substituted phenols I. Relationships between chemical structure and physiological activity. *Arch Biochem Biophys*, **54**, 1, 45-54.

Burton D.T. and Fisher D.O. (1990) - Acute Toxicity of Cadmium, Copper, Zinc, Ammonia, 3,3'-Dichlorobenzidine, 2,6-Dichloro-4-nitroaniline, Methylene Chloride, and 2,4,6-Trichlorophenol. *Bull Environ Contam Toxicol*, **44**, 5, 776-783.

Carlson G.P. (1978) - Effect of trichlorophenols on xenobiotic metabolism in the rat. *Toxicology*, **11**, 145-151.

CE (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official Publications of the EC. Luxemburg.

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté Européenne. Bruxelles, Belgique.

CHEMFATE (2002) - Environmental Fate Data Base: 2,4,6-Trichlorophenol. <http://esc.syrres.com/efdb.htm>.

Exon J.H. and Koller L.D. (1985) - Toxicity of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol. *Water Chlorination: Environmental impact and health effects*. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. R. L. Lolley and et al., vol 5, pp. 307-330.

Freitag d., Geyer H., Kraus A., Viswanathan R., Kotzias D., Attar A., Klein W. and Korte F. (1982) - Ecotoxicological profile analysis VII. Screening chemicals for their environmental behaviour by comparative evaluation. *Ecotoxicol Environ Saf*, **6**, 1, 60-81.

Geiger D.L., Northcott C.E., Call D.J. and Brooke L.T. (1985) - Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnows (*Pimephales promelas*). Superior, WI., Center for lake superior environmental studies, University of Wisconsin, vol 2, p 326pp.

Geiger D.L., Call D.J. and Brooke L.T. (1988) - Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnows (*Pimephales promelas*). Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior., vol 4.

Geiger D.L., Brooke L.T. and Call D.J. (1990) - Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnows (*Pimephales promelas*), Center for Lake Superior environmental studies, University of Wisconsin Superior, vol 5.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Geyer H., Scheunert I. and Korte F. (1985) - The effects of Organic Environmental Chemicals on the Growth of the Alga *Scenedesmus subspicatus*: A Contribution to Environmental Biology. *Chemosphere*, **14**, 9, 1355-1369.

Guide de la chimie (2002) - 2,4,6-Trichlorophénol. Paris, CHIMEDIT, p 789.

Hempfling R., Doetsch P., Stubenrauch S., Mahr A., Bauer D., Koschmieder H.J. and Grünhoff D. (1997) - USM-System zur Atlantenbeurteilung - Instrumente für die pfadübergreifende Abschätzung und Beurteilung von altalzasverdächtigen Flächen Institut Fresenius, Erlangen et focon-Ingenieurgesellschaft, Aachen.

Holcombe G.W., Phipps G.L., Sulaiman A.H. and Hoffman A.D. (1987) - Simultaneous multiple species testing: acute toxicity of 13 chemicals to 12 diverse freshwater amphibian, fish and invertebrate families. *Arch Environ Contam Toxicol*, **16**, 697-710.

Howard P.H. (1989) - Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Chelsae, Lewis Publishers, vol 1, p 535.

HSDB (1998) - Trichlorophenol. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002) - 2,4,6-Trichlorophenol. Hazardous Substances Data Bank National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

IARC (1979) - Some Halogens Hydrocarbons. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, IARC, vol 20, pp. 303-325.

IARC (1986) - Occupational exposures to chlorophenols IN: Some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, IARC, vol 41, pp. 319-356.

INRS (2000) - 2,4,5-trichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol - Fiche toxicologique n° 196. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr/index fla.html>.

IUCLID (1996) - Dataset 2,4,6-trichlorophenol. International Uniform Chemical Information Database. CD-ROM - 1nd Ed.

IUCLID (2000) - Dataset 2,4,6-trichlorophenol. International Uniform Chemical Information Database. CD-ROM.

JOCE (1998) - Commission Directive 98/73/EC, 24th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Kirk-Othmer (1979) - 2,4,6-trichlorophénol. Encyclopedia of Chemical Technology. New York, John Wiley and Sons, vol 5, p 86, 3rd Ed.

Kuhn R., M P., K.Pernak and A.Winter (1989) - Results of the Harmful Effects of Selected Water Pollutants (Anilines, Phenols, Aliphatic Compounds) to *Daphnia magna*. *Water Res.*, **23**, 4, 495-499.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

McLeese D.W., Zitko V. and Peterson M.R. (1979) - Structure-lethality relationships for phenols, anilines and other aromatic compounds in shrimp and clams. *Chemosphere*, **2**, 53-57.

Merck (1996) - 2,4,6-trichlorophenol. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and co, Inc. S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman and J. F. Kinneary, p 1644 n° 9774, 12th Ed.

NCI (1979) - Bioassay of 2,4,6-trichlorophenol for possible carcinogenicity. National Cancer Institute. Bethesda. DHEWIPUBPNIH-79-1711; NCI-CG-TR-155.

Neuhauser E.F., Durkin P.R., Malecki M.R. and Anatra M. (1986) - Comparative toxicity of ten organic chemicals to four earthworm species. *Comp Biochem Physiol*, **83**, C, 197-200.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen, 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

OMS IPCS (1989) - Environmental Health Criteria 93 - Chlorophenols other than pentachlorophenol. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Pearce N.E., Smith A.H. and Reif J.S. (1988) - Increased risks of soft tissue sarcoma malignant lymphoma and acute myeloid leukemia in abattoir workers. *Am J Ind Med*, **14**, 63-72.

Pekari K., Boudene C. and Aitio A. (1986) - Kinetics of 2,4,6-trichlorophenol in different organs of the rat. *Arch Toxicol*, **59**, 41-44.

Phipps G.L., Holcombe G.W. and Fiandt J.T. (1981) - Acute Toxicity of Phenol and Substituted Phenols to the Fathead Minnow. *Bull Environ Contam Toxicol*, **26**, 5, 585-593.

RIVM (1999) - Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM. 601640 001.

Shigeoka T., Yamagata T., Minoda T. and Yamauchi F. (1988) - Acute toxicity of chlorophenols to green algae, *Selenastrum capricornutum* and *Chlorella vulgaris* and quantitative structure-activity relationships. *Environ Toxicol Chem*, **7**, 847-854.

Smith A.D., Bharath A., Mallard C., Orr D., Smith K., Sutton J.A., Vukmanich J., McCarty L.S. and Ozburn G.W. (1991) - The acute and chronic toxicity of ten chlorinated organic compounds to american flagfish (*Jordanella floridae*). *Arch Environ Contam Toxicol*, **20**, 94-102.

Smith A.H., Pearce N.E., Fisher D.O. (1984) - Soft tissue sarcoma and exposure to phenoxyherbicides and chlorophenols in New Zealand. *J Natl Cancer Inst*, **73**, 5, 1111-1117.

STF (1991). Soil Transport and Fate Database and Model Management System - Environmental Systems and Technologies. Blacksburg (USA), Version 2.0.

2,4,6-TRICHLOROPHÉNOL

Tabak H.H., Quave S.A., Mashni C.I. and Barth E.F. (1981) - Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *J Water Pollut Contr Fed*, **53**, 10, 1503-1518.

Ullmann (1986) - Chlorophenols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, vol A7, p 2.

US EPA (1992). Dermal exposure assessment: principles and applications. U.S. Environmental Protection Agency. Interim report. EPA/600/8-91/011B.
<http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: technical background document. U.S. Environmental Protection Agency. Washington. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (IRIS) (1994) - 2,4,6-trichlorophenol - Reference dose for chronic oral exposure (RfD) - ERU_{eau}. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Verschueren (2001) - 2,4,6-trichlorophenol. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New-York, John Wiley and Sons, vol 1, pp. 2085-2086, 4th Ed.

Virtanen M.T. and Hattula M.L. (1982) - The fate of 2,4,6 trichlorophenol in an aquatic continuous-flow system. *Chemosphere*, **11**, 7, 641-649.

White-Stevens R. (1971) - Pesticides in the environment. New York, Marcel Dekker, vol 1.