

**CANALISATIONS EN PVC
ET RESIDUS DE CHLORURE DE VINYLE MONOMERE
DANS L'EAU POTABLE**

R. BRUNET, M. FAVARD, M.J. GOURMAUD

(Conférence n° 70)

**IANESCO CHIMIE
Biopôle
6 rue Carol Heitz
860038 POITIERS
Tél : 05 49 44 76 14
Fax : 05 49 44 76 22
e-mail : infos@ianesco.fr**

CANALISATIONS EN PVC ET RESIDUS DE CHLORURE DE VINYLE MONOMERE DANS L'EAU POTABLE

R. BRUNET, M. FAVARD, M.J. GOURMAUD

IANESCO CHIMIE,

6 rue Carol Heitz

86000 POITIERS

Tél : 05 49 44 76 14

Fax : 05 49 44 76 22

e-mail : infos@ianesco.fr

I. INTRODUCTION

Les analyses de chlorure de vinyle monomère (CVM) ont été introduites dans les contrôles réglementaires de l'eau destinée à la consommation humaine par l'arrêté du 11 janvier 2007 qui fixe une limite de qualité égale à 0,5 µg/L.

La très grande majorité des résultats analytiques montre que la concentration en CVM est inférieure à cette limite de qualité, mais des cas de dépassements sont observés, de manière ponctuelle, et reliables à la présence de canalisations en PVC posées avant les années 1975-1980.

Avant 1975, les suspensions de résine PVC contenaient des teneurs élevées en CVM, pouvant dépasser 1000 mg/kg de matériau. La prise en compte de la toxicité du CVM a conduit les industriels du PVC à améliorer leur procédé de fabrication en éliminant la quasi-totalité du monomère résiduel par dégazage sous vide et depuis les années 1980, le PVC destiné au contact avec les aliments ou avec l'eau potable contient moins de 1 mg de CVM par kg de matériau, ce qui ne génère plus de migration de CVM.

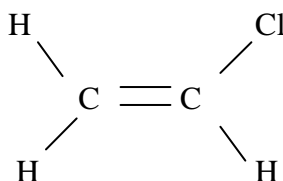
Les questions posées sont les suivantes :

- quelle est la toxicité du CVM aux concentrations supérieures à la limite de qualité des eaux potables ?
- quelles sont les situations de non-conformité à l'échelle nationale, quelle est la population concernée ?
- le relargage a-t-il débuté dès la pose des canalisations, il y a 35 à 50 ans ?
- quelles sont les concentrations moyennes et maximales atteintes ?
- le chlore a-t-il une action sur le CVM relargué ?
- que faut-il faire en cas de non-conformité ?

Nous allons tenter d'apporter quelques réponses à ces questions.

II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORURE DE VINYLE ET TOXICITE

Le chlorure de vinyle (chloroéthylène) est un composé organochloré, de formule : C_2H_3Cl



Masse molaire = $62,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C'est un gaz incolore, inflammable et toxique, cancérigène de catégorie 1. La valeur limite d'exposition professionnelle dans l'air des locaux de travail (VLE) est égale à 1 ppm (soit $2,59 \text{ mg}/\text{m}^3$) sur 8 heures.

Il est légèrement soluble dans l'eau : $1100 \text{ mg}/\text{L}$ à $2700 \text{ mg}/\text{L}$ à 20°C et très soluble dans les solvants organiques (éthanol, éther, hydrocarbures, solvants chlorés).

Il est très volatile : pression de vapeur = 2530 mm Hg à 20°C .

Le CVM est un produit chimique synthétique ; il n'existe pas de source naturelle. Sa présence dans les eaux provient des secteurs dans lesquels il est produit ou utilisé ; de la lixiviation des conduites en PVC (anciennes) et de la dégradation du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène.

Le CVM est considéré comme dangereux pour l'environnement, très mobile dans le sol avec accumulation dans les eaux souterraines ; et lentement biodégradable dans le sol.

Il ne serait pas photolysé dans l'eau à 300 nm pendant 90 heures.

Le CVM est un cancérigène certain pour l'homme, prioritairement sur le foie (angiosarcomes hépatiques notamment).

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) dans une note de janvier 2005 (1) a évalué à $4,4 \cdot 10^{-5}$ l'excès de risque de cancer associé à l'ingestion pendant la vie entière d'une eau dont la concentration en CVM est égale à la limite de qualité des eaux potables ($0,5 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$).

Tableau 1 : Valeurs de référence proposées dans l'eau de boisson (1)

Valeur de la directive 98/83/CE	Valeur guide OMS (1994)	Valeur guide OMS (2004)	Health Canada (1997) – Révision 2001	US EPA (révision 2002)
$0,5 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$	$5 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$	$0,3 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$	$2 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$	$2 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ (valeur limite) $0 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ (objectif)

Parmi les valeurs de référence proposées dans l'eau de boisson, la valeur la plus faible est la valeur guide de l'OMS ($0,3 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$), qui correspond à un risque additionnel d'angiosarcome hépatique proche de 10^{-5} (1 personne sur 100 000).

Une consommation d'eau contenant 0,5 µg/L de CVM pendant une vie entière, en tenant compte de la susceptibilité des nouveaux-nés et des enfants, induirait un risque de $4,4 \cdot 10^{-5}$ (4,4 personnes sur 100 000).

L'AFSSA préconise dans sa note de janvier 2005 (1) de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en CVM au niveau le plus bas possible dans les meilleurs délais et donne une estimation de l'excès de risque pour des concentrations en CVM pouvant atteindre 2 µg/L pendant 1 à 9 ans (tableau II).

Dans le cas le plus défavorable, l'excès de risque est de $1,2 \cdot 10^{-4}$ (12 personnes sur 100 000).

Tableau II : Estimation de l'excès de risque individuel lié à l'ingestion d'eau en fonction du niveau et de la durée du dépassement de la limite de qualité du chlorure de vinyle.

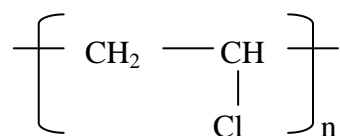
Concentration	Temps				
	1 an	2 ans	3 ans	6 ans	9 ans
0,75 µg/L	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
1 µg/L	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
1,5 µg/L	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
2 µg/L	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

L'AFSSA a également estimé le niveau de risque associé à l'inhalation de CVM lors de la douche avec une eau contenant 0,5 µg/L de CVM.

Chez l'adulte, sous des hypothèses conservatrices, l'excès de risque représente moins de 10 % de celui lié à l'ingestion de l'eau.

III. COMPOSITION DU PVC

Le PVC, chlorure de polyvinyle, est le polymère du chlorure de vinyle, de formule :



Dans lequel $n = 13000$ à 25000 .

Il est fabriqué par polymérisation,

- en suspension dans une solution aqueuse d'un colloïde protecteur (S)
- en émulsion dans une solution aqueuse de tensioactif
- en masse en présence d'initiateurs (peroxydes...) (M)

Les polymères obtenus sont depuis 1970-75 soumis à un dégazage sous vide pour éliminer la plus grande partie du CVM résiduel ; notamment pour les applications du PVC au contact de l'eau potable ou des aliments : PVC (S) et PVC (M) ; l'objectif étant alors d'obtenir une concentration résiduelle dans le matériau inférieure à 1 mg/kg.

Le PVC rigide (PVC-R), utilisé pour la fabrication des tuyaux est obtenu par mélange à sec de résines et d'adjuvants puis granulation (compoundage) avant la transformation en objet fini par extrusion en continu.

Trois familles d'additifs sont en général utilisées pour limiter les phénomènes de dégradation, augmenter la résistance mécanique et faciliter la mise en œuvre.

- Les stabilisants à la chaleur et antioxydants :

- octanoates et stéarates de Ca et Zn,
 - organométalliques :
 - | bis (iso-octyl-mercaptoacétate) de di-n-octyl-étain (autorisé : 25/06/73)
 - | éthylène glycol bis mercaptoacétate de di-n-octyl-étain (autorisé : 25/06/73)
 - dérivés époxy
 - . huiles de soja* ou de lin époxydées : (*1ère autorisation : 22/02/66)
 - . dérivé diépoxy du bisphénol A
 - phosphites
 - 2-4 dinonyl phényl di-(4 nonyl-phényl) phosphite ; distearyl-pentaerythritol diphosphite (autorisation : 09/09/76)
 - phénols substitués
 - butylhydroxytoluène (BHT) : limiter l'emploi jusqu'à suppression totale (circulaire de juillet 1979). Utilisé jusqu'à 0,5 % en masse.
 - autres stabilisants
 - .stéaroyl et palmitoyl-benzoyl méthane (β dicétones dialcoylées) : (autorisation provisoire en 1976)
 - .dihydro-1,4-diméthyl 2,6 dicarbododécyloxy 3,5 pyridine : (autorisations provisoires successives à partir de mai 1979, puis définitive en juillet 1982)
- Les copolymères auxiliaires de plastification :
- méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène
 - acrylonitrile-butadiène-styrène...
- Les lubrifiants :
- savons métalliques, acides gras et leurs esters, glycérides ou amides, alcools gras
 - . par exemple : NN' éthylènebis stéaramide (autorisation 25/07/73)
 - et 9,10-dihydroxystéarate de méthyle (autorisé 25/06/73)

De plus, peuvent être ajoutés :

- . des traces d'azurants optiques (bleu d'outremer, phtalocyanine) : 2,5 bis [5'ter butylbenzoxazolyl (2')] thiophène (autorisation 14/01/75)
- . des colorants
- . des charges
- . des absorbeurs d'U.V. : 2(2' hydroxy-3'ter-butyl 5'méthylphényl)5-chlorobenzotriazole (autorisation 14/01/75)

Exemple :

- α phénylindole autorisé (stabilisant du PVC) par circulaire du 22/02/66 interdit en mai 1978 (doit être remplacé par des stabilisants de migration inférieure) avec dérogation jusqu'à juillet 1979.

- 2(2'hydroxy-3',5' di-tertiaire butylphényl)5 chlorobenzotriazole : agent de protection contre la lumière, autorisé (circulaire du 2/04/69) ; interdit en mai 1978.

Il est à noter que plusieurs études canadiennes et américaines réalisées sur des réseaux d'eau potable, incluant des conduites en PVC récentes, font état de la présence d'organoétains dans l'eau de distribution :

Exemple : sur 28 sites étudiés (Canada), 29 à 40 % des résultats sont positifs, selon la saison.

Les 2 composés le plus souvent détectés sont :

- . le monométhyl étain
- . le diméthyl étain.

Les concentrations varient de 0,5 à 257 ng d'étain par litre d'eau.

Les monobutyl et dibutyl étain sont également détectés (≤ 50 ng Sn/L).

Les organoétains sont des composés très utilisés, notamment pour la fabrication des tuyaux en PVC (estimé à plus de 20000 tonnes par an en 1990).

Des antioxydants ont également été retrouvés dans des eaux de distribution au Danemark et en Norvège, avec des conduites en Polyéthylène, mais seules des aldéhydes (C₆-C₁₀) ont été retrouvées dans les eaux au contact du PVC (quelques centaines de ng/L).

IV. EVOLUTIONS REGLEMENTAIRES

Le développement des matières plastiques pour le conditionnement des aliments s'est produit de manière intensive à partir de 1950 ; de telle sorte que les Pouvoirs Publics ont dû en régler l'usage par voie de circulaires prises sur avis de l'ex Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France.

La circulaire du 23 juin 1950 donne des lignes directrices, telles que :

- pas de migration anormale, c'est-à-dire pas de cession de substance étrangère à l'aliment, ...
- limitation des autorisations à des résines ou des hauts polymères insolubles et inactifs, ou à des substances spécifiées reconnues comme non toxiques...
- satisfaction à des épreuves définies de corrosion et de vieillissement.

Dans les années 1970, la réglementation était lacunaire. Les méthodes d'analyse étaient peu sensibles et les migrations spécifiques des matériaux au contact des aliments et de l'eau potable peu contrôlées.

Des règlements français et européens se sont mis en place concernant les matériaux destinés au contact avec les aliments, avec notamment : (4)

- le décret du 12 février 1973, exigeant le respect de l'inertie des matériaux et l'utilisation de constituants spécifiquement autorisés.
- La directive-cadre européenne (76/893/CEE), définissant les principes fondamentaux et posant le principe des listes positives.
- La directive 82/711/CEE, qui adopte le principe de la liste positive pour les matières plastiques, en définissant les règles de base et les limites de migration globale et spécifique.

La concentration résiduelle en chlorure de vinyle dans les matériaux au contact des aliments est limitée à 1 mg/kg de matériau fini par la directive 78/142/CEE du 30 janvier 1978.

$$Q_M \leq 1 \text{ mg/kg}$$

Dans les aliments, la limite de migration spécifique est de 0,01 mg/kg.

$$LMS = 0,01 \text{ mg/kg}$$

En ce qui concerne les canalisations de transport d'eaux potables, le règlement sanitaire départemental type (circulaire du 9 août 1978 – J.O. du 13 septembre 1978) établit que les matériaux ne doivent pas altérer les qualités de l'eau distribuée. A cette époque, les matériaux devaient être examinés au Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France par la section Sécurité Alimentaire et par la section Eaux.

Depuis 1997, les matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eau doivent disposer d'une preuve de leur conformité sanitaire au regard des dispositions de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié (ACS).

Il est intéressant de mettre en parallèle cette évolution réglementaire, avec la restriction du CVM à 1 mg/kg à partir de janvier 1978, et la courbe de la figure 1, citée dans une publication américaine (3).

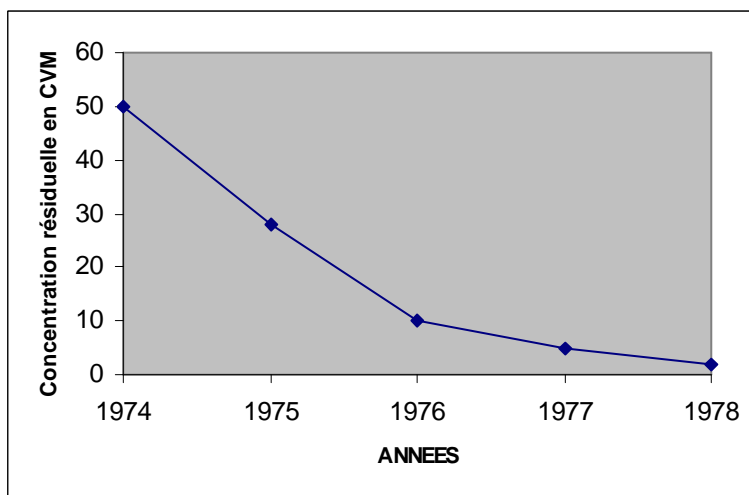


Figure 1 : Réduction de la concentration résiduelle moyenne en CVM (mg/kg) des suspensions commerciales de PVC depuis 1974 (3)

Il faut toutefois noter que les concentrations en CVM résiduel dans le matériau fini (tuyau PVC) posé avant 1975 pouvaient dépasser 1000 mg/kg et que des concentrations supérieures à 100 mg/kg sont parfois retrouvées aujourd'hui sur des canalisations utilisées depuis 40 ans.

V. METHODES DE DOSAGE DU CHLORURE DE VINYLE DANS LES MATERIAUX ET DANS L'EAU

Le chlorure de vinyle est un gaz à température ambiante, en solution concentrée, il est instable, ce qui nécessite de prendre beaucoup de précautions pour la préparation des solutions d'étalonnage. Il est donc conseillé d'utiliser des solutions commerciales certifiées et de vérifier périodiquement la concentration qui peut évoluer.

V.1. Dosage de CVM dans l'eau

Le CVM a un faible coefficient de partage dans l'eau, il est donc facilement extractible par solvant (de type pentane) ou libérable, sous l'action de la chaleur, de l'agitation ou du balayage par un gaz. Plusieurs méthodes de dosage sont utilisables,

- soit par extraction liquide / liquide et dosage par chromatographie en phase gazeuse (NF EN ISO-10301 – section 2) (7)
- soit par désorption par espace de tête statique et dosage par chromatographie en phase gazeuse (NF EN ISO-10301 – section 3) (7)
- soit par dégazage, piégeage et désorption thermique (espace de tête dynamique) et dosage par chromatographie en phase gazeuse (NF EN ISO 15680) (8)

Des précautions particulières doivent être prises pour effectuer les prélèvements, en raison de la grande volatilité du CVM. A cet effet, éviter toute aération de l'eau lors du remplissage des flacons de prélèvement, tenir le flacon incliné et faire couler l'eau le long de la paroi interne du flacon.

Utiliser des flacons en verre et les remplir complètement, jusqu'à débordement, fermer hermétiquement avec un bouchon vissé comportant un joint d'étanchéité en silicone revêtu de téflon ou utiliser des flacons de type pénicilline, avec bouchon serti et joint d'étanchéité téflonné, non réutilisé.

Effectuer les prélèvements en double, neutraliser le chlore au prélèvement (thiosulfate de sodium ou sulfite de sodium), conserver les échantillons à 4°C et réaliser l'analyse au plus tôt (dans les 48 heures selon la norme).

Faire des blancs et un étalonnage selon la procédure à chaque série d'analyses.

Utiliser une colonne capillaire apolaire ou faiblement polaire, l'analyse avec un gradient de température du four (35°C à 190°C) permet le dosage simultané du CVM et d'autres composés organo-halogénés volatils.

Exemple :

10 ml d'échantillon dans un flacon pénicilline de 20 ml
+ 20 µL de solution d'étalon interne (2 méthyl 1 propanol)
+ thiosulfate de sodium (\approx 100 mg/l) si l'eau est traitée
+ NaCl : 5g

Méthode HS/GS-MS : espace de tête / chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Colonne analytique : DB 5-60 mètres – 0,25 mm

Gradient de température : de 40 °C (pendant 6 minutes) à 200°C à raison de 25°C par minute.

Temps de rétention = 5 minutes.

Désorption : 30 minutes à 80°C.

Limite de détection : 0,15 µg/L.

Limite de quantification : 0,5 µg/L.

Quantification sur les ions 62 et 64.

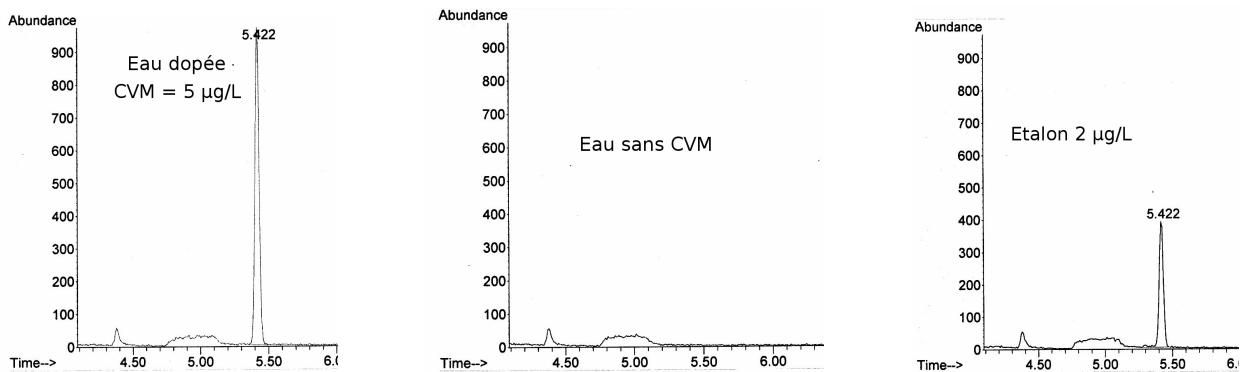


Figure 2 – Chromatogrammes de chlorure de vinyle (HS/GC-MS)

Sur les 4 départements contrôlés par IANESCO en 1998, dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux potables, le CVM n'a été retrouvé que sur 2 réseaux, à des concentrations voisines de 1 à 2 µg/L.

V.2. Dosage de CVM dans les matériaux

Une directive européenne (80/766/CEE) définit la méthode qui permet de déterminer la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère.

Le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse, selon la technique de l'espace de tête, après dissolution de l'échantillon dans la N, N – diméthylacétamide (DMA).

L'échantillon est réduit en morceaux, non broyé pour éviter les pertes de CVM et dissous dans la DMA à raison de 10 ml de DMA par gramme de matériau.

L'étalonnage est réalisé dans les mêmes conditions, en flacons scellés, à raison de 2 heures de désorption à 60°C.

La limite de quantification est égale à 0,05 mg/kg (quantification sur les ions 62 et 64).

Depuis les années 1980, les analyses de CVM réalisées par IANESCO sur les matériaux destinés au contact avec les aliments ont rarement mis en évidence la présence de CVM à des niveaux de concentration supérieurs à la valeur réglementaire, soit 1 mg/kg de matériau (quelques productions est – européennes positives).

VI. ETAT DU RESEAU DE DISTRIBUTION ET MIGRATION DE CVM

VI.1. Etat du réseau de distribution en France

Les données présentées ci-dessous sont tirées du rapport de J.M. CADOR (2002) (5) qui synthétise une étude menée sur 8 départements français.

Pour ces 8 départements, les linéaires en tuyauteries PVC varient de 3 % (Somme) à 71 % (Indre et Loire).

La dispersion de l'habitat est directement responsable de l'ampleur du linéaire de tuyaux posés ; le PVC domine (voire est exclusif) dans les campagnes, d'habitat dispersé, où l'adduction est récente, avec de longs linéaires par habitant et concernant parfois des résidences secondaires.

Au niveau national, le patrimoine de réseaux d'eau potable serait d'environ 850 000 km et le PVC représenterait de l'ordre de 40 % des linéaires posés.

En 2002, 10 % des linéaires étaient âgés de plus de 50 ans
35 % des linéaires avaient entre 30 et 50 ans.

Le taux de renouvellement annuel au niveau national est estimé à 0,64 %, ce qui signifie qu'il faut 156 ans pour tout remplacer.

Il conviendrait de rechercher un renouvellement plus rapide (entre 75 et 125 ans) pour éviter la dégradation des rendements des réseaux.

Les coûts sont alors estimés à : 600 à 1000 millions d'euros par an au niveau national et à 10 millions d'euros par an et par département.

Les « vieux PVC » à joints collés posés entre 1960 et 1975, sont considérés comme des matériaux à problèmes, fragiles et en mauvais état, qu'il conviendrait de remplacer prioritairement, notamment si des relargages de CVM sont associés.

VI.2. Les phénomènes de migration

En ce qui concerne la migration du CVM et éventuellement d'autres composés dans l'eau au contact des conduites en PVC, nous ne disposons pas de données chiffrées sur la période écoulée.

Les polymères contiennent toujours, sous forme d'inclusion, une quantité de monomère, aussi faible soit-elle, provenant du milieu réactionnel.

Un processus de diffusion aura lieu tant qu'un gradient de concentration sera présent. Les molécules de petite taille, telles que le chlorure de vinyle, peuvent se déplacer dans la masse de polymère, même en absence de forces extérieures, telles que les vibrations.

Le processus de diffusion se termine uniquement lorsque, pour un composé, un équilibre s'établit entre la concentration des 2 phases.

La vitesse de diffusion $\frac{dm}{dt}$ de monomères entre 2 phases suit la 1^{ère} loi de Fick :

$$\frac{dm}{dt} = - D S \frac{dC}{dt}$$

avec m = quantité de composé qui migre pendant le temps t

C = concentration du composé dans le polymère

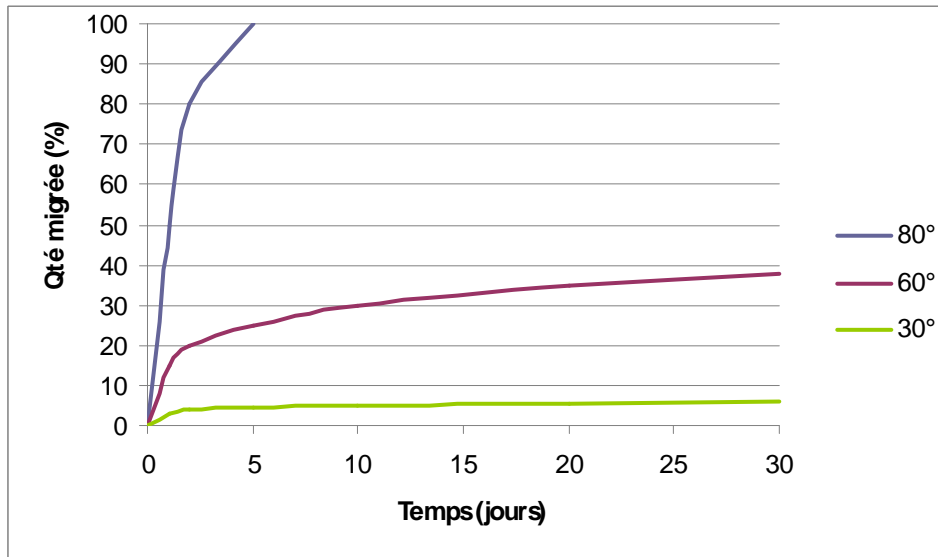
D = constante de diffusion

S = surface de la paroi

ce qui conduit à la relation suivante :

$$mt = 2 C_0 \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \sqrt{t}$$

A une température donnée, la quantité de composé qui migre pendant le temps t est proportionnelle à la concentration initiale C_0 , à la racine carrée du temps et à la surface de contact.



L'augmentation de concentration en CVM dans l'eau (ΔC), exprimée en mg/L, est calculable à partir de la relation suivante (2) :

$$\Delta C = 2,8 C_0 \left(\frac{(d + 2(h/2)^2 - d^2)}{d^2} \right) \left(\frac{D}{\pi h^2 t a} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{(\pi/4) d^2 L}{Q} \right)$$

ta étant l'âge estimé de la conduite (en années)

D la constante de diffusivité

$$D = 0,6 \exp(-8150/T)$$

Où T est la température en °K.

$$(D = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ à } 10^\circ\text{C et } 8,4 \cdot 10^{-13} \text{ à } 20^\circ\text{C})$$

Les paramètres qui vont influencer le transfert du chlorure de vinyle dans l'eau sont :

- la concentration initiale en CVM dans le matériau (C_0)
- le diamètre du tuyau (d)
- l'épaisseur du matériau (h)
- la longueur du tuyau (L)
- le débit de l'eau (Q)
- la température (l'augmentation de température augmente la diffusivité (D) du CVM)

A noter que le rapport surface / volume est inversement proportionnel au diamètre : $\frac{S}{V} = \frac{4}{d}$, ce qui signifie que les tuyaux de petit diamètre conduiront à des concentrations supérieures en CVM dans l'eau.

Partant de la relation précédente, des calculs ont été réalisés par les auteurs (2) pour déterminer le temps de séjour maximal de l'eau dans un tuyau PVC (âgé de 25 ans) pour ne pas obtenir une augmentation de concentration en CVM supérieure à 0,5 µg/L.

Tableau 2 : Temps de contact maximal de l'eau dans le réseau à une température de 10°C

Concentration initiale dans le matériau (Co) mg/kg	Temps de contact maximal (jours)	
	Diamètre du tuyau = 10 cm	Diamètre du tuyau = 5 cm
150	6,4	3
250	4	2
350	3	1,5
500	2	1

Si la température de l'eau est égale à 21°C, le temps de contact est divisé par 2.

Pour une conduite terminale, les fréquences de purges seront variables selon le diamètre, la température de l'eau, la concentration initiale en CVM, l'âge de la conduite et la longueur concernée.

Tableau 3 : Volume de purge à effectuer chaque jour sur une conduite terminale en PVC, selon la longueur, afin de limiter l'augmentation de CVM dans l'eau à 0,5 µg/L (température de l'eau = 10°C)

Concentration initiale dans le matériau Co (mg/kg)	Longueur du tuyau en PVC = 305 m (Volume total = 2,4 m ³) Diamètre = 10 cm	Longueur du tuyau PVC = 1676 m (Volume total = 13,2 m ³) Diamètre = 10 cm
150	0,38 m ³ (16 %)	2 m ³ (15 %)
250	0,5 m ³ (22 %)	3,2 m ³ (24 %)
350	0,8 m ³ (35 %)	4,6 m ³ (35 %)
500	1,2 m ³ (50 %)	6,65 m ³ (50 %)

Les calculs montrent que le volume quotidien d'eau à purger peut atteindre 50% si la concentration initiale en CVM dans le PVC est de 500 mg/kg (PVC âgé de 25 ans).

Dans la pratique, le programme est plus compliqué car l'eau circule comme un piston et l'effet de dilution ne joue pas. Il faut donc adapter les purges au coup par coup, en fonction du réseau et des analyses de CVM dans l'eau pratiquées pour valider le programme retenu.

En partant de l'équation précédente, nous pouvons déterminer précisément l'importance de chaque paramètre dans la migration du CVM, les données sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Influence des différents paramètres sur la migration du CVM dans l'eau

Paramètre	Influe sur	Evolution de la concentration dans l'eau
Température T (de 10 à 20°C)	Diffusivité D	Multipliée par 2,1
Concentration initiale en CVM (de 250 à 500 mg/kg)	Co	Multipliée par 2
Age du tuyau PVC	ta	
- de 40 à 50 ans		- 13%
- de 40 à 60 ans		- 22 %
- de 10 à 40 ans		- 50 % (divisée par 2)
- de 1 à 10 ans		- 66 % (divisée par 3)
- de 1 à 40 ans		- 83 % (divisée par 6)
Diamètre du tuyau (de 10 à 5 cm)	d	Multipliée par 1,9
Epaisseur du tuyau (de 2 à 4 mm)	h	Divisée par 2
Débit d'eau (doublé)	Q	Divisée par 2

L'estimation de la perte de CVM dans le matériau peut alors être effectuée en fonction de l'âge de la canalisation, ce qui conduit à la courbe de la figure 3, qui montre que le résiduel dans le matériau (QM) après 100 ans est encore d'environ 10% de ce qu'il était à la fabrication.

Un calcul de migration de CVM est réalisé à partir de l'équation précédente, avec les données suivantes :

C _o	500 mg/kg	ta	40 ans
d	0,1 m	L	1000 m
h	2.10 ⁻³ m	Q	1 m ³ /h
T	15°C (288°K)	V	7,85 m ³

Le temps de résidence de l'eau est alors égal à environ 8 heures (7,85 h).

L'augmentation de concentration en CVM dans l'eau (ΔC) est égale à 67 ng/L.

Par tranche de 24 heures de contact, le transfert de CVM sera de 0,2 $\mu\text{g/L}$. Si le débit n'est plus que de 1 m³/jour (temps de séjour de l'eau dans la conduite = 8 jours), la concentration en CVM dans l'eau peut atteindre 1,6 $\mu\text{g/L}$.

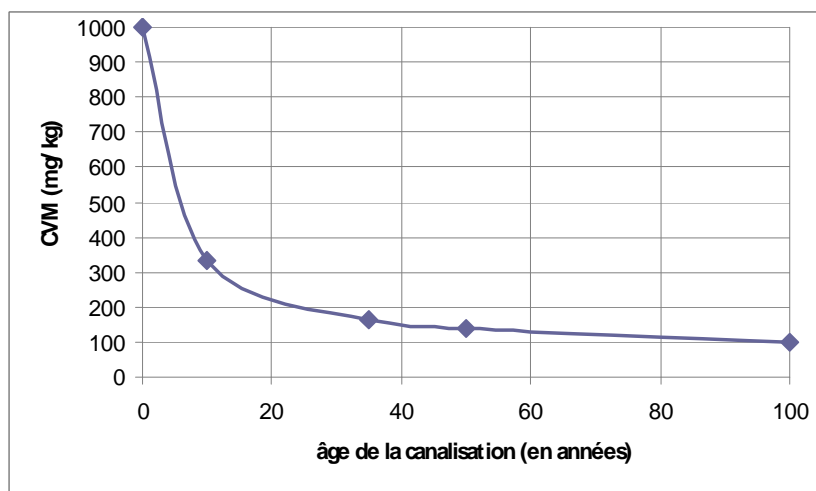


Figure 3 : Estimation de la concentration résiduelle en CVM dans le PVC en fonction de l'âge de la canalisation

VII. SOLUTIONS DE TRAITEMENT DU CHLORURE DE VINYLE

Pour diminuer les teneurs en CVM dans l'eau, les solutions de traitement mises en œuvre lorsque la ressource est contaminée ne sont pas facilement applicables, puisqu'il s'agit de traiter l'eau dans le réseau ou au point d'utilisation.

VII.1. Adsorption

Les traitements conventionnels tels que l'adsorption sur charbon actif en grains ne sont pas appliqués pour l'élimination du CVM car les capacités d'adsorption du charbon ne sont pas bonnes pour ce composé, des relargages peuvent se produire après quelques semaines de filtration de l'eau sur CAG. Avec le charbon actif en poudre, peu envisageable dans ce contexte, les doses à ajouter sont proportionnelles à la quantité de CVM à éliminer et peuvent atteindre 100 mg/L.

VII. 2. Aération

Le stripping est la technique de traitement la plus évidente, des rapports de débit air/eau de l'ordre de 10 sont cités dans la littérature.

Le transfert de masse liquide / gaz est réalisable soit par aération de l'eau par insufflation d'air (fines bulles), soit par aération de l'eau dans une colonne à garnissage à contre-courant.

Nous avons réalisé des essais de stripping à la demande d'un syndicat d'eau concerné par le problème de relargage de CVM. L'eau en distribution, avant purge, avait une concentration en CVM égale à 1,3 µg/L.

Pour la réalisation des essais, l'eau est dopée pour obtenir une concentration de l'ordre de 3 µg/L.

L'aération est réalisée en colonne (en verre) :

Hauteur d'eau dans la colonne = 2,1 mètre.

Diamètre de la colonne = 5 cm

Volume d'eau = 4 litres

Temps de contact = 30 minutes

Diffusion d'air par poreux en continu : de 16 à 48 litres / heure

Température d'essai = 15°C

Tableau 5 : Evolution de la concentration en chlorure de vinyle par aération de l'eau en colonne

Rapport débit d'air/débit d'eau	Concentration en CVM à to (µg/L)	Concentration en CVM après 30 minutes d'aération (µg/L)
2	3,1	0,2
4	3,0	< 0,15
6	3,2	< 0,15

Le chlorure de vinyle est facilement éliminé par aération avec des débits d'air relativement faibles. Cette technique peut permettre le traitement d'une partie d'un réseau et limiter les purges. Elle nécessite cependant une remise à l'équilibre calcocarbonique de l'eau, par injection de CO₂ car sur l'exemple considéré, la saturation évolue de 1,5 à 4,8 après aération, ce qui rend l'eau très entartrante.

La remise en pression et une légère chloration sont nécessaires pour assurer la distribution.

VII. 3. Oxydation

Le chlorure de vinyle est oxydable par oxydation radicalaire, en utilisant les couples suivants :

- ozone + peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
- ozone + irradiation UV
- peroxyde d'hydrogène + irradiation UV

Ces associations d'oxydants permettent notamment de générer le radical hydroxyle, OH[•], entité très oxydante qui pourra oxyder totalement le chlorure de vinyle en CO₂ + HCl + H₂O.

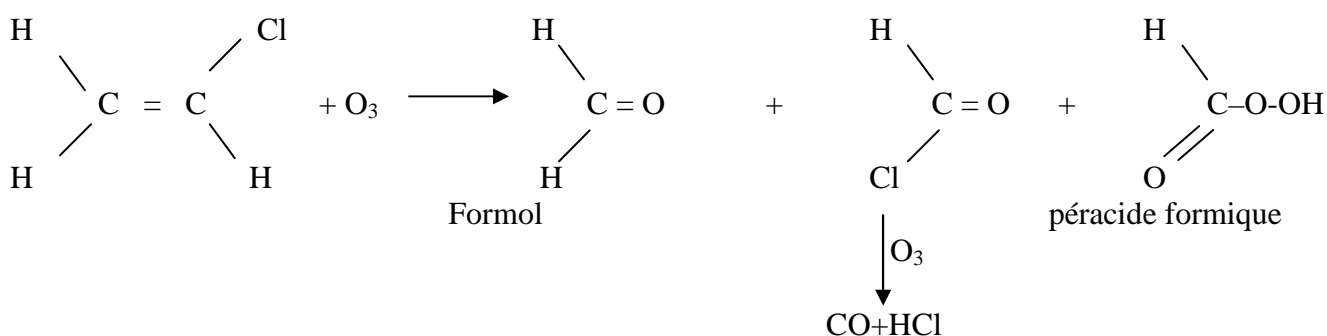
Comparativement au radical hydroxyle, l'ozone moléculaire est un oxydant moins puissant, qui peut cependant oxyder le chlorure de vinyle (6).

Chlorure de vinyle + OH[•] : $K_{OH^{\bullet}} = 1,2 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$

Chlorure de vinyle + O₃ : $K_{O_3} = 1,4 \cdot 10^4 M^{-1} s^{-1}$

Pour l'ozone, la constante de vitesse est un million de fois plus faible que pour OH[•], ce qui signifie que l'oxydation sera beaucoup plus lente.

Les produits d'oxydation sont les suivants (6) :



L'oxydation du CVM par le chlore n'est pratiquement pas citée dans la littérature, le potentiel d'oxydation du chlore étant plus faible que celui de l'ozone, il est peu probable que la réaction soit rapide si elle existe. Toutefois, des auteurs japonais (9) ont montré que par chloration d'une solution

concentrée de chlorure de vinyle (10 à 30 mg/L) avec des taux de chloration élevés (30 mg/L en chlore), le chlorure de vinyle est oxydé pour donner 4 composés dont 2 sont identifiés :

- Le chloroacétaldéhyde, visible à pH acide et pour des temps de réaction de 2 heures.
- L'acide chloroacétique, d'intensité maximale à pH = 7 et formé avec des temps de réaction plus longs (24 heures).

L'article ne permet pas de calculer les rendements d'oxydation. Afin de déterminer si le chlorure de vinyle, aux concentrations retrouvées dans l'eau distribuée, peut être oxydé par des teneurs en chlore réalistes, nous avons réalisé des essais de chloration en flacon dans les conditions suivantes :

- Solutions de CVM, préparées dans l'eau d'Evian, par dopage à partir d'une solution mère à 2 g/L dans le méthanol.
- Dopage de 2 litres d'eau à 5 µg/L, ce qui revient à introduire parallèlement 2,5 microlitre de méthanol par litre d'eau (soit 2 mg de méthanol par litre).
- L'eau dopée est répartie dans des flacons en verre de 67 mL, l'eau de javel diluée (62,4 mg/L en chlore) est ajoutée dans chaque flacon avant bouchage avec un bouchon rodé en verre, sans bulle d'air. Les flacons sont ensuite placés à l'obscurité à 20°C.
- Après le temps de contact défini (1 heure à 24 heures dans la première série d'essais et 1 jour à 9 jours dans la deuxième série), le chlore résiduel est neutralisé avec du thiosulfate de sodium à raison de 0,1 mL de thiosulfate à $6,25 \cdot 10^{-3}$ M pour 22 mL d'eau.
- Les dosages sont réalisés par GC/MS après désorption selon la méthode d'espace de tête statique précédemment décrite, à raison de 10 mL d'échantillon par vial de 20 mL.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 6 et 7.

Tableau 6 : Chloration d'eau d'Evian dopée en chlorure de vinyle à 5 µg/L. Première série d'essais. Temps de contact = 1 à 24 heures.

Temps de contact (heures)	Taux de chloration (mg/L)	Concentration en chlorure de vinyle résiduelle (µg/L)	Chlore résiduel après contact (mg/L)
1	0 (a)	4,7	0
	(b)	4,3	0
	0,2	4,3	0,1
	0,5	4,7	0,4
	1,0	4,1	0,9
8	0 (a)	5,1	0
	0,2	4,3	0,1
	0,5	4,4	0,4
	1,0	4,7	0,9
24	0 (a)	4,7	0
	0,2	4,2	0,2
	0,5	3,9	0,3
	1,0	3,7	0,8

(a) pas d'ajout de thiosulfate après contact.

(b) avec ajout de thiosulfate après contact.

Les résultats de la première série d'essais ne sont pas concluants, le chlore n'est pratiquement pas consommé et la diminution de concentration en CVM constatée en fonction du taux de chloration après 24 heures de contact n'est pas très significative si l'on considère que les valeurs obtenues ont une précision de $\pm 0,5$ µg/L, ce qui n'est pas aberrant avec un composé aussi volatil que le CVM.

Une deuxième série d'essais a donc été réalisée dans les mêmes conditions mais avec des temps de contact plus longs (1 à 9 jours).

Tableau 7 : Chloration d'eau d'Evian dopée en chlorure de vinyle à 5 µg/L. Deuxième série d'essais. Temps de contact = 1 à 9 jours.

Temps de contact (jours)	Taux de chloration (mg/L)	Concentration en chlorure de vinyle résiduelle (µg/L)
1	0	4,6
	0,2	4,9
	0,5	4,9
	1,0	5,0
2	0	4,1
	0,2	3,7
	0,5	3,7
	1,0	3,7
3	0	4,3
	0,2	4,4
	0,5	4,1
	1,0	4,1
6	0	3,6
	0,2	3,7
	0,5	3,9
	1,0	3,8
9	0	3,5 – 3,4 – 3,3 – 3,5
	0,2	3,7
	0,5	(2,5)
	1,0	3,5

Les résultats obtenus montrent qu'aux taux de chloration appliqués, pendant 9 jours de contact, le chlorure de vinyle n'est pas oxydé par le chlore. Dans les conditions d'essais, on observe une perte en CVM comprise entre 25 et 30 %, liée à la volatilité du composé.

VIII. SOLUTIONS DE TRAITEMENT DU PROBLEME

En l'absence de solutions pratiques de traitement, en dehors de l'aération de l'eau à chaque point de puisage, les traiteurs d'eau mettent en place des purges automatiques sur les parties de réseaux générant des concentrations en CVM supérieures à 0,5 µg/L ; ce qui permet de limiter le temps de contact de l'eau avec les tuyaux.

La solution technique la plus radicale consiste à remplacer les tuyaux générant des problèmes de relargage, ce qui nécessite de bien connaître les réseaux et engendre un coût important (70 à 100 K€ par Km en zone rurale), parfois élevé rapporté au nombre d'habitants raccordés.

La réhabilitation des réseaux par des procédés de chemisage, utilisés sur des réseaux d'assainissement, n'est pas encore appliquée, mais pourrait l'être à l'avenir. En effet, une réhabilitation par l'intérieur des tuyaux, sur des longueurs comprises entre 100 et 300 mètres selon les techniques, évite l'ouverture de tranchées très coûteuses.

Des solutions techniques existent :

- par tubage avec manchette PVC
- par tubage avec manchette PEHD
- par application in situ de résine époxy à l'intérieur des tuyaux (la résine a obtenu une attestation de conformité sanitaire (ACS)).

Des problèmes restent cependant à résoudre :

- la qualité du tuyau en place est-elle suffisante mécaniquement pour envisager un tel traitement ?
- l'inertie des gaines et revêtements est-elle garantie, afin de ne pas remplacer un problème par un autre ?
- quelle est la garantie donnée par les sociétés qui peuvent réaliser ces réhabilitations, sur combien d'années ?
- des essais à grande échelle sont-ils envisageables ?

IX. CONCLUSION

Cet exposé n'a pas la prétention d'apporter des solutions nouvelles à un problème connu depuis plusieurs dizaines d'années pour lequel les solutions de traitement habituelles sont peu adaptées et qu'il convient d'aborder en ayant une bonne connaissance des réseaux concernés, ce qui ne semble pas être le cas.

L'intégration d'une limite de qualité dans l'eau potable pour le chlorure de vinyle a mis en évidence des cas de dépassement, jusqu'alors inconnus.

Il va donc être nécessaire de déterminer dans chaque département quels sont les réseaux concernés et définir les mesures à prendre, plus ou moins coûteuses et radicales, qui vont de la mise en place de purges automatiques, à optimiser pour éviter de grosses pertes d'eau, jusqu'au remplacement des conduites.

Les conduites anciennes (85000 km de conduites en PVC auraient plus de 50 ans) ne sont pas forcément toutes à renouveler en priorité, certaines ont des teneurs résiduelles en CVM inférieures à 50 mg/kg et pourraient ne pas engendrer des relargages de CVM détectables.

Le potentiel de relargage d'un tuyau en PVC diminue au fil des années, les concentrations en CVM retrouvées dans l'eau actuellement sont donc nettement inférieures à ce qu'elles étaient les premières années (à priori divisées par 6 en 40 ans).

L'Institut National de la Veille Sanitaire (INVS) met en place une surveillance épidémiologique ciblée des angiosarcomes hépatiques afin de vérifier l'hypothèse de la consommation d'eau du robinet contenant du CVM, une étude prospective pourrait être mise en place en 2011. Aux concentrations en chlore résiduel retrouvées dans les réseaux d'eau potable, le chlore n'a pas d'action sur le chlorure de vinyle.

Références bibliographiques :

AFSSA (Janvier 2005). Fiche 7. Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du chlorure de vinyle dans les eaux destinées à la consommation humaine.

BEARDSLEY M. , ADAMS C.D. (2003). Modeling and control of vinyl chloride in drinking water distribution systems. J.Envir. Engrg.129, 844-851.

BERENS A. (1981). Vinyl chloride monomer in PVC : from problem to probe. Purge and Appl. chem., 53, 365-375.

Brochure 1227 (Janvier 1994). Matériaux au contact des denrées alimentaires. Produits de nettoyage de ces matériaux. 260 p. Journal officiel de la République Française.

CADOR J.M. (2002). Le patrimoine des canalisations d'AEP en France. 192 p.

VON GUNTEN U. (2003). Ozonation of drinking water : Part I. oxidation kinetics and product formation. Water Research, 37, 1443-1467.

NF EN ISO 10301 (Juillet 1997). Qualité de l'eau. Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils. Méthode par chromatographie en phase gazeuse (indice de classement : T90-125). Section 2 : extraction liquide/liquide. Section 3 : espace de tête.

NF EN ISO 15680 (Janvier 2004). Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.

MASANORI A. SAYATO Y. (1984). Studies on vinyl chloride migrating into drinking water from polyvinylchloride pipe and reaction between vinylchloride and chlorine. Water Research, 18, 3, 315-318.