

## **AVIS**

### **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail**

**relatif à la « Demande d'appui technique concernant la connaissance des propriétés de danger des substituts au perchloroéthylène dans le nettoyage à sec »**

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont rendus publics.*

---

L'Anses a été saisie le 28 mars 2012 par la Direction générale de la prévention des risques (DGPR) du Ministère de l'Ecologie pour réaliser un appui technique concernant la connaissance des propriétés de danger des substituts au perchloroéthylène dans le nettoyage à sec.

#### **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

La Direction générale de la prévention des risques (DGPR) a mis en place un plan d'actions visant en particulier à encourager la substitution du perchloroéthylène dans les installations classées de nettoyage à sec par des produits moins dangereux pour la santé humaine.

Le perchloroéthylène (ou tétrachloroéthylène) suscite de nombreuses interrogations concernant ses propriétés de danger. Cette substance fait l'objet d'une classification harmonisée (selon le tableau 3.1 du règlement CLP n° 1272/2008<sup>1</sup>) :

*Carc. 2 H351* : Susceptible de provoquer le cancer, voie d'exposition : Inhalation

*Aquatic Chronic 2 H411* : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Des classifications supplémentaires sont proposées par les industriels (« self-classification ») dans l'inventaire des classifications et des étiquetages disponible sur le

---

<sup>1</sup> Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

site de l'ECHA (Agence européenne des produits chimiques). Aucune précision n'est cependant apportée sur les raisons explicitant ces classements :

*Skin Irrit. 2 H315* : Provoque une irritation cutanée

*Skin Sens. 1 H317* : Peut provoquer une allergie cutanée

*STOT Single Exp. 3 H336* : Peut provoquer somnolence ou vertiges (organe affecté : système nerveux central, voie d'exposition : inhalation)

Le perchloroéthylène a fait l'objet de plusieurs évaluations au niveau international<sup>2</sup>. Parmi elles, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le perchloroéthylène en 1995 comme cancérogène probable (2A) sur la base d'études animales et de quelques études épidémiologiques démontrant une association entre exposition à la substance et le risque de cancers de l'œsophage, du col de l'utérus ou de lymphomes non hodgkiniens. Cette classification a été confirmée en octobre 2012 lors de la révision par le CIRC de la monographie 106 qui inclut le perchloroéthylène.

Des effets sur la reproduction ont également été observés dans des études animales et chez des travailleurs de pressings exposés au perchloroéthylène. Actuellement, il n'est pas classé pour cet effet car aucun consensus n'a pu être trouvé quant au degré d'association entre les effets notés et l'exposition au perchloroéthylène (C&L working group meetings, 2000).

Le plan d'actions de la DGPR autour de la substitution de cette substance dans le secteur du nettoyage à sec se concrétise actuellement par la révision de l'arrêté ministériel du 31 août 2009 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n°2345.

Dans le cadre de ce plan, l'Anses a été saisie afin :

- d'approfondir la connaissance de la composition des produits de substitution mis sur le marché, identifiés dans l'étude de filière réalisée par l'INERIS<sup>3</sup>, en tant qu'alternatives au perchloroéthylène (hydrocarbures en C9-C13, produits à base de D5, Rynex-3, Solvon K4) ;
- sur cette base, d'indiquer quelle conclusion il peut en être tiré en ce qui concerne les propriétés de danger<sup>4</sup> de ces produits, y compris en précisant s'il n'est pas possible de conclure.

**L'évaluation des dangers conduite a par conséquent été réalisée sur les quatre alternatives identifiées par l'INERIS, selon les critères définis dans le Règlement n° 1272/2008.** Les propriétés PBT/vPvB ont également été analysées.

<sup>2</sup> Afsset. Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur : Tétrachloroéthylène. Rapport d'expertise collective. Septembre 2009.

Afsset. Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le perchloroéthylène. Juin 2009.

<sup>3</sup> INERIS, État des lieux des technologies alternatives au nettoyage à sec au perchloroéthylène. Rapport d'étude n° DRC-11-109458-0133B. 10/05/2011.

<sup>4</sup> Au sens du règlement CLP, mais aussi les propriétés PBT/vPvB (persistant, bioaccumulable, toxique/très persistant, très bioaccumulable) ou autres suscitant un niveau de préoccupation équivalent.

## 2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Évaluation des risques liés aux substances chimiques dans le cadre de la mise en œuvre du règlement REACH » l'instruction de cette saisine.

## 3. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS DE L'ÉVALUATION

### 3.1. Alcane C9-C13

#### 3.1.1. Résumé des dangers associés aux propriétés physico-chimiques

Le solvant à base d'alcane C9-C13 est un mélange complexe de paraffines et cycloparaffines (cf pour illustration la fiche de données de sécurité d'une alternative de cette famille<sup>5</sup>). C'est un solvant organique incolore, volatil, peu odorant. Il est combustible ; ses produits de combustion sont des oxydes de carbone principalement, accompagnés de produits de combustion incomplète (alcane).

#### 3.1.2. Résumé des dangers pour la santé humaine

Le dossier d'enregistrement REACH portant sur les hydrocarbures en C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, iso- se base sur une catégorisation pour les hydrocarbures aliphatiques en C9-C14 (< 2% composés aromatiques).

Les hydrocarbures considérés présentent une faible toxicité aiguë par voie orale, par voie cutanée et par inhalation mais peuvent induire des pneumopathies d'inhalation en cas d'ingestion. Des résultats variés sont obtenus dans les études d'irritation cutanée, ne permettant pas à l'heure actuelle de conclure sur une possible classification. Néanmoins, il est reconnu que ces solvants peuvent léser l'épiderme par délipidation et dessèchement et provoquer des crevasses et gerçures après contacts répétés. Aucun potentiel sensibilisant n'est attendu.

Après exposition répétée chez l'animal, les organes cibles sont le rein et le foie. Les effets rénaux ne sont pas jugés extrapolables à l'homme et les effets hépatiques sont caractéristiques d'une adaptation métabolique réversible consécutive à l'administration d'un xénobiotique.

Les hydrocarbures étudiés dans le dossier d'enregistrement REACH ne sont pas considérés comme génotoxiques. Concernant la cancérogénicité, des tumeurs rénales non extrapolables à l'homme et des phéochromocytomes (probablement reliés aux tumeurs rénales) sont observés chez le rat après administration par voie orale. Après application cutanée, un potentiel promoteur de tumeurs cutanées est observé uniquement dans un contexte d'irritation chronique.

Aucun effet sur la reproduction et le développement n'est observé dans les études disponibles. Cependant certaines données suggèrent que l'exposition à des hydrocarbures, notamment aromatiques, pourrait être un facteur de risque pour la fertilité masculine.

<sup>5</sup> Fiche de données de sécurité HC-DCF (2011) [www.cpchem.com/msds/100000014200\\_SDS\\_EU\\_FR.PDF](http://www.cpchem.com/msds/100000014200_SDS_EU_FR.PDF).

## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

Les hydrocarbures induisent des troubles neurologiques, tels que somnolence, ébriété, céphalée, vertiges, coma après exposition aiguë. De plus, il est rapporté que l'exposition répétée à des solvants organiques, quelle qu'en soit la nature chimique, induit une neurotoxicité chez l'homme (troubles mentaux organiques avec détérioration intellectuelle et troubles de l'humeur et de la personnalité).

Aucune classification harmonisée n'est actuellement disponible. La classification suivante est proposée dans le dossier d'enregistrement REACh des hydrocarbures en C10-C13 (< 2% composés aromatiques), iso- (CAS 68551-17-7). Cette classification – *a minima* -est soutenue par les résultats des études disponibles.

<b>Classification selon la directive 67/548/CEE (Directive Substances Dangereuses)</b>	<b>Classification selon le règlement (CE) 1272/2008 (Classification Labelling Packaging)</b>
R65 : nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion	Asp Tox 1 H304 : peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
R66 : l'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau	EUH66 : l'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

En plus de cette classification, un classement Xi, R38 (irritant pour la peau) et R67 (l'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence ou vertiges) selon la directive 67/548/CEE ou Skin. Irrit. 2 - H315 (irritant pour la peau, catégorie 2) et STOT SE - H336 (peut provoquer somnolence et vertiges) selon le règlement 1272/2008 pourrait être proposé. Une classification pour les propriétés mutagène et cancérigène du mélange utilisé dans le nettoyage à sec devrait également être envisagée en fonction de la teneur et de la composition des fractions aromatique et aliphatique déjà classées et non visées dans l'arrêté du 31 août 2009.

#### 3.1.3. Résumé des dangers pour l'environnement

Concernant la dégradation biotique, au regard du résultat des études de biodégradation facile disponible pour des hydrocarbures, C10-C13, isoalcanes, cycliques (<2% aromatiques), une dégradation rapide est observée. Cependant, pour des hydrocarbures C10-C12, isoalcanes (< 2% aromatiques) et des hydrocarbures C11-C13, isoalcanes (<2% aromatiques), les tests démontrent qu'elles ne sont pas facilement biodégradables. La dégradation des alcanes C9-C13-iso dépend de la structure des molécules. Elle est moins importante lorsque les molécules possèdent des branchements complexes. Il ne peut donc être conclu que toutes ces substances se dégradent rapidement. Aucune information sur les demi-vies dans les différents compartiments environnementaux n'est disponible.

D'après les résultats de modélisation, les substances de cette catégorie peuvent présenter un potentiel de bioaccumulation. Ce potentiel de bioaccumulation est plus grand pour les substances qui ont des branchements ou des cycles que pour des substances linéaires. Cependant, les données disponibles ne permettent pas de statuer que tous les alcanes C9-C13-iso se bioaccumulent.

Les études de toxicité sur les organismes du milieu aquatique disponibles sont réalisées dans des milieux préalablement saturés en raison de la faible solubilité des molécules de cette catégorie. Les études réalisées sur poissons, algues et invertébrés aquatiques ne montrent pas de toxicité court terme. Concernant la toxicité long terme des hydrocarbures

C10-C12, isoalcanes, <2% aromatiques, les organismes les plus sensibles sont les invertébrés aquatiques.

Aucune classification harmonisée n'est actuellement disponible.

Aucune classification n'est proposée dans le dossier d'enregistrement REACh. Toutefois, au regard des données disponibles, la substance devrait être classée « aquatique chronique 4 : H413 ». Cette classification serait effectivement justifiée, en raison de l'absence de toxicité aiguë à des concentrations allant jusqu'à la limite de solubilité dans l'eau et de la toxicité long terme observée, selon le règlement (CE) 286/2011 modifiant le règlement (CE) 1272/2008.

Compte tenu de la structure et des propriétés physico-chimiques des alcanes C10-C13-iso, les données disponibles ne sont pas suffisantes pour statuer sur le critère PBT pour l'ensemble des substances de cette catégorie.

### **3.2. D5 (décaméthylcyclopentasiloxane)**

#### 3.2.1. Résumé des dangers associés aux propriétés physico-chimiques

Le décaméthylcyclopentasiloxane se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore, volatil et sans odeur.

C'est un liquide dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Il peut réagir dangereusement avec les agents oxydants forts. La décomposition thermique du décaméthylcyclopentasiloxane génère des oxydes de carbone, des oxydes de silicium et du formaldéhyde.

#### 3.2.2. Résumé des dangers pour la santé humaine

Le D5 (décaméthylcyclopentasiloxane) est commercialisé en solution et peut présenter des traces de D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane).

Le D5 présente une faible toxicité aiguë après exposition orale, cutanée et par inhalation. Il n'est ni irritant pour la peau et les yeux ni sensibilisant.

Après exposition répétée chez l'animal, les organes cibles sont le foie et le tractus respiratoire. Les effets hépatiques sont caractéristiques d'une adaptation métabolique réversible consécutive à l'administration d'un xénobiotique. Quant aux effets sur le tractus respiratoire, ils sont caractéristiques d'une exposition prolongée à un irritant modéré et non consécutifs à une toxicité systémique.

Le D5 n'est pas génotoxique dans de nombreux tests *in vitro* et *in vivo*. Concernant la cancérogénicité, des adénocarcinomes endométriaux sont rapportés chez la rate. A ce jour, la non-pertinence du mode d'action pour l'homme n'est toujours pas clairement établie.

Aucun effet sur la reproduction n'est observé. Cependant, compte tenu de la similarité structurale entre le D5 et le D4 et du fait que le D4 est classé toxique pour la reproduction de catégorie 2, H361 (susceptible de nuire à la fertilité), des effets reprotoxiques ne peuvent être exclus si des doses systémiques de D5 élevées sont atteintes.

Aucun effet neurotoxique n'a été rapporté dans les études de toxicité répétée. Néanmoins, il est rapporté que l'exposition aiguë ou répétée à des solvants organiques, quelle qu'en soit la nature chimique, induit une neurotoxicité chez l'homme.

Il n'existe aucune classification harmonisée. Aucune classification n'est proposée dans le dossier d'enregistrement REACh sur la base des données actuellement disponibles.

### 3.2.3. Résumé des dangers pour l'environnement

L'ensemble des données disponibles sur le D5 démontre son caractère très persistant (vP). Cette substance D5 est très volatile et faiblement soluble. Il est clairement établi que le D5 n'est pas facilement biodégradable. Des études de dégradation dans le système eau/sédiment révèle des valeurs de DT50<sup>6</sup> dans le sédiment largement supérieures à la valeur seuil de 180 jours. La substance D5 est donc considérée comme très persistante (vP).

Concernant le caractère bioaccumulable du D5, de nombreuses discussions ont eu lieu au niveau européen en 2009 sur ce critère. Elles ont permis de statuer au classement très bioaccumulable (vB) du D5. Aucune donnée supplémentaire n'est disponible dans le dossier d'enregistrement REACh qui permettrait de reconsidérer ce critère.

Compte tenu de la très faible limite de solubilité du D5 en milieu aqueux, la majorité des études de toxicités aiguës et chroniques sur les organismes aquatiques ont été réalisées en condition de saturation du milieu. Dans ces conditions, aucun effet adverse à court terme ni à long terme n'a été observé à la limite de solubilité, pour les poissons, les algues et les invertébrés aquatiques.

Il n'existe aucune classification harmonisée pour le D5.

Aucune classification n'est proposée dans le dossier d'enregistrement REACh. Toutefois, au regard des données disponibles, la substance devrait être classée « aquatique chronique 4 : H413 ». Cette classification serait justifiée, en raison de l'absence de toxicité aiguë à des concentrations allant jusqu'à la limite de solubilité dans l'eau, selon le règlement (CE) 286/2011 modifiant le règlement (CE) 1272/2008.

La substance D5 est considérée vPvB (très persistante, très bioaccumulable).

## 3.3. **Rynex-3**

### 3.3.1. Résumé des dangers associés aux propriétés physico-chimiques

D'après sa fiche de données de sécurité<sup>7</sup>, le Rynex-3 contient majoritairement du dipropylène glycol t-butyl éther (DPGtBE) ainsi qu'une impureté confidentielle et du dipropylène glycol.

Le DPGtBE est un solvant organique incolore, volatil, à l'odeur éthérée.

Il est susceptible de réagir fortement avec les acides forts, les comburants et l'oxygène de l'air. Ses produits de décomposition sont le monoxyde de carbone et des vapeurs toxiques. Dans des conditions d'utilisation impliquant la distillation de ce solvant (nettoyage à sec probablement), il est susceptible de former des peroxydes organiques.

### 3.3.2. Résumé des dangers pour la santé humaine

Aucune donnée toxicologique sur le DPGtBE n'est disponible dans le dossier d'enregistrement REACh. Le profil toxicologique suivant est issu d'études réalisées avec du DPGtBE ayant une pureté différente de celle dans le Rynex-3. Le DPGtBE présente une faible toxicité par voie orale et cutanée. Il est peu irritant par voie cutanée et modérément irritant après instillation oculaire. Aucun effet sensibilisant cutané n'est attendu. Après exposition répétée chez l'animal, des effets hépatiques caractéristiques

<sup>6</sup> DT50 : demi-vie

<sup>7</sup> Safety data sheet (2011) Rynex-3 : <http://rynex.com/PDF/Rynex%20MSDS%20WEBSITE.pdf>



## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

d'une adaptation métabolique réversible consécutive à l'administration d'un xénobiotique et des effets rénaux non extrapolables à l'homme sont observés. Une dépression du système nerveux central a également été observée à forte dose. Le DPGtBE n'est pas mutagène dans les études disponibles. **Ces résultats sont à interpréter avec précaution considérant la potentielle variabilité de la composition énantiomérique des différentes préparations commerciales disponibles sur le marché.**

Aucune classification harmonisée n'est actuellement disponible pour cette substance. Sur la base des données disponibles, la classification ci-dessous s'applique au DPGtBE et par extrapolation au Rynex-3.

Classification selon la directive 67/548/CEE (Directive Substances Dangereuses)	Classification selon le règlement (CE) 1272/2008 (Classification Labelling Packaging)
Xi, R36 : irritant pour les yeux	Eye Irrit. 2, H319 : provoque une sévère irritation des yeux

Aucune conclusion relative à la toxicité aiguë par inhalation, au potentiel cancérigène et à la toxicité sur les fonctions de reproduction du DPGtBE ne peut être avancée, en raison de l'absence d'études adéquates. Ce manque de données sur les propriétés cancérigènes et pour la toxicité sur la reproduction revêt une importance particulière compte tenu des résultats variés obtenus avec d'autres éthers dérivés du propylène glycol. Enfin, les éthers de glycol, comme tout solvant organique, peuvent induire une neurotoxicité après exposition aiguë ou répétée.

Les composés minoritaires du Rynex-3 sont du dipropylène glycol et une impureté confidentielle du DPGtBE. En ce qui concerne l'impureté confidentielle du DPGtBE, aucune donnée toxicologique n'ayant été trouvée dans la littérature et sa teneur n'étant pas précisée dans les études de toxicité réalisées sur le DPGtBE, son impact sur la toxicité du Rynex-3 reste inconnu. En revanche, il est considéré, au regard de son profil toxicologique et de sa teneur dans le Rynex-3, que le dipropylène glycol n'a pas d'impact sur la toxicité ce produit.

#### 3.3.3. Résumé des dangers pour l'environnement

Les données disponibles montrent que le DPGtBE est stable à l'hydrolyse. Il n'est pas facilement biodégradable. D'après les propriétés physico-chimiques de cette substance, elle n'est pas susceptible de se bioaccumuler.

Les résultats des études de toxicité sur les poissons, algues, daphnies indiquent une absence de toxicité à court terme à la concentration limite de 100 mg/L. Aucune étude de toxicité long terme sur les organismes aquatiques n'est disponible.

Aucune classification harmonisée n'est actuellement disponible pour cette substance.

Aucune classification pour l'environnement n'est proposée dans le dossier d'enregistrement REACh. Toutefois, les données disponibles ne sont pas suffisantes pour conclure à l'absence de classification chronique pour les organismes aquatiques.

Aucune conclusion ne peut être avancée sur le caractère PBT de cette substance, les données sur le devenir et le comportement dans l'environnement disponibles n'étant pas suffisantes.

Concernant l'impureté de dipropylène glycol, les tests de biodégradation disponibles démontrent que la substance se dégrade rapidement et peut être considérée comme

biodégradable intrinsèquement. Selon les informations issues de la base de données NITE<sup>8</sup>, le dipropylène glycol n'est donc pas considéré comme bioaccumulable.

Les tests de toxicité aiguë sur poissons, algues et invertébrés aquatiques réalisés avec du monopropylène glycol, dipropylène glycol ou tripropylène glycol indiquent une absence d'effets adverses sur les organismes aquatiques. Aucune étude de toxicité long terme n'est disponible dans le dossier d'enregistrement REACH. Les résultats de modélisation indiquent une absence de toxicité long terme sur les organismes aquatiques.

Selon les données disponibles, aucune classification pour l'environnement n'est proposée dans le dossier d'enregistrement REACH.

Le dipropylène glycol n'étant pas persistant, il ne remplit pas les critères PBT.

### 3.4. Solvon K4

#### 3.4.1. Résumé des dangers associés aux propriétés physico-chimiques

Le Solvon K4 est un solvant organique incolore, volatil à l'odeur alcoolique. Il est inflammable et susceptible de former des peroxydes organiques explosifs au contact de l'air si les recommandations d'usage ne sont pas suivies. Il peut réagir dangereusement avec des oxydants et des acides forts. Dans ce cas, il génère du formaldéhyde et du monoxyde de carbone. Son point éclair étant inférieur à 60°C, il ne peut être considéré comme thermiquement stable.

#### 3.4.2. Résumé des dangers pour la santé humaine

Le Solvon K4 présente une faible toxicité par voie orale et par inhalation. Il est irritant après application cutanée mais non irritant après instillation oculaire. La substance est non mutagène sur bactéries.

Aucune classification harmonisée de la substance n'est actuellement disponible. La classification toxicologique suivante est proposée dans le dossier d'enregistrement REACH, où le produit est enregistré en tant qu'intermédiaire de synthèse. Cette classification est soutenue par les résultats des études disponibles.

<b>Classification selon la directive 67/548/CEE (Directive Substances Dangereuses)<sup>9</sup></b>	<b>Classification selon le règlement (CE) 1272/2008 (Classification Labelling Packaging)</b>
Xi, R38 : irritant pour la peau	Skin Irrit. 2 : H315 : provoque une irritation cutanée

Aucune conclusion relative à la toxicité aiguë par voie cutanée, à la sensibilisation, à la toxicité après exposition répétée et au potentiel CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) du Solvon K4 ne peut être avancée étant donné l'absence d'études.

<sup>8</sup> National Institute of Technology and Evaluation (Japon).

<sup>9</sup> Directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses



### 3.4.3. Résumé des dangers pour l'environnement

Très peu d'informations sur le devenir et le comportement dans l'environnement du Solvon K4 sont disponibles, les requis du règlement REACH étant moindres pour les substances déclarées en tant qu'intermédiaires de synthèse. Concernant la dégradation biotique, seule une étude de biodégradation facile montre que le Solvon K4 n'est pas facilement biodégradable. Aucune indication sur sa persistance dans le compartiment aquatique ou terrestre n'est disponible.

Les résultats de modélisation de la bioaccumulation chez les organismes aquatiques du Solvon K4 indiquent un faible potentiel de bioaccumulation.

Enfin, concernant la toxicité pour les organismes aquatiques, les informations disponibles ne sont pas suffisantes pour analyser les potentiels effets néfastes du Solvon K4 et pour valider son classement.

La classification proposée dans le dossier d'enregistrement REACH est « aquatique chronique 3 : H412 ». Il n'existe pas de classification harmonisée pour cette substance.

Aucune conclusion sur le caractère PBT ne peut être proposée pour cette substance.

## 4. Tableau de synthèse

Le tableau présenté ci-dessous synthétise les conclusions de l'évaluation menée sur la dangerosité (au sens du règlement CLP) des quatre produits identifiés dans la saisine comme des alternatives au perchloroéthylène dans le nettoyage à sec. Les effets (« endpoints ») pour lesquels il manque des données sont surlignés en rouge. C'est le cas notamment du Solvon K4.

Concernant le Rynex-3, les résultats sont à interpréter avec prudence compte tenu de la potentielle variabilité de la composition énantiomérique des différentes préparations commerciales disponibles sur le marché. Il y a de fortes raisons de considérer que la toxicité de chacun des isomères ou énantiomères considéré séparément est très variable : la toxicité du Rynex 3 est probablement variable d'un lot à l'autre.



## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

#### Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

Endpoint	Perchloroéthylène	Alcanes C9-C14	D5	Rynex-3 (DPGtBE)	Solvon K4
<b>Danger associé aux propriétés physico-chimiques</b>					
Volatilité	Très volatil ( pression de vapeur de 1900 Pa à 20°C), non inflammable,	Volatil (pression de vapeur de 72 Pa à 20°C), non classé inflammable mais combustible	Volatil (pression de vapeur de 27 Pa à 20°C), non classé inflammable mais dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.	Volatil (pression de vapeur de 5,3 Pa à 20°C), non classé inflammable mais susceptible de former des peroxides organiques explosifs en conditions de distillation. Forte réactivité au contact d'acides forts, de comburants et du dioxygène de l'air	Volatil (pression de vapeur de 79 Pa à 20°C), non classé inflammable mais thermiquement instable. Forte réactivité au contact d'oxydants et d'acides forts
Inflammabilité	non explosif, réaction violente au contact des oxydants forts, alcalins, aluminium				
Explosivité					
Précautions d'usage					
<b>Toxicité aiguë</b>					
Toxicité orale	DL <sub>50</sub> > 2000 mg/kg	DL <sub>50</sub> > 2000 mg/kg <b>R65 - Asp. Tox. 1 H304</b>	DL <sub>50</sub> > 5000 mg/kg	DL <sub>50</sub> > 2000 mg/kg	DL <sub>50</sub> > 5376 mg/kg
Toxicité cutanée	DL <sub>50</sub> > 10000 mg/kg	LD <sub>50</sub> > 2000 mg/kg	DL <sub>50</sub> > 2000 mg/kg	DL <sub>50</sub> > 2000 mg/kg	Pas de données
Toxicité inhalation	CL <sub>50</sub> > 20 mg/L	CL <sub>50</sub> > 9,3 mg/L (vapeur)	CL <sub>50</sub> > 8,67 mg/L (aérosol)	CL <sub>50</sub> > 5,11 mg/L (pas d'information sur la forme testée)	CL <sub>50</sub> > 11,24 mg/L (vapeur)
Irritation cutanée	<b>Xi, R38 - Skin Irrit 2 H315</b>	R38 - Irrit. Cat 2. H315 à envisager <b>R66 - EUH066</b>	Non irritant	Peu irritant	<b>Xi, R38 - Skin Irrit. Cat 2 H315</b>
Irritation oculaire	Peu irritant	Non irritant	Peu irritant	<b>Xi, R36 - Eye Irrit. Cat.2 H319</b>	Non irritant
Irritation respiratoire	Peu irritant	Pas de données	Pas de données	Pas de données Autres éthers dérivés du propylène glycol: Irritant à forte concentration	Pas de données
Sensibilisation	<b>Xi, R43 - Skin Sens cat 1 H317</b>	Peu probable sur la base des données sur les hydrocarbures aliphatiques C9-C14	Non sensibilisant	Peu probable sur la base des données sur le DPGtBE et d'autres éthers du propylène glycol	Pas de données
<b>Toxicité répétée</b>					
Voie orale	Foie (100 mg/kg bw/j) Rein (390 mg/kg bw/j)	Foie et rein (500 mg/kg/j) Estomac	Foie (25 mg/kg/j)	Foie, rein, surrénales (250 mg/kg/j)	Pas de données
Voie cutanée		Pas de données	Aucun effet (1600 mg/kg/j)	Pas de données	Pas de données
Inhalation	Rein (100 ppm)	Rein (50 ppm)	Fosses nasales (10 ppm)	Pas de données	Pas de données
	Foie (100 ppm) Poumon (100 ppm) Système nerveux central (20 ppm)	Foie (100 ppm)	Foie (49 ppm) Poumon (88 ppm)		
<b>Propriétés CMR</b>					
Mutagenicité	Majorité des tests négatifs. Résultat positif dans un test du micronoyau sur hépatocytes: pas de consensus actuel sur l'interprétation de ce résultat.	Nombreux tests in vitro et in vivo négatifs	Nombreux tests in vitro et in vivo négatifs	Tests d'Ames et du micronoyau négatifs	Test d'Ames négatif
Cancérogénicité	Inhalation: Tumeurs rénales et hépatiques  <b>Carc. cat. 3; R40 - Carc. Cat 2 H351 (classification harmonisée)</b>	Inhalation: Tumeurs rénales et phéochromocytomes (effet faible à avéré selon le NTP). Tumeurs hépatiques et utérines (effet équivoque selon le NTP). Cutanée: Potentiel promoteur de tumeur dans un contexte d'irritation cutanée chronique.	Inhalation: Tumeurs endométriales (pertinence chez l'homme à clarifier).	Pas de données  Autres éthers dérivés du propylène glycol : PGtBE et PGME sont cancérogènes chez l'animal. Hypothèse mécanistique considérée non pertinente pour l'homme.	Pas de données
Térogénicité	<b>Pas de consensus actuel sur la classification: Repr. Cat 1, 2 ou 3; R61 ou R63 - Repr. 1A/1B; H360D ou 2 H361d</b>	Aucun effet sur le développement.	Pas de données	Pas de données Autres éthers dérivés du propylène glycol : 1PG2ME est toxique pour le développement.	Pas de données
Toxicité sur la reproduction	Pas de classement	Aucun effet sur la fertilité dans les études disponibles Possibles effets sur la fertilité masculine à approfondir.	Pas d'effet sur la fertilité. Incertitudes sur l'apparition d'effets sur la reproduction à fortes doses du fait de l'analogie structurale avec le D4.	Pas d'effet sur la fertilité. Autres éthers dérivés du propylène glycol : 1PG2ME induit une atteinte testiculaire.	Pas de données
<b>Autre toxicité</b>					
Neurotoxicité	<b>R67- STOT SE: H336</b>	R67 - STOT SE: H336 à envisager Solvants organiques connus pour être neurotoxiques	Pas d'effet dans les études de toxicité répétée Solvants organiques connus pour être neurotoxiques	Dépression du système nerveux central à forte dose	Pas de données
<b>Données d'écotoxicité aiguë et chronique</b>					
Toxicité aquatique aiguë	CL50 (96h) = 5 mg/L (poissons)	Pas de toxicité observée LL50 > 1000 mg/L	Pas de toxicité observée à la limite de solubilité (17µg/L)	Pas de toxicité observée CE50 > 100 mg/L (Daphnie)	CL50 entre 10 et 100 mg/L
Classification aiguë	Pas de classification	Pas de classification	Pas de classification	Pas de classification	Pas de classification
Toxicité aquatique chronique	NOEC (28j) = 0,51 mg/L (Daphnia magna)	Toxicité observée à des concentrations > 0,025 mg/L	Pas de toxicité observée à la limite de solubilité (17µg/L)	Données QSAR: ChV(16j) = 466 mg/L (invertébrés)	Pas de données
Classification chronique	CLP: Aquatic chronic 2 H411	Pas de classification CLP et proposée dans le CSR Aquatic chronic4 H 413 à envisager	Pas de classification CLP et proposée dans le CSR Aquatic chronic4 H 413 à envisager	Pas de classification CLP et proposée dans le CSR (données insuffisantes)	Pas de classification CLP et proposée dans le CSR (données insuffisantes)
<b>Devenir dans l'environnement</b>					
Persistance	Persistent en conditions aérobies  <b>P</b>	Dégradation lente à rapide en fonction de la structure  <b>P ou Non P</b>	DT50 sédiment variant de 800 à 3100 jours  <b>P et vP</b>	DPGtBE : pas facilement biodégradable Dipropylène glycol : facilement biodégradable (84,8% dégradation en 28 jours) <b>DPGtBe : P / DPG: Non P</b>	30 à 40% de biodégradation en 28 jours  <b>P</b>
Bioaccumulation	BCF variant de 40 à 50  <b>Non B</b>	La bioaccumulation dépend de la linéarité des substances*  <b>B ou Non B</b>	BCF variant de 3300 à 7060  <b>B et vB</b>	DPGtBE : non susceptible de se bioaccumuler Dipropylène glycol: BCF entre 0,3 et 4,6 <b>Non B</b>	BCF estimé : 235  <b>non B</b>
Toxicité	NOEC > 0,1 mg/L <b>Non T</b>	NOEC > 0,01 mg/L <b>T</b>	NOEC < 0,01 mg/L <b>non T</b>	NOEC > 0,01 mg/L <b>Non T</b>	Pas d'information sur la NOEC
PBT vP/vB	<b>Non PBT</b>	<b>pas de conclusion possible</b>	<b>vP/vB</b>	<b>Non PBT</b>	<b>Pas assez d'informations pour conclure</b>

### 3. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

La saisine porte sur les propriétés de danger de quatre produits identifiés comme des alternatives au perchloroéthylène dans les installations de nettoyage à sec. Le perchloroéthylène, composé organique très volatil, fait en effet l'objet de nombreuses interrogations concernant ses propriétés de danger et est en particulier considéré comme susceptible de provoquer le cancer après exposition par inhalation.

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a notamment classé le perchloroéthylène en 1995 (classification confirmée en octobre 2012) comme cancérigène probable (2A) sur la base d'études animales et de quelques études épidémiologiques démontrant une association entre exposition à la substance et le risque de cancers de l'œsophage, du col de l'utérus ou de lymphomes non hodgkiniens. La toxicité pour la reproduction de cette substance est également suspectée.

Les propriétés de danger, telles que caractérisées à partir des données disponibles dans les dossiers d'enregistrement REACH, lorsqu'ils sont disponibles, et dans la littérature, sont résumées, pour chacun des quatre produits visés dans la saisine (hydrocarbures en C9-C13, produits à base de D5, Rynex 3, Solvon K4) dans le tableau présenté ci-dessus.

Des incertitudes liées aux manques de données toxicologiques et écotoxicologiques ont été relevées pour tous les produits, mais plus particulièrement pour le Solvon K4, enregistré en tant qu'intermédiaire transporté isolé, et pour lequel, à ce titre, les requis du dossier REACH sont allégés. Les données manquantes sont également importantes en ce qui concerne le Rynex 3, notamment sur ses éventuels effets cancérigènes et reprotoxiques considérant les résultats variés obtenus avec les éthers dérivés du propylène glycol. La substance D5 est considérée comme vPvB (très persistante, très bioaccumulable). Pour les hydrocarbures, et plus généralement pour les solvants organiques, il est rapporté qu'une exposition répétée induit une neurotoxicité chez l'homme ; une caractérisation plus précise des effets des alcanes C9-C13 effectivement utilisés comme alternatives au perchloroéthylène dans les installations de nettoyage à sec est nécessaire.

De plus, il faut noter qu'une autre limite de l'expertise réalisée réside dans la composition des produits retrouvés sur le marché.

Pour les produits à base d'hydrocarbures, les données du dossier d'enregistrement REACH s'appuient sur une approche par catégorisation avec moins de 2% de composés aromatiques et les prescriptions de l'arrêté du 31 août 2009 pour les solvants inflammables utilisés dans les installations de nettoyage à sec limitent les teneurs des composés les plus préoccupants de cette famille<sup>10</sup>. Néanmoins, une caractérisation en termes d'identité et de concentrations des 5 sous-familles chimiques d'intérêt (paraffines, isoparaffines, aromatiques, naphthéniques et oléfines) dans le mélange présent sur le marché devrait être réalisée afin de s'assurer que les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) classés ne sont pas présents à une concentration supérieure aux seuils de classification qui leur seraient applicables en mélange.

Par ailleurs, le Rynex-3 est composé de DPGtBE, pour lequel il existe plusieurs isomères et énantiomères, chimiquement et toxicologiquement différents. Les préparations

<sup>10</sup> Le solvant ne doit pas contenir plus de 1 % en masse de composé aromatique, plus de 0,01 % en masse de benzène ou de composés aromatiques polycycliques et une teneur en composés halogénés inférieure à 0,01 % en masse.

## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

commerciales de DPGtBE étant des mélanges en proportions variables de ces différents énantiomères, la toxicité du Rynex 3 est susceptible de varier d'un lot à l'autre.

Ainsi, les propriétés de danger identifiées et les incertitudes liées à l'absence de données essentielles ne permettent pas dans l'état actuel des connaissances de proposer un produit particulier en substitution du perchloroéthylène dans les installations de nettoyage à sec.

Il convient de souligner que l'analyse réalisée, qui porte uniquement sur les propriétés de danger, n'a pas intégré d'autres éléments qui seraient essentiels pour évaluer les risques liés à l'emploi de ces substituts. L'Anses attire l'attention du gestionnaire sur les autres aspects inhérents à toute démarche de substitution pour l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux de ces alternatives : conditions d'usage de ces produits, impact des procédés de substitution en termes d'ergonomie, d'exposition des travailleurs et des riverains.

La substitution du procédé de nettoyage des textiles à base de perchloroéthylène fait appel à différentes dimensions. Les risques pour la santé humaine et l'environnement sont à analyser au regard des performances en terme de nettoyage, des coûts des équipements, des coûts d'exploitation et des mesures organisationnelles notamment. Une telle analyse a par exemple été réalisée<sup>11</sup> par un groupe de travail incluant des représentants de fédérations professionnelles, de l'INRS, des CARSAT et de l'Agence de l'Eau. Publié en novembre 2010 (version 1), le document se base sur des éléments connus courant 2010 et il n'est pas exhaustif. Hormis celles issues de la réglementation, les valeurs sont données à titre indicatif afin d'apporter des éléments utiles lors du choix d'un nouvel équipement, mais sans imposer un procédé plutôt qu'un autre.

Au niveau international, plusieurs initiatives ont été engagées pour accompagner les professionnels du secteur dans la substitution du perchloroéthylène. Un rapport récent du TURI<sup>12</sup> rattaché à l'Université du Massachussets compare par exemple différentes alternatives dont celles objet de la saisine. Elles sont présentées comme des alternatives techniquement et économiquement acceptables. Les limites associées au manque de données toxicologiques sont néanmoins soulignées. Cette étude rapporte que les substituts les plus fréquemment retrouvés aux Etats-Unis sont les produits à base d'hydrocarbures et dans une moindre mesure les produits à base de siloxane, d'éthers de glycol et l'aquanettoyage (d'après une enquête de la revue « American Drycleaner »).

Par ailleurs, les alternatives évaluées dans le cadre de cette saisine ne sont pas exhaustives. D'autres procédés de substitution, comme le nettoyage à l'eau (avec utilisation de produits lessiviels) sont retrouvés sur le marché. Le site [www.substitution-cmr.fr](http://www.substitution-cmr.fr) recense également d'autres substituts au perchloroéthylène pour lesquels les données figurant dans les fiches de données de sécurité associées ont été reprises. De nouvelles alternatives issues d'une enquête de terrain seront publiées dans les prochains

<sup>11</sup> Pressings : caractéristiques des principaux procédés de nettoyage (novembre 2010), [www.ffpb.fr/sites/default/files/comp%20pro%20cnett.pdf](http://www.ffpb.fr/sites/default/files/comp%20pro%20cnett.pdf)

<sup>12</sup> Assessment of alternatives to perchloroethylene for the dry cleaning industry. Methods and Policy Report No 27. Toxics Use Reduction Institute. June 2012. [www.turi.org/About/Library/TURI\\_Publications/TURI-Methods-Policy-Reports/Assessment\\_of\\_Alternatives\\_to\\_Perchloroethylene\\_for\\_the\\_Dry\\_Cleaning\\_Industry](http://www.turi.org/About/Library/TURI_Publications/TURI-Methods-Policy-Reports/Assessment_of_Alternatives_to_Perchloroethylene_for_the_Dry_Cleaning_Industry)

## Avis de l'Anses

### Saisine « n°2012-SA-0099 alternatives au perchloroéthylène »

Saisine(s) liée(s) « n°2012-SA-0215 »

mois sur ce site, par le biais d'une collaboration entre la CNAMTS<sup>13</sup> et l'Anses au sujet de la substitution des substances classées CMR.

Les réflexions menées au cours de l'expertise ont conduit à relever des propriétés qui devraient faire l'objet d'une attention toute particulière pour un produit substitut au perchloroéthylène dans les installations de nettoyage à sec :

- volatilité et inflammabilité dans les conditions usuelles de mise en oeuvre,
- disponibilité d'un dossier toxicologique très complet, comprenant des caractérisations des effets aigus et à dose répétée, des pouvoirs irritant et sensibilisant, des effets génotoxiques, cancérigènes et sur la reproduction, du comportement dans l'environnement et des effets toxiques pour les organismes qui s'y trouvent, ainsi que de l'ensemble des études permettant d'évaluer le risque d'un effet toxique préoccupant dans les conditions raisonnablement prévisibles d'emploi pour le nettoyage à sec des textiles.

Enfin, il serait utile d'obtenir des données complémentaires sur les propriétés de danger des produits visés dans la saisine. Une voie possible consisterait à inscrire les substances concernées au plan glissant d'évaluation des substances dans le cadre du règlement REACH (CoRAP). L'inscription d'une substance à ce plan doit néanmoins être motivée par une suspicion de risque pour la santé ou l'environnement. Compte tenu des contraintes associées à cette procédure et du type d'information manquante, les résultats des études complémentaires pourraient toutefois ne pas être disponibles avant plusieurs années. Le financement d'études dans le cadre d'un programme national ou européen pourrait également être envisagé.

**Marc MORTUREUX**

#### **MOTS-CLES**

Perchloroéthylène, alternatives, nettoyage à sec.

---

<sup>13</sup> Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés