

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Filières, usages
et expositions
liées à la présence
de substances
reprotoxiques
et/ou perturbatrices
endocriniennes
dans les produits
de consommation :
**le méthyl tert-butyl
éther (MTBE)**

(n° CAS 1634-04-4)

Rapport d'expertise collective

Mai 2014

Édition scientifique

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Filières, usages
et expositions
liées à la présence
de substances
reprotoxiques
et/ou perturbatrices
endocriniennes
dans les produits
de consommation :
le méthyl tert-butyl
éther (MTBE)
(n° CAS 1634-04-4)

Rapport d'expertise collective

Mai 2014

Édition scientifique

**Filières, usages et expositions
liées à la présence de substances PE et/ou R2
dans les produits de consommation**

Méthyl tert-butyl éther (MTBE)

(n° CAS : 1634-04-4)

Saisine « n° 2009-SA-0331 »

**RAPPORT
d'expertise collective**

**Comité d'experts spécialisés
« Evaluation des risques liés aux substances chimiques »**

**Groupe de travail
« Perturbateurs endocriniens et reprotoxiques de catégorie 3 »**

Mai 2012

Mots clés

MTBE, substances reprotoxiques, perturbateur endocrinien, produits de consommation, exposition.

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GRUPE DE TRAVAIL « PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET REPROTOXIQUES DE CATÉGORIE 3 »

Président

M. Claude EMOND – Université de Montréal, Canada

Vice-président

M. Luc Belzunces – Directeur de recherche – Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

Membres

M. Jean-Philippe ANTIGNAC - Ingénieur analyste - ONIRIS, LABERCA

M. Brice APPENZELLER - Responsable de laboratoire de biomonitoring - Centre de Recherche

Public en Santé, Luxembourg

M. Mohammed BENHAMED - Médecin - endocrinologue - toxicologue - INSERM. *Démission le 16 février 2013*

M. Nicolas BERTRAND - Ingénieur - INRS

M. Olivier BLANCHARD - Expologue - EHESP

Mme Martine CLAUW - Toxicologue-vétérinaire - INPT/ENVT, Université de Toulouse

M. Jean-Pierre CRAVEDI - Directeur de Recherche - INRA

Mme Elisabeth ELEFANT - Médecin spécialisé en tératologie humaine - Centre de référence sur les Agents tératogènes - AP-HP hôpital Armand Trousseau, Paris

Mme Florence EUSTACHE - Médecin - CECOS, AP-HP, Hôpital Jean Verdier, Paris

Mme Véronique EZRATTY - EDF, Médecin de l'Institut Gustave Roussy (Villejuif) et d'un service de prévention et de dépistage des tumeurs de la ville de Paris

Mme Joëlle FEVOTTE - Chercheur - UMRESTTE UCB Lyon 1. *Démission le 16 octobre 2013.*

M. René HABERT - Professeur des universités - Université Paris Diderot

Mme. Brigitte LE MAGUERESSE-BATTISTONI - Directeur de Recherche - INSERM

M. Frédéric LEMARCHAND - Analyse sociologique - Université de Caen. *Démission le 22 janvier 2013*

Mme Laura MAXIM - Chargée de recherche - CNRS

Mme Corinne MANDIN - Ingénieur expologue - CSTB

M. Christophe MINIER - Ecotoxicologue - Université du Havre

M. Luc MULTIGNER - Médecin épidémiologiste - INSERM

M. Alexandre PERY - Responsable d'unité - INERIS

M. Wilfried SANCHEZ - Ecotoxicologue - INERIS

Mme Anne STEENHOUT - Exposition agrégée - Université libre de Bruxelles, Belgique

Mme Larissa TAKSER - Médecin épidémiologiste - Université de Sherbrooke, Canada

M. Patrick THONNEAU - Médecin - INSERM

Mme Catherine VIGUIE – Vétérinaire – Directrice de Recherche INRA

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES suivant :

- CES « Evaluation des risques liés aux substances chimiques »

Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

Vice-Président

Mme Béatrice LAUBY-SECRETAN – Docteur en toxicologie, Scientifique pour monographies du CIRC – groupe IMO, CIRC/ OMS

Membres

M. Luc BELZUNCES – Directeur de Recherche - Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de Recherche – Institut de Chimie Séparative de Marcoule - CNRS

Mme Corinne CASSIER-CHAUVAT – Directrice de Recherche DR2 CNRS – iBiTecS/SBiGeM/LBI, unité mixte CEA-CNRS URA 2096

Mme Anne CHEVALIER – épidémiologiste retraitée - InVS

M. Pascal EMPEREUR-BISSONNET - Médecin, responsable de l'unité « Populations, Risques, Territoires » - Département Santé Environnement, InVS

Mme Brigitte ENRIQUEZ – Enseignant chercheur (Pr) Pharmacie – toxicologie / Responsable de la pharmacie centrale – Unité de Pharmacie Toxicologie, ENVA

Mme Dominique GUENOT – Chargée de recherche - CNRS

M. Cong Khanh HUYNH – Docteur es Sciences - Ingénieur chimiste – Institut universitaire Roman de Santé au Travail

M. Kannan KRISHNAN – Professeur, enseignant chercheur - Santé publique et Toxicologie - Département de Santé environnementale et de santé au travail, Université de Montréal – démission décembre 2012

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail – INRS

Mme Dominique LAGADIC-GOSSMANN – Directrice de Recherche CNRS – EA 4427 SeRAIC / IRSET, Université Rennes 1

Mme Annie LAUDET - Pharmacien toxicologue retraitée – INRS

Mme Florence MÉNÉTRIER – Responsable de l'unité Prositon / Pharmacien – DSV/Prositon, CEA

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail, toxicologue – Service de santé des armées

Mme Odette PRAT - Chercheur Biologiste Toxicologue / Responsable Toxicogénomique - Institut de Biologie Environnementale et de Biotechnologie / DSV/ CEA

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur / Pharmacien biologiste – URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Nancy université

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Claire BEAUSOLEIL – Chef de projet scientifique - Anses

M. François POUZAUD – Chef de projet scientifique - Anses

Contribution scientifique

Mme Emmanuelle DURAND – Chargée de projet scientifique – Anses

Mme Carole LEROUX– Chargée de projet scientifique - Anses

Mme Clémence FOURNEAU– Chargée de projet scientifique – Anses

Mme Céline DUBOIS - Chef de projet scientifique - Anses

M Stéphane LECOMTE- Chargé de projet scientifique – Anses

Mme Audrey MALRAT DOMENGE Chef de projet scientifique – Anses

Mme Valérie PERNELET-JOLY – Chef d'unité - Anses

M. Guillaume PÉROUEL – Chargé de projet scientifique – Anses

Mme Fatoumata SISSOKO– Chargée de projet scientifique – Anses

Mme Lauranne VERINES-JOIN– Chargée de projet scientifique – Anses

Mme Anita VIGOUROUX-VILARD– Chargée de projet scientifique – Anses

Secrétariat administratif

Mme Séverine BOIX-PETRE – Assistante – Anses

Mme Véronique QUESNEL– Assistante – Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
Sigles et abréviations	8
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	9
1 Présentation de la substance.....	10
1.1 Identité de la substance.....	11
1.2 Propriétés physico-chimiques du MTBE.....	12
1.3 Synthèse du MTBE.....	13
2 Règlementation.....	14
3 Résultats de l'enquête de filières	17
3.1 Production, distribution et importation du MTBE	17
3.1.1 Informations issues de la bibliographie	17
3.1.2 Tonnage de la substance : résultats issus de l'enquête de filières	17
3.2 Identification des usages et des secteurs d'activité.....	19
3.2.1 Usages identifiés dans la bibliographie	21
3.2.1.1 Industrie pétrolière	21
3.2.1.2 Autres utilisations	22
3.2.2 Usages identifiés via les industriels.....	22
3.3 Contact auprès des fédérations.....	23
4 Résultats de l'extraction de bases de données.....	24
4.1 Extraction de la base nationale des produits et compositions (BNPC).....	24
4.2 Extraction de la base de données Sepia.....	24
5 Synthèse des mélanges et articles identifiés.....	25
6 Caractérisation de l'exposition liée à l'utilisation de mélanges contenant du MTBE.....	26
6.1 Généralités.....	26
6.2 Description des scénarios d'exposition, des populations cibles et des voies d'exposition	26
6.3 Disponibilité de données de mesure d'exposition.....	27
6.4 Modélisation des expositions	31
7 Identification de données d'exposition relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs	32

7.1	Données sur l'air intérieur des logements et l'air extérieur	32
7.1.1	Concentrations mesurées dans l'air intérieur des logements.....	33
7.1.2	Concentrations mesurées dans l'air extérieur	34
7.1.1	Discussion sur le choix des données d'exposition à retenir	36
7.1.1	Distribution de la concentration d'exposition <i>via</i> l'air intérieur des logements et l'air extérieur	36
7.2	Données dans les poussières sédimentées	37
7.3	Données de concentrations en MTBE relevées lors du ravitaillement en stations service	37
7.3.1	Revue bibliographique	37
8	Discussions et conclusions	39
9	Références bibliographiques	41
	ANNEXES	44
	Annexe 1 : Récapitulatif des usages et des articles et mélanges susceptibles de contenir du MTBE.....	45
	Annexe 2 : Liste des fédérations contactées pour l'enquête sur les perturbateurs endocriniens	46

Sigles et abréviations

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène

CARSAT : Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail

CAS : Chemical abstract service

CE : Commission européenne

CLP : Classification, Labelling, Packaging

CORAP: Community Rolling Action Plan

COV : Composés organiques volatils

ECHA : European CHEmical Agency - Agence européenne des produits chimiques

EFOA . European Fuel Oxygenates Association

EINECS : European INventory of Existing Commercial chemical Substances

ERS : Evaluation des risques sanitaires

ETBE : Ethyl tert-butyl ether

FDS : Fiche de données de sécurité

GC-FID : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

GT : Groupe de travail

Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques

INRS : Institut national de la recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale.

JO : Journal officiel

Koc : Coefficient d'adsorption du sol

Kow : Coefficient de partage octanol-eau

LD : Limite de détection

LIE : Limite Inférieure d'Explosivité

LSE : Limite Supérieure d'Explosivité

MDL : limite de détection de la méthode

MTBE: Methyl tert-butyl ether

NR : Non Renseigné

OVM : Organic Vapor Monitors

PE : Perturbateur endocrinien

R2 / R3 : Reprotoxique de catégorie 2 / 3

REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

SGH : Système Global Harmonisé

UE : Union européenne

UFIP : Union Française des Industries Pétrolières

US EPA : U.S Environmental Protection Agency

VLEP : Valeurs limites d'exposition professionnelle

Liste des tableaux

Tableau 1 : Identité de la substance	11
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du MTBE	12
Tableau 3 : Classification, étiquetage et limites de concentrations du MTBE (1634-04-4) selon la directive 67/548/CEE et le règlement (CE) n° 1272/2008	14
Tableau 4: Entrée 3 de l'Annexe XVII du règlement REACH	15
Tableau 5 : Concentration limite (% volumique) en autres composés oxygénés (dont le MTBE) dans les carburants	16
Tableau 6 : Valeur limite d'exposition professionnelle du MTBE (n° CAS : 1634-04-4)	16
Tableau 7 : Quantités annuelles de MTBE mises en œuvre en France déclarées lors de l'enquête en ligne	17
Tableau 8 : Tonnages de MTBE déclarés dans l'enquête en ligne par activité	19
Tableau 9 : Comparaison des secteurs d'activités recensés dans la bibliographie et lors de l'enquête de filières.....	20
Tableau 10 : Concentrations de MTBE/ETBE dans l'essence selon les fiches de données de sécurité des fabricants.....	22
Tableau 11 : Synthèse des produits contenant du MTBE à destination de la population générale et/ou professionnelle (août 2010)	24
Tableau 12: Synthèse des usages répertoriés.....	25
Tableau 13 : Description du scénario d'exposition retenu : carburant	27
Tableau 14 : résultats de l'extraction de la base Colchic : mesures de MTBE (ambiance et individuel) lors de la distribution de carburant (mg.m^{-3})	28
Tableau 15 : résultats de l'extraction de la base Colchic : mesures de ETBE (ambiance et individuel) lors de la distribution de carburant (mg.m^{-3})	31
Tableau 16 : Concentrations de MTBE relevées dans l'air intérieur ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	33
Tableau 17 : Concentrations de MTBE relevées dans l'air extérieur ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	34
Tableau 18 : Concentration en MTBE ($\mu\text{g.m}^{-3}$) lors de ravitaillement en carburant.....	38

Liste des figures

Figure 1 : concentration d'exposition au MTBE sur 8h lors de la distribution de carburant (mg.m^{-3}) ...	28
Figure 2 : Concentration d'exposition au MTBE sur 24h lors de la fréquentation de stations services (mg.m^{-3}) et analyse de sensibilité	29

1 Présentation de la substance

Le MTBE entre dans le champ d'application de la saisine de par sa classification perturbateur endocrinien de catégorie 1 (PE 1) selon les données européennes du DHI (DHI, 2007; Inserm, 2009).

Le MTBE est un composé organique de la famille des éthers, Il se présente sous la forme d'un liquide incolore à température et pression ambiantes (20°C et 101,3 hPa) (CE*, 2002; INRS*, 2002)¹.

L'Anses a été saisie par la Direction générale de la Santé en date du 9 juin 2009 afin de réaliser une évaluation des risques pour la santé du consommateur en contact avec une liste de substances dites perturbatrices endocriniennes ou reprotoxiques de catégorie 3. A cette date, la réglementation applicable en termes de classification et étiquetage des substances dangereuses était la directive européenne 67/548/CEE².

En 2008, le règlement CLP ³(règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) a introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage des substances, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI dudit règlement CLP et coexistent jusqu'en 2015. Le règlement CLP remplace la classification préexistante des substances CMR par une nouvelle classification. Ainsi les anciennes catégories 1,2 ou 3 pour les CMR de la directive 67/548/CEE sont remplacées par les catégories 1A, 1B ou 2.

De même, le terme « préparation » utilisé dans la directive 67/548/CEE est remplacé par le terme « mélange » dans le règlement CLP. Par conséquent la classification et les termes utilisés dans les différents documents, rapports, notes d'expertise collective et avis, sont ceux en vigueur dans le cadre du règlement CLP n° 1272/2008.

Ce rapport sur les filières et expositions s'inscrit dans un rapport général d'Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances perturbatrices endocriniennes et/ou reprotoxiques dans les produits de consommation (Anses, 2014a).

¹ Les références annotées du symbole « * » sont extraites d'une étude réalisée pour le compte de l'Anses et dans le cadre strict de la saisine par le prestataire extérieur Néodyme

² Directive Européenne 67/548/CEE du 27 juin 1967 du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses

³ Classification, Labelling and Packaging

1.1 Identité de la substance

Tableau 1 : Identité de la substance

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE	
Numéro CAS	1634-04-4
Numéro CE(EINECS)	216-653-1
Nom IUPAC	2-méthoxy-2-méthylpropane
Synonymes ⁴	Oxyde de tert-butyle et de méthyle, MTBE; tert-butyl methyl ether Éther de méthyle et de butyle tertiaire 2-Methyl-2-methoxypropane; Ether, tert-butyl methyl Methyl 1,1-dimethylethyl ether; Methyl tert-butyl ether; Methyl tertiary-butyl ether; Methyl-tert-butyl ether; Propane, 2-methoxy-2-methyl-; t-Butyl methyl ether
Famille chimique	Ether
Formule brute	C ₅ H ₁₂ O
Formule développée	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

⁴ Pour certains noms la terminologie anglo-saxonne des synonymes a été utilisée

1.2 Propriétés physico-chimiques du MTBE

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du MTBE

Paramètre	Valeur	Valeurs expérimentales ou modélisées	Sources ⁵
Forme physique	Liquide incolore	Valeur expérimentale	[1] [2] [3]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	88,15	Non précisé	[1] [2] [3] [5]
Point d'ébullition (°C)	55,2	Non précisé	[1] [2] [3] [5] [4] [6]
Point de fusion (°C)	-109	Non précisé	[1] [2] [3] [4] [6]
Point éclair coupelle ouverte (°C)	Non documenté		
Point éclair coupelle fermée (°C)	Entre -28 et -29	Non précisé	[2] [6]
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE)	1,65 % (proportion d'oxygène non précisée)	Non précisé	[2]
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE)	8,4 % (proportion d'oxygène non précisée)	Non précisé	[2]
Pression de vapeur saturante (Pa)	33000 à 25°C 27000 à 20°C	Non précisé	[1] [5] [4] [6]
Concentration à saturation (mg.m ⁻³)	9,8.10 ⁵ à 20°C	Calculée	Calculée à partir de [1] [5] [4] [6]
Densité vapeur (air = 1)	3,04	Non précisé	[3] [5] [4]
Densité liquide	0,741 à 20°C	Non précisé	[1] [2] [5] [6]
Facteur de conversion	1 ppm = 3,61 mg.m ⁻³ à 25°C	Non précisé	[2] [3]
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	42 -50 à 20°C	Non précisé	[1] [2] [3] [5] [4] [6]
Log Kow	0,94-1,24	Non précisé	[1] [2] [5] [4] [6]
Koc (L.kg ⁻¹)	776	Donnée modélisée (valeur calculée)	[2]
	11,2	Donnée modélisée (valeur estimée)	[2]
	11	Donnée modélisée	[7]
	12,3	Donnée modélisée	[7]

⁵ Références Bibliographiques :

[1] : Methyl T-Butyl Ether. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Date de consultation : Septembre 2010.

[2] : Methyl Tert Butyl Ether, August 1996. Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATDSR) : <http://www.atsdr.cdc.gov/>. Date de consultation : Septembre 2010.

[3] : Ether de méthyle et de butyle tertiaire : CSST - Service du répertoire toxicologique : http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=193326&nom=%C9ther+de+m%E9thyle+et+de+butyle+tertiaire. Date de consultation : Septembre 2010.

[4] : Methyl Tert Butyl Ether. Site de l'International Program on Chemical Safety (INCHEM). <http://www.inchem.org/>. Date de consultation : Septembre 2010.

[5] : Fiche de données toxicologiques et environnementales sur des substances chimiques : l'éther de méthyle et de butyle tertiaire Site de l'INERIS : <http://www.ineris.fr/substances/fr/> : 2005.

[6] : European Union Risk Assessment Report sur le MTBE disponible sur le site ESIS (Europe chemical Substances Information System) : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>. 2002.

[7] : Chemicals in the environment: Methyl-Tert-Butyl Ether. Site de l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (US EPA) : http://www.epa.gov/chemfact/s_mtbe.txt. 1994.

1.3 Synthèse du MTBE

La fabrication du MTBE se fait principalement par addition de méthanol à de l'isobutène. Cette réaction intervient en phase liquide entre 30 et 100°C, sous légère surpression et sur résine échangeuse d'anions. Le MTBE et le méthanol forment un azéotrope⁶. Le MTBE purifié peut être obtenu en utilisant la méthode de distillation sous pression réduite (Weissermel* et Arpe*, 2003).

⁶ Un azéotrope est un mélange de liquides dont l'ébullition se fait à température fixe et sans changement de composition.

2 Règlements

Le MTBE est concerné par :

- la directive 67/548/CE et le règlement n° 1272/2008 (CLP),
 - le règlement n° 1907/2006 (REACH),
 - la directive 2009/30/CE (essence)
 - La directive 2006/15/CE.
- La directive 67/548/CEE du 27 juin 1977 et le règlement (CE) n° 1272/2008 ou règlement CLP (Classification, Labelling, Packaging) du 16 décembre 2008 concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses

Le MTBE figure dans l'Annexe I de la directive 67/548/CEE qui regroupe les substances dangereuses dont la classification et l'étiquetage ont fait l'objet d'une décision européenne rendue obligatoire par un vote des États membres.

Dans le cadre de la mise en place du Système Global Harmonisé (SGH) au sein de l'Union Européenne, le règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP (Classification, Labelling, Packaging) définit les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Le classement des substances dangereuses qui figuraient dans l'Annexe I de la Directive 67/548/CEE figure désormais dans l'Annexe VI du règlement CLP.

Tableau 3 : Classification, étiquetage et limites de concentrations du MTBE (1634-04-4) selon la directive 67/548/CEE et le règlement (CE) n° 1272/2008

	Classification	Limites de Concentration	Symboles de dangers
règlement (CE) n° 1272/2008	Flam. Liq. 2, H225 Skin Irrit. 2, H315	-	 GHS02  GHS07
directive 67/548/CEE	F, R11 Xi, R38	-	 

- Le règlement REACH (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances

Le MTBE fait partie de la liste des substances enregistrées avant le 1^{er} décembre 2010 dans le cadre du règlement REACH. Le ou les dossiers d'enregistrement traités pour le MTBE sont disponibles sur le site de l'ECHA (2011) après suppression des renseignements confidentiels.

Le MTBE fait partie des substances inscrites au CORAP (Community Rolling Action Plan). Cette substance sera évaluée par la France en 2014 (le MTBE est inscrit au CORAP puisqu'il est suspecté d'être un perturbateur endocrinien, d'être utilisé dans des usages dispersifs...).

Tableau 4: Entrée 3 de l'Annexe XVII du règlement REACH

Entrée 3 : Substances ou mélanges liquides qui sont considérés comme dangereux au sens des définitions de la directive 67/548/CEE et de la directive 1999/45/CE
<p>1. Ne peuvent être utilisés :</p> <ul style="list-style-type: none">- dans des articles décoratifs destinés à produire des effets de lumière ou de couleur obtenus par des phases différentes, par exemple dans des lampes d'ambiance et des cendriers,- dans des farces et attrapes,- dans des jeux destinés à un ou plusieurs participants ou dans tout article destiné à être utilisé comme tel, même sous des aspects décoratifs.
<p>2. Les articles non conformes aux exigences du paragraphe 1 ne peuvent être mis sur le marché.</p>
<p>3. Ne peuvent être mis sur le marché s'ils contiennent un colorant, excepté pour des raisons fiscales, un parfum ou les deux et :</p> <ul style="list-style-type: none">- s'ils peuvent être utilisés comme combustible dans des lampes à huile décoratives destinées au grand public,- s'ils présentent un danger en cas d'aspiration et sont étiquetés R65 ou H304.
<p>4. Les lampes à huile décoratives destinées au grand public ne peuvent être mises sur le marché que si elles sont conformes à la norme européenne sur les lampes à huiles décoratives (EN 14059) adoptée par le Comité européen de normalisation (CEN).</p>
<p>5. Sans préjudice de l'application d'autres dispositions communautaires relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, les fournisseurs veillent à ce que les produits qu'ils mettent sur le marché respectent les exigences suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none">a) l'emballage des huiles lampantes étiquetées avec R65 ou H304 et destinées au grand public porte la mention ci-après, inscrite de manière lisible et indélébile: "Tenir les lampes remplies de ce liquide hors de portée des enfants" et, à compter du 1er décembre 2010, "L'ingestion d'huile, même en petite quantité ou par succion de la mèche, peut causer des lésions pulmonaires potentiellement fatales";b) l'emballage des allume-feu liquides étiquetés avec R65 ou H304 et destinés au grand public porte, à compter du 1er décembre 2010, la mention ci-après, inscrite de manière lisible et indélébile: "Une seule gorgée d'allume-feu peut causer des lésions pulmonaires potentiellement fatales";c) les huiles lampantes et les allume-feu liquides étiquetés avec R65 ou H304 et destinés au grand public sont conditionnés dans des récipients noirs opaques d'une capacité qui ne peut excéder un litre, à compter du 1er décembre 2010.
<p>6. Au plus tard le 1er juin 2014, la Commission invite l'Agence européenne des produits chimiques à élaborer un dossier, conformément à l'article 69 du présent règlement, en vue de l'interdiction éventuelle des huiles lampantes et des allume-feu liquides étiquetés avec R65 ou H304 et destinés au grand public.</p>
<p>7. Les personnes physiques ou morales qui mettent sur le marché, pour la première fois, des huiles lampantes et des allume-feu liquides étiquetés avec R65 ou H304 communiquent, pour le 1er décembre 2011, puis sur une base annuelle, à l'autorité compétente de l'État membre concerné des informations sur les produits de substitution pour les huiles lampantes et les allume-feu liquides étiquetés avec R65 ou H304. Les États membres mettent ces données à la disposition de la Commission."</p>

- La directive 2009/30/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 avril 2009 concernant les spécifications relatives à l'essence, au carburant diesel et aux gazoles

ainsi que l'introduction d'un mécanisme permettant de surveiller et de réduire les émissions de gaz à effet de serre

En tant qu'additif oxygéné de l'essence automobile, le MTBE entre dans le champ d'application de la directive 2009/30/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 avril 2009. Cette directive concerne les spécifications relatives à l'essence, au carburant diesel et aux gazoles ainsi que l'introduction d'un mécanisme permettant de surveiller et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Elle définit les spécifications environnementales applicables aux carburants sur le marché destinés aux véhicules équipés de moteur à allumage commandé au travers de valeurs limites pour certains paramètres.

Le MTBE est concerné par la valeur limite suivante :

Tableau 5 : Concentration limite (% volumique) en autres composés oxygénés (dont le MTBE) dans les carburants

Paramètre	Unité	Valeurs limites	
		Minimum	Maximum
Autres composés oxygénés (dont le MTBE)	% v/v	-	15

- La directive 2009/161/CE du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de Valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLEP) en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives 91/322/CEE et 2000/39/CE.

En complément de la réglementation sur la santé et sécurité applicable pour les agents chimiques en milieu professionnel, le MTBE fait l'objet d'une valeur limite indicative européenne (valeur fixée par la directive 2009/161/CE du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de Valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLEP)). Sa transposition en droit français a conduit à la fixation d'une valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures contraignante de 183,5 mg.m⁻³ (soit 50 ppm) et d'une valeur court terme (15 min) contraignante de 367 mg.m⁻³ (100 ppm) par le **décret n° 2012-746 du 9 mai 2012**.

Tableau 6 : Valeur limite d'exposition professionnelle du MTBE (n° CAS : 1634-04-4)

VLEP contraignante			
8 h		Court terme	
mg.m ⁻³	ppm	mg.m ⁻³	ppm
183,5	50	367	100

- Autres réglementations

Le MTBE ne figure pas dans le règlement (UE) n°10/2011, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

3 Résultats de l'enquête de filières

Cette partie synthétise l'ensemble des informations recueillies à la fois par les recherches bibliographiques (identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par le MTBE et les usages) et par l'enquête de terrain réalisée à l'aide d'un questionnaire adressé aux industriels situés sur le territoire français.

3.1 Production, distribution et importation du MTBE

3.1.1 Informations issues de la bibliographie

La production européenne en 1997 était de 3,03 millions de tonnes, dont 543 000 tonnes pour la France (CE*, 2002) et la production mondiale de MTBE en 1999 était de 21 millions de tonnes.

Aujourd'hui la France ne produit plus de MTBE, la dernière usine ayant cessé la fabrication de MTBE en 2005 au profit de l'ETBE. La capacité de production totale d'ETBE en France a été estimée à 836 kt par an en 2005 (EFOA*, 2010). Même s'il n'existe plus de fabricant de MTBE en France, quatre distributeurs/ importateurs ont été identifiés (2010).

Ces industriels identifiés dans la bibliographie ont été interrogés afin de confirmer ou non, leur importation/production ou distribution de MTBE. Il ressort de ces entretiens :

- 1 industriel s'est déclaré non concerné par la production/distribution/importation de MTBE.
- 1 industriel a indiqué être distributeur de MTBE en Europe mais pas en France.
- 2 industriels ont confirmé être distributeurs/importateurs de MTBE de quelques litres par an, essentiellement destinés à des laboratoires de recherche et/ou d'enseignement.

3.1.2 Tonnage de la substance : résultats issus de l'enquête de filières

L'enquête de filières, menée auprès des industriels, a permis d'obtenir une liste non exhaustive d'entreprises concernées par le MTBE.

Ainsi seules treize entreprises ont répondu⁷, via le questionnaire en ligne, être concernées par le MTBE et 10 d'entre elles ont clairement déclaré les quantités mises en œuvre (fabriquées, utilisées, distribuées, importées) sur les cinq dernières années: Ces tonnages globaux sont rapportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Quantités annuelles de MTBE mises en œuvre en France déclarées lors de l'enquête en ligne

tonnes				
2005	2006	2007	2008	2009
0,5	153	200	545	409

Le Tableau ci-après présente les tonnages détaillés par domaine (fabrication, distribution, utilisation et/ou importation).

⁷ Les entreprises ayant répondu au questionnaire ne sont pas obligatoirement celles ayant été contactées pour vérifier les informations issues de la bibliographie.



Tableau 8 : Tonnages de MTBE déclarés dans l'enquête en ligne par activité

Activité ⁸	2005 (tonnes)	2006 (tonnes)	2007 (tonnes)	2008 (tonnes)	2009 (tonnes)
Fabricant	/	/	/	/	/
Distributeur	/	/	/	/	/
Importateur	0	0	0	380	303
Utilisateur Aval (Formulateur+ R&D)	0,5	153	200	545	409

Comme indiqué précédemment, seules 10 entreprises ont renseigné les quantités annuelles de MTBE mises en œuvre. En effet, les entreprises restantes n'ont pas été en mesure de répondre à cette question de manière précise, et ont pour la plupart donné une tendance d'utilisation de cette substance. L'analyse des réponses obtenues pour ces entreprises indique une utilisation du MTBE en très faible quantité, environ quelques litres par an.

Compte tenu du faible taux de réponse, l'analyse des résultats de l'enquête de filières concernant le tonnage du MTBE ne permet pas d'estimer un tonnage représentatif du marché français. Toutefois, cette enquête permet d'établir que, bien qu'il ne soit plus fabriqué en France, le MTBE est encore présent sur le marché français.

3.2 Identification des usages et des secteurs d'activité

Au total, 15 secteurs d'activité ont été recensés comme étant potentiellement concernés par le MTBE en France. Le tableau 9 liste ces secteurs d'activités identifiés dans la bibliographie et dans l'enquête réalisée auprès des industriels.

⁸ Une entreprise peut avoir plusieurs activités.

Tableau 9 : Comparaison des secteurs d'activités recensés dans la bibliographie et lors de l'enquête de filières

Les secteurs d'activité ont été recensés à partir des codes NAF (Nomenclature des activités françaises) de l'Insee.

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre total d'entreprises s'étant déclarées concernées par le MTBE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	« Autre »
19.20Z : Raffinage du pétrole	x							
20.14Z : Fabrication d'autres produits chimiques de base	x	x	8		6		1	2 : R&D
20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	x							
20.17Z : Fabrication de caoutchoucs synthétiques	x							
20.30Z : Fabrication de peintures, vernis, encres et mastics	x							
20.52Z : Fabrication de colles	x							
20.59Z : Fabrication d'autres produits chimiques	x							
22.11Z : Fabrication et rechapage de pneumatique	x							
32.30Z : Fabrication d'articles de sport	x							
46.12B : Autres intermédiaires du commerce en combustibles, métaux, minéraux et produits chimiques	x							
46.75Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques	x	x	1		1			
20.42Z : Fabrications de parfums et de produits pour la toilette		x	1					1 : Contrôle Qualité
20.51Z : Fabrication de produits explosifs		x	1		1			
20.53Z : Fabrication d'huiles essentielles		x	1		1			
72.19Z : Recherche-développement en autres sciences physiques et naturelles		x	1					1 : R&D

3.2.1 Usages identifiés dans la bibliographie

Les différents usages du MTBE identifiés dans la bibliographie sont synthétisés dans les paragraphes ci-dessous.

3.2.1.1 Industrie pétrolière

L'étude de la bibliographie montre qu'en France, jusqu'en 2005 le MTBE était utilisé principalement comme additif oxygéné de l'essence. En effet, les composés comme le MTBE, riches en oxygène et peu onéreux, étaient utilisés pour augmenter l'indice d'octane en remplacement du plomb ou du benzène (Chauvel* *et al.*, 1986). Ils permettaient également une combustion plus propre en réduisant les émissions d'oxydes de carbone (Ballerini*, 2006; 2005). En 2005, en Europe, le MTBE était toujours le composé oxygéné le plus produit, avec une capacité de production de 2799 kt (EFOA*, 2010). Néanmoins, comme indiqué précédemment, le MTBE est aujourd'hui remplacé par l'ETBE.

L'Union européenne a adopté la directive 2003/30/CE incitant, par des réductions d'impôts, à l'utilisation de biocarburant. Cette directive inclut l'usage de bioéthanol pour la synthèse d'ETBE (2009). Ce composé a presque les mêmes propriétés physico-chimiques que le MTBE. Les usines françaises se sont adaptées pour synthétiser de l'ETBE et plus une seule ne produit de MTBE (Chauvel* *et al.*, 1986; EFOA*, 2010).

Aux USA comme au Canada, le MTBE disparaît progressivement de la composition de l'essence. D'autres pays comme le Japon et le Danemark ont interdit l'utilisation des composés oxygénés dans l'essence. Cependant les autres pays de l'Union Européenne, la Chine, la Russie et les pays du Moyen-Orient continuent d'autoriser le MTBE. Sa production n'est pas interdite en France (Ballerini*, 2006).

De nombreux documents font référence à cette utilisation du MTBE. Cependant les fabricants/distributeurs ne donnent pas avec précision la quantité de MTBE/ETBE qu'ils ajoutent dans l'essence. En France la teneur moyenne dans l'essence était de 1,5 % volumique en 1997 (aucune donnée plus récente n'a été obtenue) (EFOA*, 2003).

En Europe elle était comprise entre 2 et 4 % volumique en 2005 (EFOA*, 2005)..

Par ailleurs selon le Risk Assessment Report (RAR), la concentration volumique de MTBE dans les essences était comprise entre 2 et 5 % dans les années 1970. Ensuite elle a augmenté avec la croissance de la production de MTBE, pour atteindre une teneur comprise entre 11 et 15 % volumique en 1997. Aucune donnée plus récente n'est communiquée, cependant le tableau ci-dessous indique en 2010 une teneur comprise entre 0 et 15 % volumique dans les fiches de données de sécurité. Cette concentration est régie par la directive essence qui fixe la teneur limite des autres composés oxygénés à 15 %. La différence à prendre en compte entre les concentrations de 1997 et celles de 2010 réside dans le fait qu'actuellement la concentration de 0 à 15 % reflète une proportion de MTBE et/ou d'ETBE, composé qui est de plus en plus utilisé pour remplacer le MTBE, mais qui produit le même métabolite que le MTBE. Aucune donnée n'a été identifiée dans la littérature sur la concentration exacte de MTBE et/ou d'ETBE.

Les différents distributeurs mentionnent dans les fiches de données de sécurité les concentrations suivantes :

Tableau 10 : Concentrations de MTBE/ETBE dans l'essence selon les fiches de données de sécurité des fabricants

Compagnie	Nom du produit	Date de la FDS	Concentration
Total (2010)	Supercarburant, supercarburant sans plomb (grades 95 et 98)	08/02/2010	<15 % (vol)
Shell (2010)	Gasoline with ether oxygenates	26/07/2010	0-15 % (vol)
BP (British Petroleum) (2010)	BP Essence sans plomb 98	26/11/2010	0-15 % (vol)
Rompetrol (2009)	Supercarburant, supercarburant sans plomb (grades 95 et 98)	14/05/2009	0-15 % (vol)

3.2.1.2 Autres utilisations

Aucune source ne confirme que les utilisations énoncées ci-dessous sont présentes en France.

- Le MTBE peut également être utilisé comme solvant d'extraction et réactif de copolymérisation. En effet, le MTBE peut intervenir comme réactif dans la synthèse de l'isobutène, un composé chimique utilisé dans la production de plusieurs polymères largement répandus pour la fabrication de produits de consommation (BASF*, 2010; Chauvel* *et al.*, 1986; Elvers*, 2008; Harper*, 2006; INRS*, 2002; Meunier*, 1991). Néanmoins, selon le rapport d'évaluation des risques de l'Union Européenne, le MTBE est un réactif de départ et ne serait présent que dans un seul produit final, l'essence (CE* 2002) ;
- L'utilisation du MTBE en tant que solvant dans l'industrie pharmaceutique ou pour des usages médicaux (élimination des calculs biliaires) a également été recensée dans la bibliographie (INERIS*, 2005; INRS*, 2002). Ces usages n'entrent pas dans le champ de la saisine.

L'Annexe 1 présente un récapitulatif des articles et mélanges susceptibles de contenir du MTBE selon l'étude bibliographique.

3.2.2 Usages identifiés via les industriels

Suite à l'enquête de filières, les secteurs d'activité identifiés ci-dessus ont été interrogés selon la méthodologie décrite dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b). Via l'enquête en ligne, 13 entreprises se sont déclarées concernées par le MTBE, qu'elles soient importatrices ou utilisatrices de la substance.

A ce jour, deux entreprises (sur les 13 ayant répondu au questionnaire) ont déclaré mettre en œuvre du MTBE :

- dans l'industrie cosmétique, mais l'industriel n'a pas fourni d'information complémentaire ;

- en tant que solvant d'extraction, qui n'est actuellement plus utilisé dans l'entreprise. Le MTBE a été utilisé dans le cadre d'un projet ponctuel de l'entreprise en 2006 et 2007. Le MTBE était chargé sous vide en réacteur avec aspiration des vapeurs à la source. Le principe était de récupérer, par extraction au MTBE, le produit recherché par les clients. Ce produit entrait par la suite dans un processus de fabrication d'un autre produit chez le client. Les quantités de MTBE utilisées en 2006 et 2007 étaient respectivement de 2 tonnes et de 13 tonnes. L'industriel n'a pas fourni d'informations complémentaires.

3.3 Contact auprès des fédérations

Par ailleurs des fédérations professionnelles ont également été contactées. La liste complète est disponible en Annexe 2.

L'Union Française des Industries Pétrolières (UFIP) confirme que le MTBE peut entrer à ce jour, dans la composition des essences mais pas dans celle des solvants hydrocarbonés.

4 Résultats de l'extraction de bases de données

L'identification des produits de consommation a été complétée par l'extraction de bases de données.

4.1 Extraction de la base nationale des produits et compositions (BNPC)

La base nationale des produits et compositions a été consultée en août 2010. Elle liste les mélanges pour lesquels une déclaration a été faite auprès des Centres Anti-Poison entre 2000 et 2010 : sur cette période aucune préparation contenant du MTBE n'a été recensée.

4.2 Extraction de la base de données Sepia

La base de données Sepia de l'INRS concerne les mélanges mis sur le marché français. Elle est alimentée par les déclarations obligatoires des mélanges classés très toxiques, toxiques, corrosifs ou biocides, par les informations fournies suite à une demande de l'INRS, et dans une moindre mesure, par des renseignements transmis spontanément par les industriels.

L'extraction de la base de données SEPIA a été réalisée en août 2010 ; elle intègre les données disponibles entre le 01/01/2000 et le 28/02/2010.

Tableau 11 : Synthèse des produits contenant du MTBE à destination de la population générale et/ou professionnelle (août 2010)

Intervalles de concentration	n	<1 %	[1-5 %]]5-20 %]]20-50 %]]50 %-100 %]	non précisé
Carburant	3	-	-	3	-	-	-

5 Synthèse des mélanges et articles identifiés

Les articles et mélanges recensés ainsi que leurs sources ont été regroupés dans le Tableau 12.

Dans le cas du MTBE, trois usages ont été identifiés.

Tableau 12: Synthèse des usages répertoriés

Catégorie de mélanges ou d'articles	Présence dans la BNPC	Présence dans Sepia	Informations extraites de l'enquête de filière	Information issue de la bibliographie
Carburant		X	X (fédérations)	X
Solvant d'extraction			X	
Réactif de copolymérisation				X

Discussion sur les articles et mélanges à considérer pour l'ERS

D'après les informations disponibles, il semble que le MTBE ne soit pas susceptible d'entrer dans la composition de mélanges et d'articles à destination du grand public à l'exception du carburant. La seule utilisation recensée lors de l'enquête de filières a été arrêtée en 2007 et concernait l'utilisation du MTBE comme solvant d'extraction. L'exposition de la population générale à des mélanges et/ou articles contenant du MTBE utilisé en tant que réactif de copolymérisation n'a pas été jugée significative, le MTBE étant un réactif de départ et ne se retrouvant pas dans le produit fini.

L'exposition au MTBE par l'intermédiaire d'un produit de consommation serait donc essentiellement due à la présence de MTBE dans le carburant.

L'exposition au MTBE due aux émissions de carburant dans l'air fera l'objet d'une évaluation des risques sanitaires, car le carburant peut être considéré comme un produit destiné au grand public. Dans cette perspective, une recherche bibliographique, détaillée dans la partie contamination environnementale, a été réalisée en vue de compléter les informations sur les niveaux d'exposition au MTBE via le compartiment aérien.

Néanmoins, compte-tenu de la substitution du MTBE par l'ETBE dans l'industrie pétrolière, il convient de considérer une diminution des quantités de MTBE présentes sur le marché français au profit de l'ETBE.

6 Caractérisation de l'exposition liée à l'utilisation de mélanges contenant du MTBE

6.1 Généralités

La caractérisation des expositions liées à l'utilisation de mélanges identifiés et sélectionnés à partir de l'enquête de filières et de l'extraction des bases de données est décrite dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b).

Elle s'appuie notamment sur :

- La description des scénarios correspondants aux usages retenus.
- L'identification des populations cibles, en distinguant d'une part l'exposition **directe**, qui concerne l'exposition de l'utilisateur au moment de l'application du produit, de l'exposition **indirecte** qui concerne l'exposition de l'utilisateur restant dans la pièce après l'application⁹, et d'autre part l'utilisation domestique et/ou professionnelle des produits identifiés.
- L'identification des voies d'exposition pertinentes à considérer, en fonction des propriétés physico-chimiques de la substance et des conditions d'emploi du produit la contenant.
- La disponibilité de données de mesure représentatives de l'exposition liée à l'utilisation de produits de consommation,
- sur l'identification et la sélection d'équations permettant de modéliser les expositions directes et indirectes pour chaque voie d'exposition, en l'absence de données de mesure représentatives.

6.2 Description des scénarios d'exposition, des populations cibles et des voies d'exposition

- Scénarios d'exposition

Un seul scénario d'exposition au MTBE a été retenu par le GT. Il s'agit du scénario « carburant » décrit succinctement dans le Tableau 13.

Pour cet usage, des données de mesures d'exposition correspondantes sont disponibles, elles **ont été privilégiées aux données de modélisation pour caractériser les expositions**. Ces mesures sont également renseignées dans le Tableau 13.

- Populations cibles

La caractérisation des expositions pour le scénarios est réalisée *a minima* pour la population générale (utilisation domestique des mélanges). Lorsque cela est jugé pertinent, l'exposition liée à l'utilisation des mélanges dans un cadre professionnel est également évaluée. Cela concerne uniquement les scénarios pour lesquels les mélanges peuvent être utilisés :

- de façon régulière dans le cadre d'une activité professionnelle ;
- pour un usage comparable à une utilisation domestique par la population générale (e.g. dans un logement).

⁹ L'exposition secondaire des personnes se trouvant dans la pièce au moment de l'utilisation des préparations/articles est évaluée lorsque l'exercice est jugé pertinent.

Le GT a jugé pertinent d'évaluer l'exposition au MTBE pour la population générale et professionnelle.

Les données mesurées dans la base Colchic reflètent quant à elles les conditions réelles d'exposition des professionnels.

- Voies d'exposition

Compte tenu du scénario retenu, la voie d'exposition pouvant être envisagée pour évaluer l'exposition au MTBE est la voie inhalée.

Le tableau ci-dessous recense l'ensemble des informations relatives au scénario qui sera modélisé :

Tableau 13 : Description du scénario d'exposition retenu : carburant

Scénario	Carburant
Description de l'usage d'après les données de l'enquête de filières et des fiches techniques	Le MTBE entre dans la composition du carburant automobile obtenu par distillation du pétrole brut dans lequel il est naturellement présent.
Population générale	X
Population professionnelle	X
Disponibilité des données (modélisation et/ou Colchic)	Professionnels et population générale : données mesurées (base Colchic)
Voies d'exposition envisagées	Inhalation

6.3 Disponibilité de données de mesure d'exposition

Des mesures de MTBE lors de la distribution de carburant par les professionnels sont disponibles dans la base Colchic de l'INRS. Ces données sont issues des résultats d'évaluation d'exposition professionnelle obtenus par les laboratoires interrégionaux de chimie des Caisses d'assurance retraite et de la santé au travail et des laboratoires spécialisés de l'INRS. Ces résultats ont pu être obtenus dans des conditions d'exposition particulières et ne peuvent prétendre être dans tous les cas représentatifs d'un secteur professionnel donné. La base Colchic est décrite plus en détail dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b).

Une extraction de la base de données Colchic de l'INRS concernant l'exposition professionnelle au MTBE pour des travailleurs lors d'opération de distribution ou de chargement de citerne (camion wagon) a été réalisée entre 2000 et 2010. Elle présente les résultats de mesures atmosphériques réalisées en ambiance et en individuel.

- Les prélèvements d'ambiance correspondent à des prélèvements à poste fixe ; ils permettent de caractériser la pollution ambiante à laquelle, toute personne présente, est exposée.
- Les prélèvements individuels correspondent à des prélèvements dans la zone dans laquelle respire l'individu.

Les mesures ont été effectuées par prélèvement de l'air des lieux de travail et piégeage des vapeurs de MTBE sur charbon actif par prélèvement actif (débit variables de 0,05 à 0,2 L.min⁻¹) ou passif (badge). Les échantillons ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à une ionisation de flamme (GC-FID). Les prélèvements ont été réalisés sur des périodes caractéristiques de prélèvement à long terme, entre 120 et 480 minutes. La majorité des mesures a été effectuée en 2009.

Le tableau et l'histogramme ci-dessous recensent les résultats et données statistiques sur les mesurages à long terme.

Tableau 14 : résultats de l'extraction de la base Colchic : mesures de MTBE (ambiance et individuel) lors de la distribution de carburant (mg.m⁻³)

	Prélèvement d'ambiance	Prélèvements individuels
Effectifs	6	37
Minimum	0,2	0,3
Moyenne arithmétique	0,95	4
Moyenne géométrique	0,48	1,7
Médiane	0,25	1,5
Percentile 90	3,2	11
Maximum	3,4	34

La caractérisation des expositions des professionnels tient compte des données de concentrations issues des prélèvements individuels, davantage représentatives de leur exposition globale au cours d'une journée de travail. La concentration d'exposition sur 8h des professionnels est représentée sous forme d'histogramme ci-dessous.

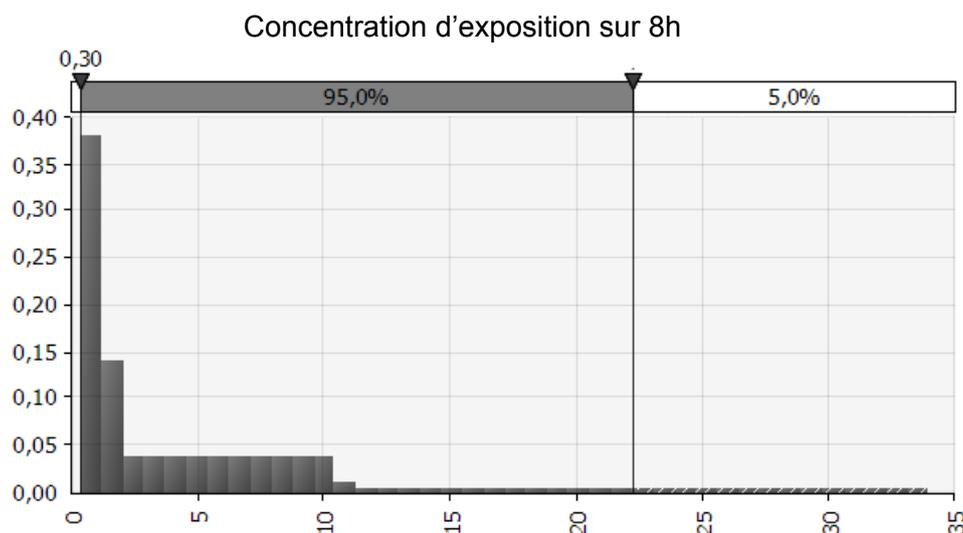


Figure 1 : concentration d'exposition au MTBE sur 8h lors de la distribution de carburant (mg.m⁻³)

Ces données sont retenues pour la caractérisation des expositions des professionnels au MTBE pour le scénario « carburant ». L'évaluation des expositions de la population générale dans les stations services (ravitaillement en essence) repose quant à elle sur les données de concentrations ambiantes. Pour être représentatives d'une exposition sur la journée, les

concentrations mesurées dans la base Colchic sont moyennées sur le temps passé dans la station service. Il est considéré que cette durée d'exposition varie de 5 à 15 minutes, et que la **fréquence d'exposition varie de 1 à 3 fois par semaine** (CE, 2002, CE, 2003). La concentration d'exposition sur 24h de la population générale est représentée sous forme d'histogramme ci-dessous.

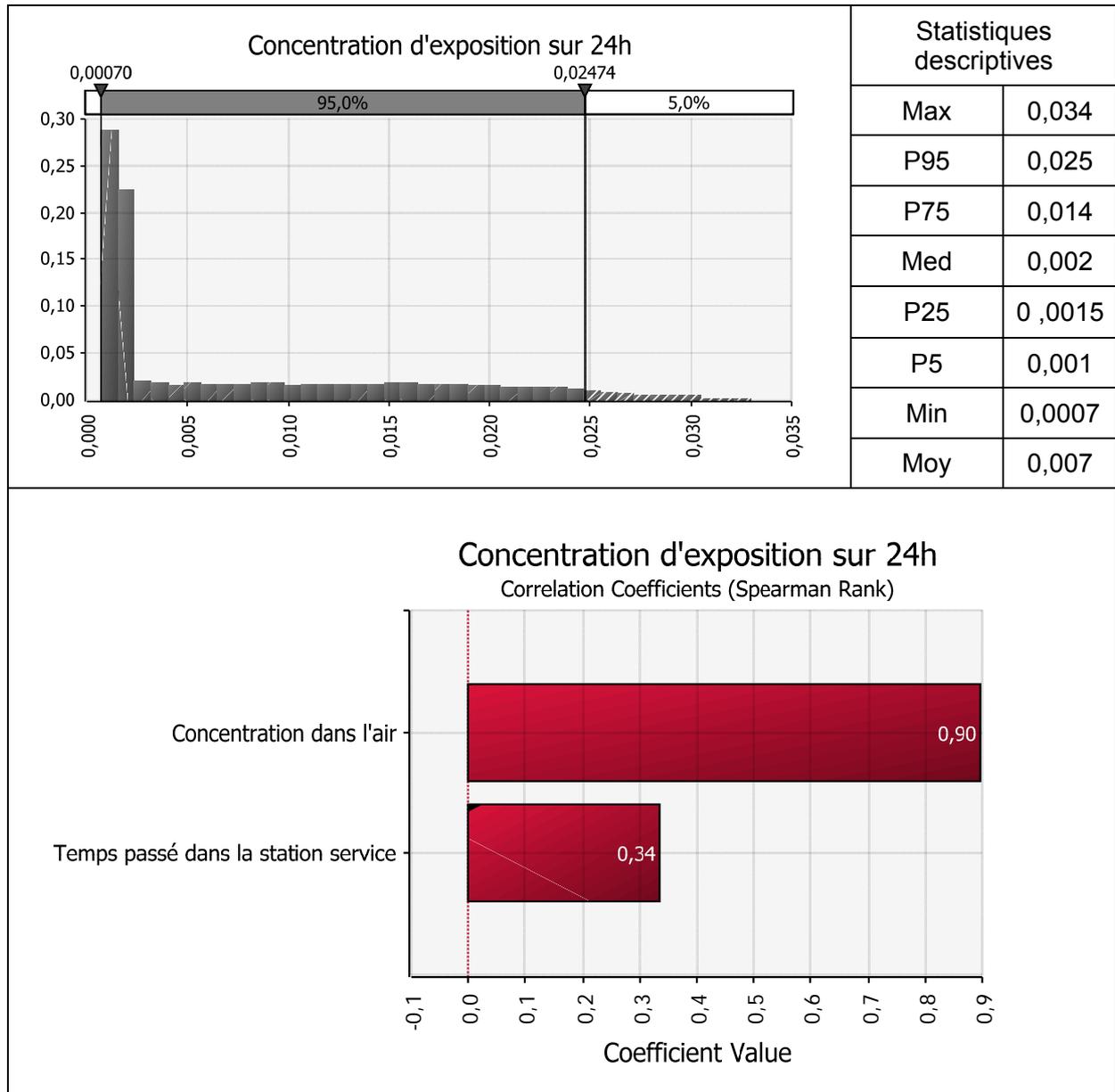


Figure 2 : Concentration d'exposition au MTBE sur 24h lors de la fréquentation de stations services (mg.m⁻³) et analyse de sensibilité

Ces données sont retenues pour la caractérisation des expositions de la population générale au MTBE lors de la distribution de carburant et/ou de la fréquentation des stations services. Le GT souligne néanmoins le faible nombre de mesures réalisées pour caractériser ces expositions (N = 6).

A titre de comparaison, une extraction des données d'exposition à l'ETBE sur la même période (utilisé par les industriels comme substitut du MTBE) a également été réalisée. Trente sept résultats en relation avec l'exposition à des carburants lors d'opération de

maintenance ou de distribution ont été recensés. Le même protocole analytique a été appliqué pour l'ETBE.



Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 15 : résultats de l'extraction de la base Colchic : mesures de ETBE (ambiance et individuel) lors de la distribution de carburant (mg.m^{-3})

	Prélèvement d'ambiance	Prélèvements individuels
Effectifs	11	26
Minimum	0,1	0,1
Moyenne arithmétique	6,3	6,2
Médiane	2,9	2,4
Percentile 90	24	16
Maximum	41	65

Au regard des données présentées ci-dessus, les concentrations d'exposition à l'ETBE réalisées en ambiance apparaissent sensiblement supérieures à celles du MTBE. Les données de mesures issues des prélèvements individuels sont quant à elles comparables.

6.4 Modélisation des expositions

Le MTBE n'est pas concerné.

7 Identification de données d'exposition relatives aux environnements domestiques et/ou extérieurs

La méthodologie employée pour la recherche bibliographique est explicitée dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b).

Les données disponibles dans la littérature sur la contamination du compartiment aérien par le MTBE concernent la population générale et la population professionnelle. Il s'agit notamment de concentrations atmosphériques dans l'air intérieur et/ou extérieur des logements, dans l'air extérieur en milieu urbain ou rural ainsi qu'au sein de stations service et dans l'habitacle des véhicules stationnant à proximité. Le MTBE est un composé volatil (pression de vapeur saturante d'environ 30 kPa) peu adsorbé sur les poussières, ce qu'a confirmé la recherche bibliographique qui n'a pas mis en évidence de données sur les concentrations de MTBE dans les poussières.

Dix publications scientifiques sur le MTBE ont été recensées et synthétisées. Elles concernent des mesures atmosphériques réalisées en air intérieur et/ou air extérieur de logements, ou dans des stations service.

Sur ces dix articles, cinq ont été sélectionnés pour leur pertinence et selon les critères de choix établis au sein du groupe de travail : pays concernés par l'étude, date de réalisation et populations concernées. Les résultats de mesures de concentrations sont également pris en compte ainsi que les méthodes de prélèvement et d'analyse. En l'absence de données françaises, les 4 articles sélectionnés concernent 2 études européennes (Belgique et Finlande) et 2 études réalisées aux Etats-Unis.

7.1 Données sur l'air intérieur des logements et l'air extérieur

Pour l'air intérieur et l'air extérieur, quatre études pertinentes ont été prises identifiées dans la littérature :

- Dans la première étude, les auteurs ont mené une étude en 3 volets dans 50 domiciles, quatre écoles, trois crèches, ainsi que dans des transports et lieux de loisirs et de sport, situés à la fois dans des « points chauds »¹⁰ des milieux urbains et des milieux ruraux. (Brits *et al*, 2005; De Brouwere *et al*, 2007; Spruyt *et al*, 2006)
L'étude s'est déroulée entre 2005 et 2006 en Belgique avec pour objectif de déterminer l'exposition des enfants à des contaminants (tels que des COV, certains pesticides et biocides, des particules, des terpènes, certains gaz, des retardateurs de flamme et des contaminants physiques et biologiques) pouvant se trouver dans l'air intérieur et extérieur. Cette étude a permis de mesurer la concentration en MTBE dans l'air intérieur et extérieur dans les différents lieux. Les prélèvements ont été réalisés par échantillonnage passif et les échantillons analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La période d'échantillonnage était de sept jours dans chaque lieu investigué.

¹⁰ « Points chauds » : 15 000 véhicules par jour ; Milieux urbains : < 500 véhicules par jour ; Milieux ruraux : < 50 véhicules par jour.

Cette étude a tout d'abord mis en évidence les différences de concentrations entre les domiciles, les écoles, les crèches etc. Pour chacun des trois milieux cités ci-dessus (urbain, rural, point chaud), elle a également mis en évidence l'impact du trafic sur la concentration en MTBE.

- Hellen *et al.*, (2002) ont mené une étude visant à mesurer les concentrations de benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrène, propylbenzène, éthyltoluène, triméthylbenzène et de MTBE dans l'air urbain d'Helsinki. Elle s'est déroulée en 2000 et les mesures ont été effectuées sur quatre sites extérieurs différents, plus ou moins influencés par le trafic automobile, situés à Helsinki et dans sa banlieue. Le MTBE a été mesuré par échantillonnage passif. Celui-ci a été réalisé sur une période de deux semaines sur les quatre sites. Tous les échantillons ont été analysés par désorption thermique puis par GC-MS.
- Dodson *et al.*, (2008) présentent une étude menée à Boston dans 55 résidences de non fumeurs. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la présence de sous-sols, paliers et garages attenants à des logements sur la concentration de plusieurs COV, dont le MTBE dans l'air intérieur des résidences. La concentration de MTBE a été mesurée sur deux saisons (été 2004 et hiver 2005). Le MTBE a été échantillonné sur un tube à désorption thermique sur une période de 48h. L'échantillon a ensuite été désorbé et analysé par GC-MS. L'étude présente des résultats de concentration en MTBE dans l'air intérieur et extérieur et détermine également la contribution des garages, sous-sols et paliers sur la concentration intérieure en MTBE.
- Hun *et al.*, (2010) ont mené une étude sur 114 résidences réparties sur trois villes américaines : 38 à Los Angeles (Californie), 21 à Elizabeth (New Jersey) et 55 à Houston (Texas). Elle s'est déroulée entre 1999 et 2001 et avait pour objectif d'examiner l'influence de la présence d'un garage attenant sur la concentration en MTBE et BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) dans l'air intérieur. Les résidences ont été échantillonnées pendant deux périodes de 48h à trois mois d'intervalle.
Les substances ont été mesurées à l'aide d'un analyseur en continu (Organic Vapor Monitors 3500). Cette étude a permis de déterminer des concentrations intérieures et extérieures en MTBE et conclut que les logements avec garages attenants présentent des concentrations en MTBE plus élevées comparativement aux logements sans voiture ou dont le garage indépendant.

7.1.1 Concentrations mesurées dans l'air intérieur des logements

Les tableaux ci-dessous regroupent les concentrations de MTBE recueillies dans les 3 publications scientifiques identifiées ci-dessus.

Tableau 16 : Concentrations de MTBE relevées dans l'air intérieur ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Etude		N	Min ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Moyenne ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Max ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Méthode d'analyse	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Brits et al, 2005 ; Spruyt et al., 2006 ; De Brouwer et al., 2007	En milieu urbain (chambre et salon)	échantillons: 52	0,157	1,53	33	Prélèvement actif sur 7 jours, désorption chimique et analyse par GC-MS	NR
	Points chauds (Chambre + séjour)	échantillons : 24	0,39	0,75	2,93		

	+porte d'entrée intérieure)						
	En milieu rural (Chambre + séjour +porte d'entrée intérieure)	échantillons : 24	0,123	1,52	16		
	Tous sites confondus	échantillons : 100	0,123	1,34	33		
Dodson et al, 2008	Salon	échantillons: 83	NR	7,6	NR	Prélèvement sur une période de 48h, désorption thermique et analyse par GC-MS	0,12 (en été)
	Garage	échantillons: 16		131			0,04 (en hiver)
	Sous-sol	échantillons : 52		8,8			
	Palier	échantillons: 10		3,2			
Hun et al, 2010	Los Angeles	sites : 38	NR	7,81 Médiane : 6,52	NR	Prélèvement sur 2 périodes de 48h à trois mois d'intervalle avec un OVM (Organic Vapor Monitors)	MDL ¹¹ : 0,59 % > MDL : 97
	Houston	sites : 55		15,5 Médiane : 6,88			MDL : 0,39 % > MDL : 100
	Elizabeth	sites : 21		4,84 Médiane : 3,50			MDL : 0,87 %> MDL : 79

NR : Non Renseigné

7.1.2 Concentrations mesurées dans l'air extérieur

Tableau 17 : Concentrations de MTBE relevées dans l'air extérieur ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Etude		N	Min ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Moyenne ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Max ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Méthode d'analyse	LD ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
-------	--	---	------------------------------	----------------------------------	------------------------------	-------------------	-----------------------------

¹¹ La MDL (Limite de détection de la méthode) est la concentration minimale d'une substance qui, dans une matrice donnée et selon une méthode d'analyse spécifique, puisse être mesurée avec une confiance de 99% comme étant supérieure à 0.

Hellen et al, 2002	Site 1 (Töölö, centre-ville d'Helsinki) :	NR	1,7	2,8	6,3	Prélèvement actif sur des périodes de deux semaines, désorption thermique et analyse par GC-MS	0,043
	Site 2 (Kallio, complexe sportif dans le centre d'Helsinki):		0,9	1,5	4,3		
	Site 3 (Tikkurila, banlieue d'Helsinki):		1,4	2,4	5,1		
	Site 4 (Zone industrielle d'Helsinki) :		0,57	1,1	2,7		
	Tous sites confondus		0,57	1,95	6,3		
Brits et al, 2005 ; Spruyt et al., 2006 ; De Brouwere et al., 2007	Milieu urbain	échantillons : 49	0,195	0,4	1,27	Prélèvement actif sur 7 jours, désorption chimique et analyse par GC-MS	NR
	Points chauds	échantillons : 23	0,252	0,6	1,26		
	Milieu rural	échantillons : 12	0,077	0,3	0,63		
Dodson et al, 2008	Extérieur des logements	échantillons : 80	NR	1,2	NR	Prélèvement sur une période de 48h, désorption thermique et analyse par GC-MS	0,12 (en été) 0,04 (en hiver)
Hun et al, 2010	Extérieur des logements : Los Angeles	sites : 38	NR	9,19 Médiane : 7,12	NR	Prélèvement sur 2 périodes de 48h à trois mois d'intervalle avec un OVM (Organic Vapor Monitors)	MDL : 0,59 %>MDL : 98
	Extérieur des logements : Houston	sites : 55		10,4 Médiane : 5,28			MDL : 0,39 %>MDL : 96
	Extérieur des logements : Elizabeth	sites : 21		4,49 Médiane : 3,91			MDL : 0,87 %>MDL : 89

NR : Non Renseigné

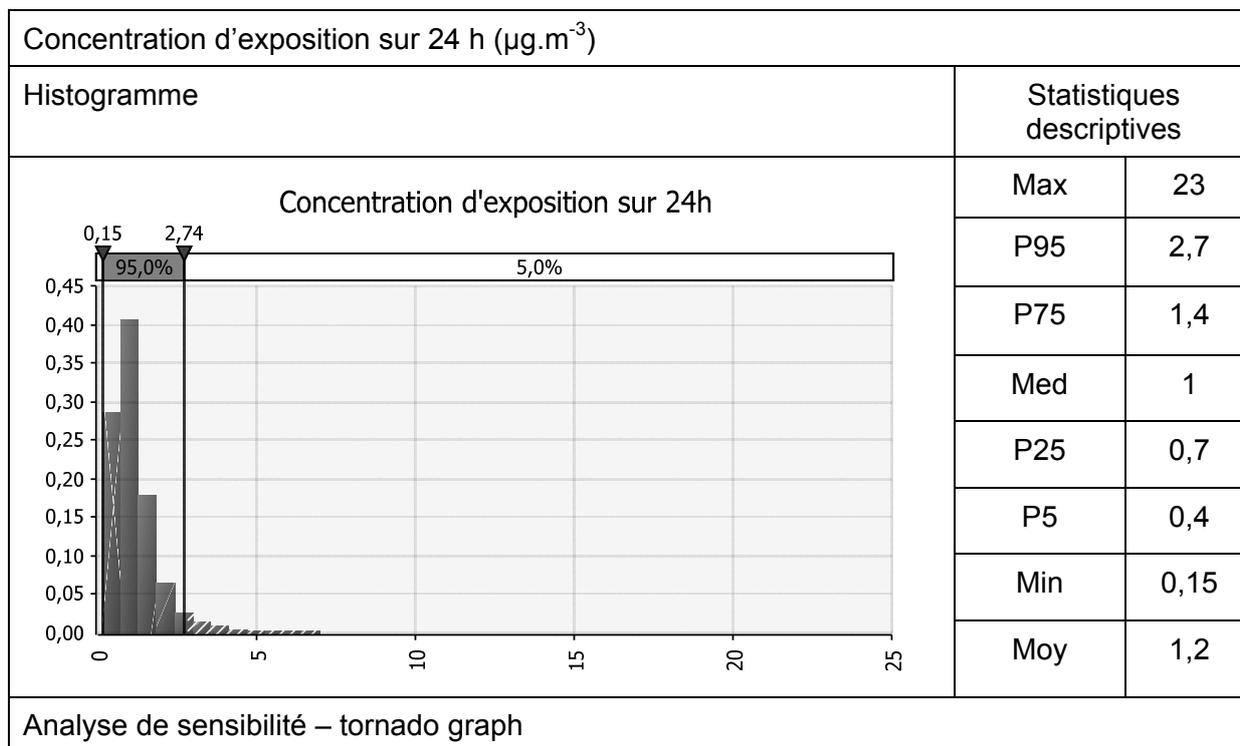
7.1.1 Discussion sur le choix des données d'exposition à retenir

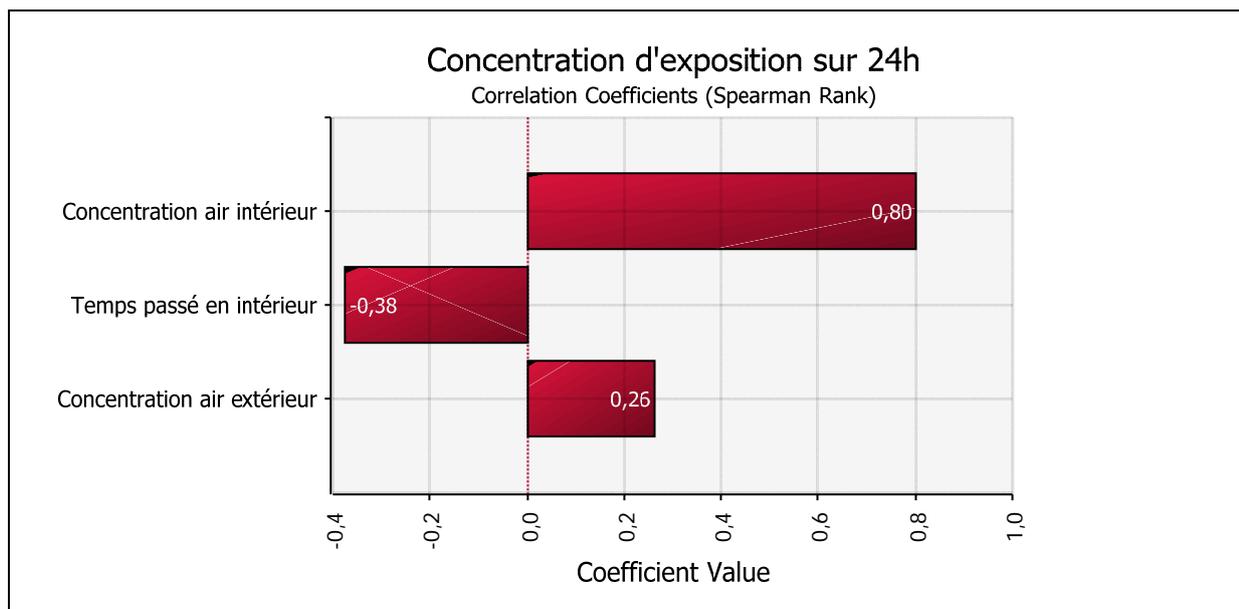
Dans le cas du MTBE, les études américaines ont été écartées puisque que le marché de l'automobile aux USA et en Europe n'est pas comparable, aussi bien en terme de type de moteur (essence et diesel) que de consommation moteur. En Europe, la substitution du MTBE est encouragée par la directive 2003/30/CE favorisant l'utilisation de biocarburant. Celle-ci est à l'origine de la disparition progressive du MTBE en France et dans d'autres pays européens.

Les études retenues pour l'estimation des concentrations dans l'air intérieur et extérieur sont respectivement les études européennes belges et finlandaises. Pour l'air extérieur, l'étude finlandaise a été préférée à l'étude belge car les valeurs sont majorantes et les mesures extérieures de l'étude belge ont été réalisées au niveau des portes des logements (à 1m de distance) ce qui n'est pas représentatif de l'exposition à un polluant dont la source principale est liée au trafic.

7.1.1 Distribution de la concentration d'exposition *via* l'air intérieur des logements et l'air extérieur

La distribution de concentrations d'exposition sur 24 h *via* l'air intérieur et extérieur est présentée sous forme d'histogramme ci dessous. Elle tient compte du temps passé dans les environnements intérieurs. Il est considéré que ce paramètre varie de 8 h (soit une fraction de temps passé à l'intérieur égale à 33 %) à 24 h. Ce paramètre est détaillé dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b).





Cette distribution correspond au bruit de fond d'exposition au MTBE *via* l'air intérieur et l'air extérieur. Ce bruit de fond intègre les contributions des différentes sources de MTBE dans ces deux environnements et est représentatif d'une exposition chronique lissée sur l'année.

En l'absence d'information sur la contamination en MTBE dans chaque microenvironnement, les concentrations mesurées dans les logements sont assimilées à tous les environnements intérieurs. Les résultats de l'analyse de sensibilité montrent que, compte tenu de la variabilité de chaque paramètre, celui qui influe le plus sur la concentration d'exposition est la concentration en MTBE dans l'air intérieur.

7.2 Données dans les poussières sédimentées

Une recherche bibliographique a été réalisée selon les critères définis dans le rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014b). A ce jour, la littérature n'a pas permis d'identifier d'articles, revues ou documents faisant état de campagnes de mesures du MTBE dans les poussières domestiques.

7.3 Données de concentrations en MTBE relevées lors du ravitaillement en stations service

7.3.1 Revue bibliographique

La revue bibliographique a permis d'identifier une étude américaine de (Vayghani *et al*, 1999) qui a pour objectif de déterminer la concentration de MTBE dans l'air à l'intérieur d'habitacle de véhicules durant le ravitaillement en station ainsi que sur l'aire de service afin d'estimer la concentration en MTBE dans l'air ambiant.

(Vayghani *et al*, 1999) ont réalisé des prélèvements d'air au sein de stations services situées sur des autoroutes dans le New Jersey et en Pennsylvanie, entre mars 1996 et juillet 1997.

Des échantillons ont été prélevés à l'intérieur de l'habitacle des automobiles au niveau des zones respiratoires, pendant le ravitaillement à l'aide d'une pompe active sur une durée de trois minutes. Une fois le ravitaillement terminé, les voitures ont été avancées de 70 mètres et une deuxième série de mesures a été effectuée d'une part à l'aide d'un analyseur portable en chromatographie en phase gazeuse (mesure en ligne toutes les 20 secondes) et d'autre part à l'aide d'une pompe active pendant 3 minutes.

Afin de mesurer la concentration ambiante, des échantillons ont également été collectés sur l'aire de service à environ 1 mètre du sol, toutes les heures pendant trois minutes à l'aide d'une pompe active.

Tous les échantillons ont été analysés par GC-MS après une désorption thermique.

Tableau 18 : Concentration en MTBE ($\mu\text{g.m}^{-3}$) lors de ravitaillement en carburant

	Moyenne	médiane	min	max	n
A proximité de la pompe $\mu\text{g.m}^{-3}$	104,69	83,03	<18,05	613,7	36
Dans l'habitacle de véhicule $\mu\text{g.m}^{-3}$	1083	361	<22,74	4693	46

L'étude montre des concentrations contrastées pour les mesures effectuées au sein des habitacles des voitures. Par ailleurs, la concentration en MTBE à l'intérieur des voitures est plus élevée lorsque les fenêtres sont ouvertes lors du ravitaillement que lorsqu'elles sont fermées. Ainsi les auteurs avancent que la première source de contamination de l'air intérieur de la voiture provient directement de l'air extérieur et non de l'automobile en elle-même. D'autres facteurs peuvent également expliquer les différences de concentrations obtenues à l'intérieur des voitures, tels que : le nombre de voitures présentes pendant le ravitaillement, la vitesse et la direction du vent, l'âge de la voiture etc.

Par ailleurs, d'après le Tableau 18, les concentrations en MTBE sont plus faibles sur les aires de service que dans les habitacles. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les échantillons prélevés sur les aires de service se trouvent à une distance éloignée des zones d'émission.

8 Discussions et conclusions

La démarche mise en œuvre par le GT pour caractériser les expositions au MTBE s'est articulée en 3 étapes :

- Identification des produits de consommation contenant du MTBE mis sur le marché en France et sélection des usages à considérer pour l'ERS ;
- Evaluation des niveaux d'exposition liés à ces usages ;
- Appréciation des niveaux d'exposition environnementaux dans différents médias, permettant d'évaluer le bruit de fond d'exposition environnemental.

→ **Identification des mélanges et articles contenant du MTBE en France, sélection des usages à considérer pour l'ERS**

Les informations concernant la mise sur le marché en France de produits de consommation contenant du MTBE ont été recherchées lors d'une étude de filières :

- Les informations issues de la recherche bibliographique ont mis en évidence qu'en France, le MTBE est principalement utilisé en tant qu'additif oxygéné de l'essence automobile. Elles montrent également des utilisations secondaires, en tant que solvant d'extraction, de réactif de copolymérisation ainsi que des utilisations médicales et pharmaceutiques.
- L'enquête réalisée auprès des industriels a permis d'identifier deux entreprises utilisatrices du MTBE, l'une pour une utilisation en tant que solvant d'extraction, l'autre dans le domaine de l'industrie cosmétique, sans autre précision.
- L'extraction des bases de données BNPC, Sépia et Colchic ont permis de compléter ces informations et de confirmer l'utilisation majoritaire du MTBE dans le carburant automobile.

Au regard des informations disponibles, c'est donc l'usage « carburant automobile » qui a été retenu pour l'ERS du MTBE.

→ **Evaluation des niveaux d'exposition liés à ces usages**

Le scénario d'exposition correspondant à l'usage « carburant automobile » a été développé par le GT. Il s'appuie sur des données de mesures réalisées par les CARSAT et l'INRS, disponibles dans la base de données Colchic.

Pour la population générale, les données issues de prélèvements d'ambiance ont été utilisées puis moyennées dans le but de prendre en compte le temps de présence du consommateur et d'aboutir à une concentration d'exposition représentative d'une exposition sur 24h. Les concentrations d'exposition ainsi calculées varient de 0,7 à 34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les moyenne et médiane sont respectivement de 7 et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Néanmoins, ces résultats s'appuient sur un faible nombre de mesures (N = 6).

Pour la population professionnelle, la caractérisation des expositions tient compte des données de concentrations issues de prélèvements individuels représentatives d'une exposition globale au cours d'une journée de travail. Les concentrations d'exposition ainsi calculées varient de 0,3 à 34 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les moyenne et médiane sont respectivement de 4 et 1,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pour rappel, ces résultats ont pu être obtenus dans des conditions d'exposition particulières et ne peuvent prétendre être dans tous les cas représentatifs d'un secteur professionnel donné.

Pour rappel, si jusqu'au début des années 2000, le MTBE semble avoir été le composé oxygéné le plus produit en Europe, sa production s'est vue réduite au profit de l'ETBE suite à la parution de la Directive européenne 2003/30/CE. Celle-ci incitant les industriels à utiliser des biocarburants, notamment le bioéthanol pour la production d'ETBE.

Des données de mesures de l'ETBE ont également été extraites de la base de données Colchic à titre de comparaison avec les données de mesures du MTBE. Le nombre de mesures reste faible, respectivement 11 et 26 pour les prélèvements d'ambiance et les prélèvements individuels. Il ressort que les concentrations en ETBE issues de prélèvements individuels sont proches de celles observées pour le MTBE, et sont sensiblement plus élevées pour les mesures réalisées en ambiance.

→ **Exposition environnementale au MTBE**

L'exposition environnementale au MTBE a été investiguée pour les médias air intérieur et extérieur. En revanche, aucune donnée de contamination dans les poussières n'est rapportée dans la littérature.

En l'absence de données françaises la recherche bibliographique a permis d'identifier 4 études pertinentes sur la contamination de l'air extérieur et intérieur par le MTBE. Compte tenu des différences liées au marché de l'automobile entre l'Europe et les USA, les études européennes ont été préférées aux études américaines.

Les études belge et finlandaise ont été retenues pour l'estimation des concentrations dans l'air intérieur. En l'absence de données de contamination pour chaque microenvironnement, les concentrations mesurées dans les logements ont été assimilées à tous les environnements intérieurs.

Pour l'air extérieur, seule l'étude finlandaise a été retenue, en effet, dans l'étude belge les mesures dans l'air extérieur réalisées à proximité des portes d'entrée ont été jugées non représentatives de l'exposition à un polluant dont la source principale est liée au trafic automobile.

Le niveau d'exposition environnementale au MTBE tient compte du temps passé dans les environnements intérieurs et extérieurs il varie de 0,15 à 23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, les moyennes et médianes sont respectivement de 1,2 et 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les résultats de l'analyse de sensibilité montrent que, compte tenu de la variabilité de chaque paramètre, celui qui influe le plus sur la concentration d'exposition est la concentration en MTBE dans l'air intérieur.

Compte-tenu de la substitution du MTBE par l'ETBE dans l'industrie pétrolière, il convient de considérer une diminution des quantités de MTBE présentes sur le marché français au profit de l'ETBE.

Date de validation du rapport d'expertise collective par le groupe de travail :

27/03/2012

Date de validation du rapport d'expertise collective par le comité d'experts spécialisé :

27/04/2012

9 Références bibliographiques

Anses (2014a) Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances perturbatrices endocriniennes et/ou reprotoxiques dans les produits de consommation. Rapport d'expertise collective, Maisons-Alfort.

Anses (2014b) Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances perturbatrices endocriniennes et/ou reprotoxiques dans les produits de consommation. Rapport d'expertise collective, Maisons-Alfort.

Ballerini* D, Alazard-Toux* N (2006a) Biocarburants: état des lieux, perspectives et enjeux de développement.

BASF*. Badische Anilin und Soda Fabrik [page web]. En ligne : <http://cen.firstlightera.com/EN/Microsites/1/BASF/PolyisobutylenesforBuildingConstructionandSolar> Date de consultation. 15-9-2010a.

Brits, E. The influence of Contaminants in Ambient Air on the Indoor Air Quality- Part 1: Exposure of children - Report of Work Package 1 : Outline of the study. 2005. 1-1-2011.

Chauvel* A, Lefebvre* G, Castex* L (1986) 'Procédés de pétrochimie: caractéristiques techniques et économiques.'

Commission Européenne (CE) (2002) European Union Risk Assessment Report Tert Methyl Butyl Ether (MTBE)., Finlande)

Commission Européenne (CE) (2003) European Union. Risk Assessment Report - Toluene.

De Brouwere, K. The influence of contaminants in ambient air on the indoor air quality - Part 1 : exposure of children - Report of work package 3 : interpretation and policy recommendations. 2007. 1-1-2011.

DHI Water & Environment (DHI) (2007) Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. No. ENV.D.4/ETU/2005/0028r (DHI, Horsholm)

Directive 2006/15/CE du 7 février 2006 établissant une deuxième liste de Valeurs Limites indicatives d'Exposition Professionnelle (VLEP) en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives 91/322/CEE et 2000/39/CE.

Directive 2009/30/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 avril 2009 concernant les spécifications relatives à l'essence, au carburant diesel et aux gazoles ainsi que l'introduction d'un mécanisme permettant de surveiller et de réduire les émissions de gaz à effet de serre, modifiant la directive 1999/32/CE du Conseil en ce qui concerne les spécifications relatives aux carburants utilisés par les bateaux de navigation intérieure et abrogeant la directive 93/12/CEE.

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 (JOCE n° L 196 du 16 août 1967).

Dodson, Robin E. "Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations." (2008).

ECHA (2011) European Chemicals Agency. Information on registered substances [base de données en ligne]. En ligne : <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances> [date de consultation : 18/07/2011] . 2011.

EFOA* (2003) Annexe 5 du MTBE Ressource Guide Version 2.

EFOA* (2005a) MTBE Ressource Guide Version n°3.

EFOA*. European Fuel Oxygenates Association [page web]. En ligne : <http://www.foa.org/index.html> Date de consultation. 16-9-2010.

Elvers* B (2008) Handbook of fuels : energy sources for transportation. (Wiley-VCH

FDS* (2009a) Fiche de Données de Sécurité. Rompetrol, Supercarburant, Supercarburant sans plomb (grades 95 et 98).

FDS* (2010e) Fiche de Données de Sécurité. BP Essence sans plomb 98.

FDS* (2010f) Fiche de Données de Sécurité. Total, Supercarburant, supercarburant sans plomb (grades 95 et 98).

FDS* (2010g) Material Safety Data Sheet. Shell, Gasoline with Ether Oxygenates.

Harper* C (2006b) Handbook of plastics technologies.

Hellen, Heidi. "Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers." (2002).

Hun, Diana E. (2010) "Automobile proximity and indoor residential concentrations of BTEX and MTBE

INERIS* (2005b) Institut National de l'environnement industriel et des risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Ether de Méthyle et de Butyle Tertiaire. En ligne: <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1223>.

INRS*. Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Fiche toxicologique de l'oxyde de tert-butyle et de méthyle (MTBE) (FT242) [base de données en ligne]. En ligne: [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F86976A9EE00148DC1256CE8005AAA27/\\$FILE/ft242.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F86976A9EE00148DC1256CE8005AAA27/$FILE/ft242.pdf) (date de consultation: 12/2010) . 2002a.

INRS*. Institut National de Recherche et de Sécurité. Fiche toxicologique de l'oxyde de tert-butyle et de méthyle (MTBE) (FT242) [base de données en ligne]. En ligne: [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F86976A9EE00148DC1256CE8005AAA27/\\$FILE/ft242.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F86976A9EE00148DC1256CE8005AAA27/$FILE/ft242.pdf) (date de consultation: 12/2010) . 2002b.

INSERM (2009) 'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : substances reprotoxiques et perturbateurs endocriniens.'

KOMPASS*. Annuaire mondial des sociétés [page web]. En ligne : <http://www.KOMPASS.com> Date de consultation . 2010h.

Meunier* P, Chaumette* P (1991) Revue de l'Institut Français du Pétrole. Production d'isobutène de haute pureté par décomposition du MTBE. Volume 46, n°3.

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) no 1907/2006 (JO L 353 du 31.12.2008).

Règlement REACH (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) no 793/93 du Conseil et le règlement (CE) no 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission (JOUE L396 du 30 décembre 2006).

Règlement (UE) n°10/2011, il n'est pas autorisé dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Spruyt, M. The influence of contaminants in ambient air on the indoor air quality - Part 1 : Exposure of children - Report of work Package 2 : Fieldwork and measurements. 2006. 1-1-2011.

Vayghani, S. A. "The MTBE air concentrations in the cabin of automobiles while fueling." (1999).

Weissermel* K, Arpe* H-J (2003) 'Industrial Organic Chemistry.

ANNEXES

Annexe 1 : Récapitulatif des usages et des articles et mélanges susceptibles de contenir du MTBE

La catégorie d'article et/ou de mélange, citée ci-dessous, est établie selon des nomenclatures existantes. Elle peut couvrir une liste de produits plus large que ceux concernés par le MTBE.

Utilisation du MTBE	Catégorie d'article ou de préparation susceptible de contenir du Méthyl tert-butyl éther
Additif pour l'essence (concentration <4 % volumique)	Carburant
Réactif dans la synthèse d'additifs pour l'essence	

Annexe 2 : Liste des fédérations contactées pour l'enquête sur les perturbateurs endocriniens

AIMCC : Association des industries de produits de construction
ALUTEC : Association lunetière technologique
APST-BTP-RP Santé au travail
Association syndicale professionnelle minéraux industriels
ATILH : Association technique de l'industrie les liants hydrauliques
Centre technique du cuir
Chambre syndicale des fabricants de sacs en papier
CICF : Confédération des industries céramiques et France
Cimbéton
COMIDENT : Comité de coordination des activités dentaires
COPACEL : Confédération française de fabricants de papiers, cartons
CTICM : Centre technique industriel de la construction
CTIF : Centre technique des industries de la fonderie
CTP : Centre technique du papier
CTTN-IREN : Centre technique de la teinture et du nettoyage – Institut de recherche sur l'entretien et le nettoyage
Elipso : Les entreprises de l'emballage plastique et souple
FCBA : l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement.
Fédération de l'horlogerie
Fédération de la plasturgie
Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre
Fédération française des industries du jouet et de la puériculture
Fédération française du bâtiment
Fédération française du cartonnage
FFC : Fédération française de la chaussure
FIGG : Fédération de l'imprimerie et de la communication graphique
FIEEC : Fédération des industries électriques, électroniques et communication
FIEV : Fédération des industries des équipements pour véhicules
FIF : Fédération des industries ferroviaires
FIPEC : Fédération des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs
GESIM : Groupement des entreprises sidérurgiques et métallurgiques
GIFAS : Groupement des industries françaises aéronautiques et spatiales
GIFO : Groupement des industriels et fabricants de l'optique
IFTH : Institut français du textile et de l'habillement
Institut du verre
ONDEF : Organisation professionnelle des fabricants d'emballage en carton ondulé de France
PlasticsEurope
PROCELPAC - Association club MCAS « Matériaux pour contact alimentaire et santé » :
Filière papier- carton
SCMF : Syndicat de la construction métallique de France
SFIC : Syndicat français de l'industrie cimentière
SFP : Société française des parfumeurs
SFTAS : Syndicat français des textiles artificiels et synthétiques
SNFBM : Syndicat national des fabricants de boîtes, emballages et bouchages métalliques
SNFORES : Syndicat national des formulateurs de résines synthétiques
SNITEM : Syndicat national de l'industrie des technologies médicales
Syndicat national du caoutchouc et des polymères
UCAPLAST : Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie
UFIP : Union française des industries pétrolières

UIB : Union des industries du bois
UIC : Union des industries chimiques
UIMM : Union des industries et métiers de la métallurgie
UIPP : Union des industries des panneaux de process
UIT : Union des industries textiles
UNFEA : Union nationale des fabricants d'étiquettes adhésives
UNIFA : Union nationale des industries françaises de l'ameublement
UNIPAS : Union des industries papetières pour les affaires sociales



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr