



Evaluation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les pneus par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Client

Chemsuisse, les bureaux cantonaux pour les produits chimiques
www.chemsuisse.ch

Soutien

Office fédéral de l'environnement OFEV
Division protection de l'air et produits chimiques
3003 Berne

Auteur

Philippe Favreau, Laboratoire du service de toxicologie de l'environnement bâti, Genève

Groupe de projet

Marcel Kohler, Service de toxicologie de l'environnement bâti
Philippe Favreau, Laboratoire du Service de toxicologie de l'environnement bâti
François Zosso, Service du pharmacien cantonal de Genève
René Menghetti, Service du pharmacien cantonal de Genève
Damien Jeannerat, Groupe RMN, Département de chimie organique, Université de Genève
Urs von Arx, Office fédéral de l'environnement
Joseph Tresp, Office fédéral de l'environnement
Harold Bouchex-Bellomie, Office fédéral de l'environnement

Remerciements

L'équipe du projet tient à remercier les représentants des produits impliqués pour leur participation et la mise en œuvre du contrôle du marché, ainsi que les collaborateurs du STEB, Jean-Luc Bailly, Sébastien Schweizer et Natacha Duran pour leur participation au déroulement des opérations.

1. RESUME

Selon l'annexe 2.9 (art.3), chiffres 2d et 2e de l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim ; RS 814.81), est interdite la mise sur le marché de pneumatiques et de chapes de rechapage contenant des huiles de dilution qui dépassent les valeurs limites de 1 ppm pour le benzo[a]pyrène et/ou 10 ppm des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivants:

- benzo[a]pyrène (no CAS 50-32-8)
- benzo[e]pyrène (no CAS 192-97-2)
- benzo[a]anthracène (no CAS 56-55-3)
- chrysène (no CAS 218-01-9)
- benzo[b]fluoranthène (no CAS 205-99-2)
- benzo[j]fluoranthène (no CAS 205-82-3)
- benzo[k]fluoranthène (no CAS 207-08-9)
- dibenzo[a,h]anthracène (no CAS 53-70-3);

Ces restrictions correspondent à celles fixées, au sein de l'Union Européenne, dans le règlement REACH (CE) N°1907/2006, Annexe XVII, entrée 50. Ce même règlement stipule par ailleurs les conditions d'application et de contrôle des valeurs limites. Ainsi, ces limites sont considérées comme respectées si la valeur limite de 0,35% de protons Bay (H_{Bay}), mesurée et calculée selon la norme ISO 21461 (gomme vulcanisée-détermination de l'aromaticité de l'huile dans les composés de gommages vulcanisés) n'est pas dépassée dans les composés de caoutchouc vulcanisé.

Dans le cadre d'un contrôle du commerce réalisé dans le canton de Genève, 9 pneumatiques ont été prélevés et préparés afin d'en extraire les huiles de dilution dans le laboratoire du service de toxicologie de l'environnement bâti, puis analysé par le service RMN de l'Université de Genève pour vérifier si ces échantillons respectent les dispositions en vigueur.

Pour chaque pneumatique, un sous-échantillonnage a consisté à prélever la bande de roulement, le côté extérieur et le côté intérieur, impliquant la préparation de 27 échantillons au total. La préparation d'échantillon a consisté à broyer le polymère, extraire l'huile de dilution au

soxhlet, purifier l'extrait obtenu sur phase de silice avant de procéder à l'analyse RMN 1H . Enfin, parallèlement à la méthode RMN, certains extraits ont pu être analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur spectromètre de masse (GC-MS) afin de déterminer directement les teneurs en HAP.

Les résultats ont permis de mettre en évidence 1 pneumatique non conforme (bande de roulement avec H_{Bay} de 2,13%), 5 pneumatiques dans la zone d'incertitude (H_{Bay} 0,5-0,2%) ainsi que 3 pneumatiques clairement négatifs (H_{Bay} <0,2%). Il apparaît donc que le nombre de non-conformité est relativement faible (~10%). Il faut cependant souligner le nombre restreint de pneus investigués (n=9). Par ailleurs, la norme utilisée pour l'analyse des HAP dans les pneumatiques (ISO 21461) conduit à un nombre significatif de résultats équivoques (55%), directement en lien avec la faible précision de la méthodologie employée.

L'analyse complémentaire des huiles extraites du pneumatique non conforme a confirmé de hautes teneurs en benzo[a]pyrène (206 à 1780 ppm) ainsi que des valeurs élevées pour la somme des 8 HAP cancérigènes (943-7148 ppm). En raison de la nature spécifique des mélanges d'hydrocarbures, les analyses GC-MS ont démontré des limites de quantification extrêmement haute (100 ppm) ne permettant pas une évaluation pertinente des échantillons au regard des valeurs réglementées (1-10 ppm).

Enfin, divers freins ont été mis en évidence, tels que (i) une préparation d'échantillon exigeante techniquement, (ii) une préparation relativement longue et (iii) une instrumentation RMN rarement disponible en laboratoire. Dans le cadre de cette campagne, une collaboration avec le service RMN de l'Université des Sciences de Genève a été mise en place.

Zusammenfassung

Gemäss Anhang 2.9 Ziffer 2 Absatz 1 Buchstaben d und e Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV; SR 814.81) ist das Inverkehrbringen von Reifen und Laufflächen für die Runderneuerung verboten, wenn sie Weichmacheröle enthalten, welche die Grenzwerte von 1 ppm Benzo[a]pyren und/oder 10 ppm der folgenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) überschreiten:

- Benzo[a]pyren (CAS-Nr. 50-32-8)
- Benzo[e]pyren (CAS-Nr. 192-97-2)
- Benzo[a]anthracen (CAS-Nr. 56-55-3)
- Chrysen (CAS-Nr. 218-01-9)
- Benzo[b]fluoranthren (CAS-Nr. 205-99-2)
- Benzo[j]fluoranthren (CAS-Nr. 205-82-3)
- Benzo[k]fluoranthren (CAS-Nr. 207-08-9)
- Dibenzo[a,h]anthracen (CAS-Nr. 53-70-3).

Dieselben Beschränkungen gelten in der Europäischen Union aufgrund der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Anhang XVII, Eintrag 50. Darin sind auch die Bedingungen für die Anwendung und die Kontrolle der Grenzwerte geregelt. Die Grenzwerte gelten als eingehalten, wenn die vulkanisierte Gummimasse den Grenzwert von 0,35% Bay-Protonen (H_{Bay}) – gemessen und berechnet gemäss der ISO-Norm 21461 (Vulkanisierter Gummi – Bestimmung der Aromatizität von Öl in vulkanisierter Gummimasse) – nicht überschreitet. Die ChemRRV verweist auf diese Rahmenbedingungen in Ziffer 2 Absatz 1^{bis}.

In einer Marktkontrolle im Kanton Genf wurden 9 Reifen erhoben. Die Extraktion der Weichmacheröle erfolgte in den Laboratorien des STEB (Service de toxicologie de l'environnement bâti), die Analysen mittels NMR-Spektroskopie wurden an der Universität Genf vorgenommen.

Bei jedem Reifen wurden Proben auf der Lauffläche sowie auf der Aussen- und Innenseite entnommen, sodass insgesamt 27 Proben vorlagen. Die Probenvorbereitung umfasste die Zerkleinerung des Polymers, die Soxhlet-Extraktion des Weichmacheröls und die Reinigung des Extrakts an Kieselgel. Danach erfolgte die ¹H-NMR-Analyse. Zusätzlich wurde bei einigen Extrakten der PAK-Gehalt durch

Gaschromatographie in Verbindung mit einem massenspektrometrischen Detektor (GC-MS) direkt bestimmt.

Bei den NMR-Analysen erwies sich ein Reifen als nicht konform (Lauffläche mit H_{Bay} 2,13%); bei fünf Reifen lagen die Ergebnisse im Unsicherheitsbereich (H_{Bay} 0,5–0,2%) und bei drei Reifen waren sie eindeutig negativ (H_{Bay} <0,2%).

Die Anzahl (n = 1) nicht konformer Reifen ist klein; allerdings ist auf den geringen Probenumfang (n=9) hinzuweisen, sodass dennoch eine relativ hohe Beanstandungsquote von 10 % resultiert. Zudem führt das auf der ISO-Norm 21461 beruhende Verfahren zu einer erheblichen Anzahl nicht eindeutiger Ergebnisse (55%), was mit der geringen Genauigkeit der angewandten Methode zusammenhängt.

Die zusätzlichen GC-MS-Analysen der aus dem nicht konformen Reifen extrahierten Öle bestätigte den hohen Gehalt an Benzo[a]pyren (206–1780 ppm) sowie erhöhte Werte für die Summe der 8 PAK (943–7148 ppm). Entsprechende Aussagen können für jene Reifen, deren Ergebnisse im Unsicherheitsbereich von H_{Bay} zwischen 0,5–0,2% liegen, nicht gemacht werden, da die Bestimmungsgrenzen der PAK bei den GC-MS-Analysen über dem Grenzwert von 1 ppm für Benzo[a]pyren bzw. dem Summengrenzwert der 8 PAK von 10 ppm lagen.

Zusammenfassend zeigten sich in dieser Kampagne verschiedene Hindernisse: (i) eine technisch anspruchsvolle und (ii) zeitlich aufwendige Probenvorbereitung sowie (iii) ein in Labors nur selten vorhandenes NMR-Spektrometer. Im Rahmen dieser Kampagne wurde eine Zusammenarbeit mit der NMR-Abteilung der Universität Genf aufgenommen.

Riassunto

Conformemente all'allegato 2.9 (art. 3) numeri 2d e 2e dell'ordinanza sulla riduzione dei rischi inerenti ai prodotti chimici (ORRPChim; RS 814.81) è vietata l'immissione sul mercato di pneumatici e battistrada per la rigenerazione contenenti oli diluenti che superano i valori limite di 1 ppm per il benzo[a]pirene e/o di 10 ppm per i seguenti idrocarburi policiclici aromatici (IPA; ingl. PAH):

– benzo[a]pirene (n. CAS 50-32-8)
– benzo[e]pirene (n. CAS 192-97-2)
– benzo[a]antracene (n. CAS 56-55-3)
– crisene (n. CAS 218-01-9)
– benzo[b]fluorantene (n. CAS 205-99-2)
– benzo[j]fluorantene (n. CAS 205-82-3)
– benzo[k]fluorantene (n. CAS 207-08-9)
– dibenzo[a,h]antracene (n. CAS 53-70-3).

Queste restrizioni corrispondono a quelle introdotte nell'Unione europea con il regolamento REACH (CE) n. 1907/2006, allegato XVII, punto 50. Esso fissa anche le condizioni per l'applicazione e il controllo dei valori limite. Tali limiti, ad esempio, sono considerati rispettati se i composti di gomma vulcanizzata non superano il limite dello 0,35% di H_{Bay} come misurato e calcolato con il metodo ISO 21461 (gomma vulcanizzata – determinazione dell'aromaticità degli oli nei composti di gomma vulcanizzata).

Nell'ambito di un controllo di mercato effettuato nel Cantone di Ginevra sono stati prelevati nove pneumatici e portati al laboratorio del Service de toxicologie de l'environnement bâti (STEB) di Ginevra. Qui si è proceduto all'estrazione degli oli diluenti in essi contenuti per farli analizzare dal servizio di Risonanza Magnetica Nucleare (RMN) dell'Università di Ginevra al fine di verificare la conformità dei campioni prelevati alle disposizioni in vigore.

Per ogni pneumatico è stato effettuato un sotto-campionamento attraverso un prelievo dal battistrada, dal lato esterno e da quello interno dello pneumatico, per un totale di 27 campioni. I campioni sono stati preparati per l'analisi RMN 1H rompendo il polimero, estraendo l'olio diluente tramite un estrattore Soxhlet e purificando il soluto estratto su fase di silice. Al contempo, alcuni soluti hanno potuto essere analizzati tramite gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) per determinare direttamente il tenore degli IPA.

Dai risultati è emerso uno pneumatico non conforme (battistrada con il 2,13% di H_{Bay}), cinque pneumatici che si collocano nella zona di incertezza (0,5-0,2% di H_{Bay}) e tre chiaramente negativi (<0,2% di H_{Bay}). Il numero di pneumatici non conformi sembra dunque relativamente basso (~10%). Va comunque sottolineato che il numero di pneumatici presi in esame è

piuttosto limitato (n=9). La norma applicata per l'analisi degli IPA presenti negli pneumatici (ISO 21461), del resto, ha portato a un numero significativo di risultati ambigui (55%), il quale è da ricollegare direttamente alla poca precisione di questa metodologia.

L'analisi complementare degli oli estratti dallo pneumatico non conforme ha confermato elevati tenori di benzo[a]pirene (da 206 a 1780 ppm) e valori elevati anche per la somma degli otto IPA cancerogeni (943-7148 ppm). Vista la natura specifica delle miscele di idrocarburi, dalle analisi GC-MS sono emersi limiti di quantificazione estremamente elevati (100 ppm) che non permettono una valutazione pertinente dei campioni rispetto ai valori previsti dalle disposizioni in vigore (1-10 ppm).

Infine, sono state segnalate diverse difficoltà: (i) le difficoltà tecniche nella preparazione dei campioni (ii) i tempi di preparazione relativamente lunghi e (iii) la rara disponibilità della strumentazione RMN in laboratorio. Per la realizzazione di questo progetto ci si è avvalsi della collaborazione del servizio RMN della Faculté des Sciences dell'Università di Ginevra.

Summary

According to Annex 2.9 (Art. 3), figures 2d and 2e of the Ordinance on Risk Reduction related to Chemical Products (ORRChim, RS 814.81), it is prohibited to place on the market tyres and treads for retreading containing extender oils exceeding the limits of 1 ppm values for benzo[a]pyrene and/or 10 ppm total of the 8 following polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs):

- Benzo[a]pyrene (CAS 50-32-8)
- Benzo[e]pyrene (CAS No. 192-97-2)
- Benzo[a]anthracene (CAS No. 56-55-3)
- Chrysene (CAS No.218-01-9)
- Benzo[b]fluoranthene (CAS No.205-99-2)
- Benzo[j]fluoranthene (CAS No.205-82-3)
- Benzo[k]fluoranthene (CAS No.207-08-9)
- Dibenz[a,h]anthracene (CAS No. 53-70-3);

These limits correspond to those fixed in the European Union REACH Regulation (EC) No 1907/2006, Annex XVII, entry 50.

The same regulation also stipulates the conditions of application and control limits. Thus, these limits are regarded as kept, if the value of 0,35% of Bay protons (H_{Bay}) measured and calculated by the ISO method 21461 (Rubber vulcanised-Determination of aromaticity of oil in standard compounds gums vulcanized) is not exceeded in the vulcanized rubber compounds.

consisted of grinding the polymer and the dilution oil was then extracted using a soxhlet apparatus. The extract was purified on silica phase before the ^1H NMR analysis took place. Parallel to the NMR analysis, some extracts were also processed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer detector (GC-MS) to directly determine the levels of PAHs.

Results indicated one non-compliant tire (H_{Bay} 2.13%), 5 tires with results within the uncertainty range (H_{Bay} 0.5 to 0.2%) and 3 tires clearly negative ($H_{\text{Bay}} < 0.2\%$). It therefore appears that the non-compliant rate is low (~10%) but with a low sampling number (9 tires). In addition, the standard methodology used for the evaluation of PAHs in tires (ISO 21461) leads to a significant number of equivocal results (~55%), directly linked to the low precision of the method used.

The further GC-MS analysis of some extracted dilution oils confirmed high levels of PAHs in the positive tire within the three compartments studied (943-7148 ppm of the 8 carcinogen PAHs, and 206-1780 ppm benzo[a]pyrene). Finally, the GC- MS analysis exhibited limit of quantification (100 ppm) largely above the regulated values (1-10 ppm), which does not allow a meaningful assessment of PAHs in samples in terms of the regulation.

Finally, various problems were highlighted, such as (i) a technically demanding sample preparation, (ii) a relatively long preparation and (iii) NMR instrumentation is not available in all cantons. As part of this campaign, a collaboration with the NMR service of the Science University of Geneva has been established.

Under control of the trade conducted in the Geneva state, 9 tires were collected and prepared to extract the oils in the STEB laboratory (Service de toxicologie de l'environnement bati, Geneva), and then analyzed by the NMR laboratory of Science University in Geneva.

For each tire, a sub-sampling involved taking the tread, the outer side and the inner side, allowing the preparation of 27 samples in total. The sample preparation

2. TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|---|
| 1. Résumé | 2 |
| 2. Table des matières | 6 |
| 3. Présentation | 6 |
| 4. Règlements juridiques..... | 2 |
| 5. Objectifs et mise en œuvre du contrôle du marché..... | 2 |
| 6. Préparation d'échantillons et analyses | 2 |
| 7. Cantons participant | 2 |
| 8. Résultats..... | 2 |
| 9. Conclusions..... | 2 |
| 10. Bibliographie | 2 |

3. PRESENTATION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)¹ sont des molécules composées de plusieurs cycles aromatiques concaténés (Figure 1), dont les combinaisons multiples génèrent des mélanges très complexes. Afin de permettre une identification standardisée des HAP, l'agence environnementale des Etats-Unis (EPA) a défini 16 HAP comme polluants prioritaires. Parmi cette liste de composés, 6 HAP entrent dans la liste des substances du règlement sur l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH, Annexe XVII)² avec addition du benzo[e]pyrène et benzo[j]fluoranthène, tous considérés comme cancérogènes probables pour l'homme.

Les HAP sont des molécules naturelles et proviennent majoritairement de la combustion incomplète de produits organiques (pétrole, charbon, bois, fioul, etc.). Le raffinage du pétrole constitue également une source significative de HAP, notamment par les sous-produits obtenus lors des étapes de distillations fractionnées. Les HAP peuvent être rencontrés dans les produits alimentaires

(produits grillés ou fumés), dans la fumée de cigarette, des produits de construction (étanchéité bitumineuse, goudrons) et des caoutchoucs, tels que les pneumatiques.

Selon un rapport de l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA, 2008)³, la source majeure d'exposition humaine aux HAP réside dans l'alimentation, l'exposition par voie respiratoire étant seulement jugée significative pour les fumeurs. Toutes les autres sources d'exposition sont généralement considérées comme mineures.

Lors de la fabrication de pneus, des huiles de dilution contenant plus ou moins de HAP peuvent être utilisées, ceci afin d'améliorer les performances du produit.

Avec la réglementation REACH au niveau européen et l'ordonnance ORRChim en Suisse⁴, la mise sur le marché de pneumatiques contenant des huiles de dilution dépassant certaines limites en HAP est interdite depuis le 1^{er} janvier 2010.

Ce projet d'évaluation des HAP dans les pneumatiques s'inscrit donc dans une démarche de contrôle du marché à un niveau régional (canton de Genève) afin

de vérifier le respect de la réglementation en vigueur.

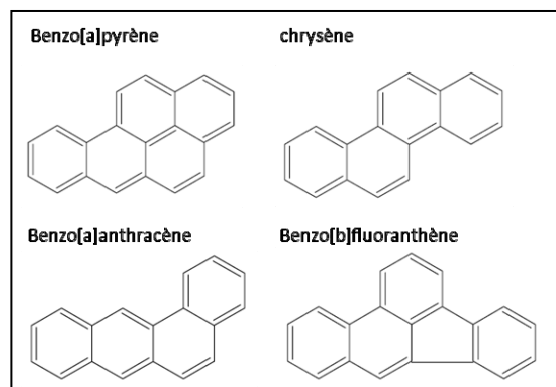


Fig.1: Quelques structures moléculaires de HAP

4. REGLEMENTS JURIDIQUES

Selon l'ordonnance ORRChim 814.81 sur la réduction des risques liés aux produits chimiques⁴, annexe 2.9 (art.3), chiffres 2d et 2e, est interdite la mise sur le marché de pneumatiques et de chapes de rechapage contenant des huiles de dilution qui dépassent les valeurs limites de 1 ppm pour le benzo[a]pyrène et/ou 10 ppm des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivants:

- benzo[a]pyrène (no CAS 50-32-8)
- benzo[e]pyrène (no CAS 192-97-2)
- benzo[a]anthracène (no CAS 56-55-3)
- chrysène (no CAS 218-01-9)
- benzo[b]fluoranthène (no CAS 205-99-2)
- benzo[j]fluoranthène (no CAS 205-82-3)
- benzo[k]fluoranthène (no CAS 207-08-9)

– dibenzo[a,h]anthracène (no CAS 53-70-3);

Ces dispositions reprennent celles fixées par l'Union Européenne, dans le règlement REACH² (CE) N°1907/2006, Annexe XVII, entrée 50. Ce même règlement stipule par ailleurs les conditions d'application et de contrôle des valeurs limites.

La définition précise des articles échantillonnés (pneumatiques) est indiquée dans l'ordonnance ORRChim 814.81, annexe 2.9 (définitions), s'appuyant sur diverses directives européennes. Globalement, les pneumatiques définis correspondent à ceux utilisés dans les véhicules courants.

5. OBJECTIFS ET MISE EN ŒUVRE DU CONTROLE DU MARCHÉ

Afin d'obtenir des échantillons représentatifs provenant de diverses filières d'approvisionnement, plusieurs distributeurs ont été contactés dans le canton de Genève. Au total, 9 pneumatiques ont été collectés par le service du pharmacien cantonal (Genève) et remis au service de toxicologie de l'environnement bâti (Genève) en octobre 2012.

Les pneumatiques ont ensuite été traités en suivant les dispositions du règlement

REACH qui stipule précisément les conditions d'application et de contrôle des valeurs limites, *i.e.* la norme ISO 21461 (gomme vulcanisée-détermination de l'aromaticité de l'huile dans les composés de gommes vulcanisées)⁵.

De façon complémentaire, des analyses GC-MS ont été réalisées sur certains échantillons, ceci dans le but de mieux cerner leur composition et teneur en HAP.

6. PREPARATION D'ECHANTILLONS ET ANALYSES

Dans un premier temps, chaque pneumatique a été sous-échantillonné en

découpant une partie spécifique de l'article. Ainsi, trois échantillons ont été

systématiquement prélevés, correspondant à la bande de roulement, au côté extérieur et au côté intérieur du pneumatique (Figure 2). Au total, ce sont donc 27 échantillons générés qui ont été réduits à l'état de poudre avec un broyeur Retsch 200 afin d'en extraire l'huile de dilution. L'extraction chimique de l'huile a été réalisée par soxhlet sous acétone

pendant 8h. Après évaporation de l'extrait, celui-ci est remis en solution dans le chlorure de méthylène puis passé sur une phase de silice (Bond-Elut Jr-Si) et élué avec de l'hexane. Après évaporation, le résidu est finalement dissous dans le chloroforme deutéré pour analyse ^1H RMN ou directement analysé par GC-MS.

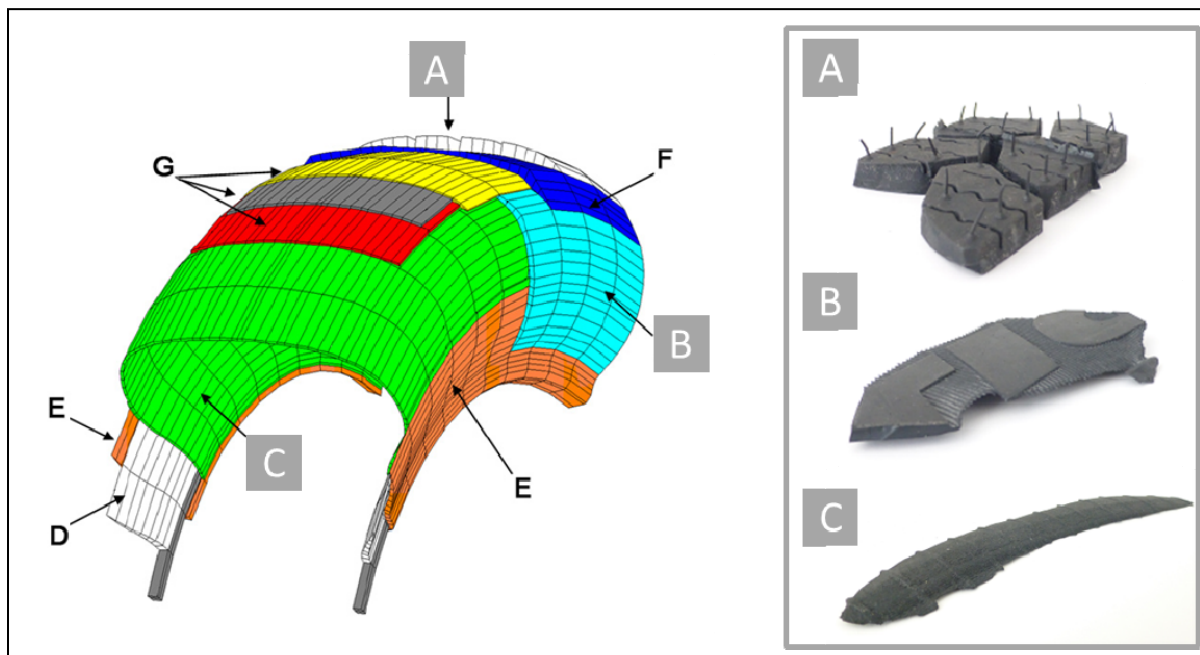


Fig. 2: Sous-échantillonnage réalisé sur les pneumatiques

L'analyse ^1H RMN est réalisée avec un spectromètre Bruker 500 MHz équipé d'une sonde de détection à basse température (pour une plus grande sensibilité) en suivant un protocole modifié pour assurer une intégration optimale des signaux (temps de récupération entre deux enregistrements successifs de 30 secondes). La valeur du pourcentage de protons H_{Bay} est calculée selon la formule précisée par la norme ISO 21461. Brièvement, ce pourcentage reflète la proportion de protons présents dans la région Bay des molécules HAP par rapport à l'ensemble des protons présents dans l'échantillon (aromatiques purs, ramifiés ou linéaires, cf. Figure 3).

L'analyse GC-MS des huiles de dilutions extraites sort du contexte strict de l'application des méthodes d'essai et d'analyse visant à contrôler le respect des valeurs limites au sens du règlement REACH. Cela dit, ces analyses complètent les analyses de référence en permettant une appréciation directe de la teneur en HAP des échantillons.

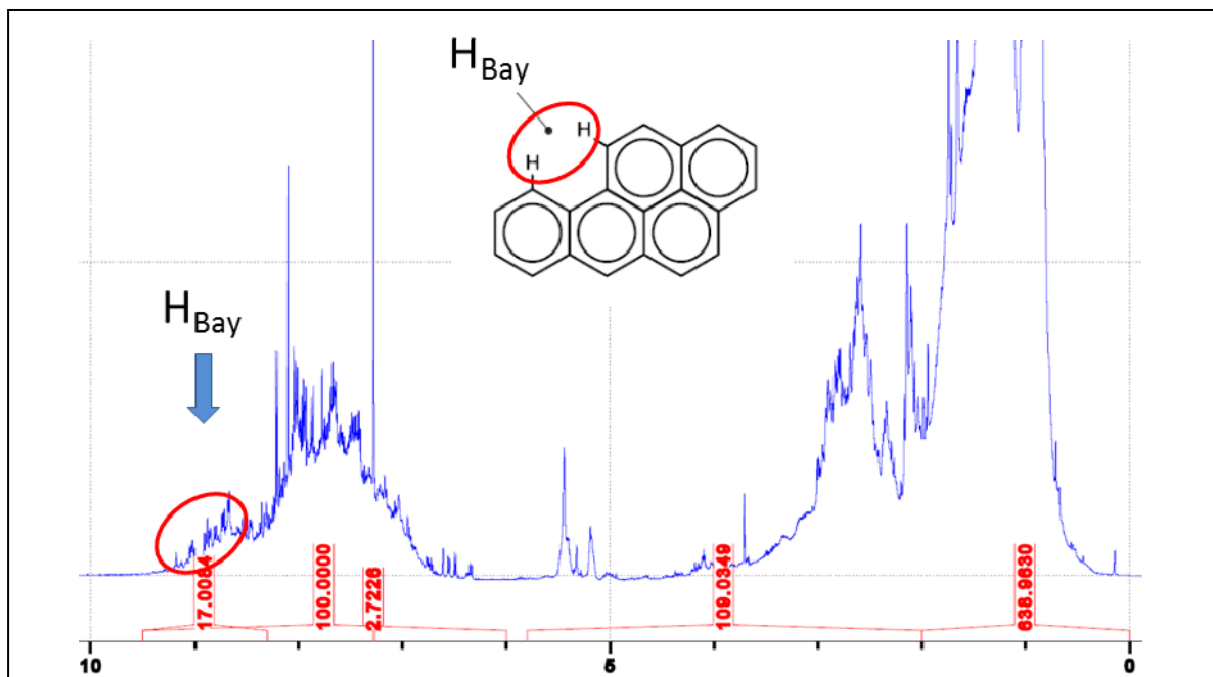


Fig.3: Spectre 1H RMN montrant la région H_{Bay} des HAP

7. CANTONS PARTICIPANT

Cette campagne de contrôle du marché a été réalisée sur l'unique canton de Genève.

8. RESULTATS

Les résultats de cette campagne de contrôle du marché ont été présentés lors de la session de la plate-forme de coordination (KPT) du 05.09.2013 à Berne.

Dépassements

Sur les 9 pneumatiques collectés, 1 a clairement montré un dépassement de la valeur limite en protons H_{Bay} , soit 2.13% pour la bande de roulement, largement au-dessus de la valeur seuil de 0.35% (Table 1). Pour ce même pneumatique, les valeurs notées pour le côté extérieur et intérieur sont respectivement de 0.34 et 0.49%, soit dans la marge d'erreur de la méthodologie. En effet, la précision de la norme ISO 21461 a été documentée par un programme inter laboratoire impliquant 5 entités et conclut à une reproductibilité de 30 et 70% pour des valeurs mesurées H_{Bay} de 0.48 et 0.19% respectivement. Concernant la valeur limite de 0.35%, une précision de 50% a été retenue impliquant

une marge d'erreur de 0.2-0.5% sur la valeur H_{Bay} . En ce qui concerne les 3 échantillons du pneumatique non conforme, les analyses GC-MS ont mis en évidence des teneurs importantes pour le benzo[a]pyrène (206-1780 ppm) et la somme des 8 HAP cancérigènes (943-7148 ppm) dans tous les compartiments du pneu, incluant donc des échantillons compris dans la zone d'incertitude (H_{Bay} de 0.34 et 0.49%).

Sur les 8 pneumatiques restant, 5 ont montré des valeurs se situant dans la zone d'incertitude, soit 0.2-0.5% (Table 1). Pour ces articles, il est donc impossible de se prononcer sur le respect de la réglementation, étant donné la faible précision de la méthodologie employée.

Enfin, l'analyse de 3 pneumatiques a clairement établi le respect de la valeur seuil de 0.35%, avec des mesures toutes inférieures à 0.2%, quel que soit la partie du pneumatique analysée (Table 1).

D'une manière générale, les résultats obtenus sont similaires quel que soit le

type d'échantillon prélevé sur le pneu (Figure 4). Ainsi, l'analyse n'a pas montré une prépondérance particulière de HAP réglementés dans une partie spécifique des pneus.

L'analyse GC-MS d'autres échantillons, que ce soit ceux identifiés dans la zone d'incertitude mais également des pneumatiques négatifs, a montré la présence des HAP pyrène et fluoranthène

à des teneurs dans la gamme 100-500 ppm. Ces 2 HAP n'entrent pas dans le calcul des valeurs limites. Enfin, en raison de la nature spécifique des mélanges d'hydrocarbures, les analyses GC-MS ont démontré des limites de quantification extrêmement haute (100 ppm) ne permettant pas une évaluation pertinente des échantillons au regard des valeurs réglementées (1-10 ppm).

Table1: Résumé des valeurs H_{Bay} des échantillons et teneurs mesurées en HAP (a: bande de roulement; b: coté extérieur; c: coté intérieur)

| Pneumatique | Echantillon | % H bay | benzo[a]pyrène (GC-MS, ppm) | Σ 8 HAP (GC-MS, ppm) | Statut |
|-------------|-------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1 | 1a | 0.17 | | | Incertain |
| | 1b | 0.45 | < 100 | < 800 | |
| | 1c | 0.36 | < 100 | < 800 | |
| 2 | 2a | 0.25 | < 100 | < 800 | Incertain |
| | 2b | 0.28 | | | |
| | 2c | 0.24 | | | |
| 3 | 3a | 0.15 | | | conforme |
| | 3b | 0.01 | < 100 | < 800 | |
| | 3c | 0.1 | | | |
| 4 | 4a | 2.13 | 1780 | 7148 | non-conforme |
| | 4b | 0.34 | 276 | 943 | |
| | 4c | 0.49 | 206 | 975 | |
| 5 | 5a | 0.02 | | | conforme |
| | 5b | 0.12 | < 100 | < 800 | |
| | 5c | 0.07 | | | |
| 6 | 11a | 0.06 | | | conforme |
| | 11b | 0.03 | | | |
| | 11c | 0.09 | < 100 | < 800 | |
| 7 | 12a | 0.16 | | | Incertain |
| | 12b | 0.05 | | | |
| | 12c | 0.27 | | | |
| 8 | 13a | 0.21 | < 100 | < 800 | Incertain |
| | 13b | 0.03 | | | |
| | 13c | 0.02 | | | |
| 9 | 14a | 0.21 | | | Incertain |
| | 14b | 0.03 | | | |
| | 14c | 0.12 | | | |

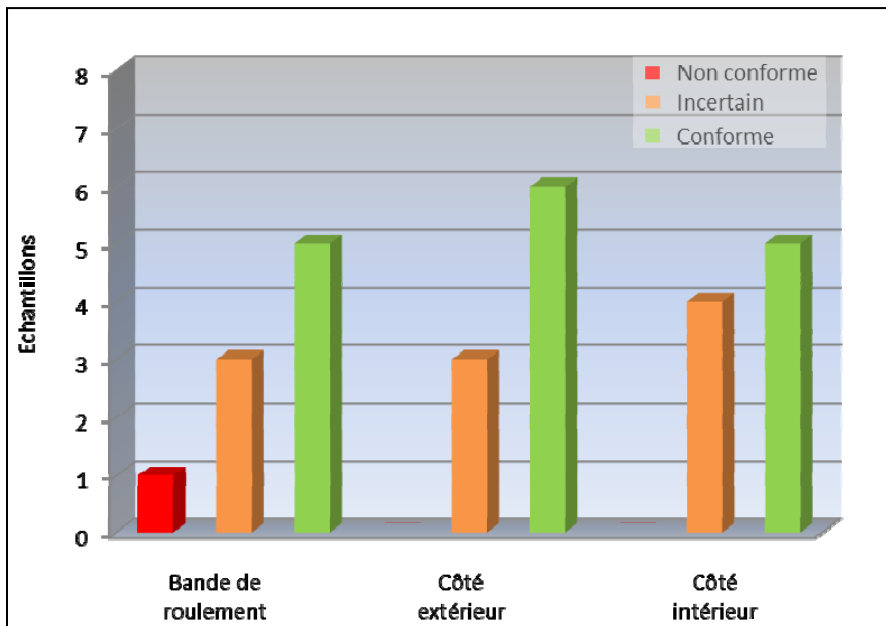


Fig.4: Statut par type d'échantillon (bande de roulement, côté extérieur, côté intérieur)

Mesures prises

Les divers distributeurs ayant fourni des échantillons sont informés des résultats obtenus lors de cette campagne, notamment sur le caractère conforme ou incertain des pneus. Dans le cas des échantillons incertains, il est demandé au distributeur de se renseigner auprès de son fournisseur ou du fabricant des informations qui permettraient des précisions quant à l'utilisation éventuelle d'huile de dilution contenant des HAP. En ce qui concerne le pneu non conforme, celui-ci a été fabriqué avant le 1^{er} janvier 2010 et n'est donc pas soumis à décision. Par ailleurs, il a été établi avec le

distributeur concerné que ce pneu provient d'un stock spécifique qui n'a pas été mis sur le marché.

Exceptions

Dans le cadre de ce contrôle du marché, l'interdiction ne s'applique pas à la mise sur le marché de pneumatiques rechapés dont la chape contient des huiles de dilution respectant les valeurs limites. A notre connaissance, aucun pneumatique collecté n'entrait dans cette catégorie d'article.

9. CONCLUSIONS

Le contrôle du marché de pneumatiques et leur conformité en regard de la réglementation suisse concernant leurs teneurs en HAP a montré environ 10% d'article non conforme dans le canton de Genève. Ce chiffre doit cependant être relativisé à l'échantillonnage faible effectué (n=9 pneumatiques).

Une part importante des pneumatiques investigués (55%) n'ont pu être désignés comme conformes ou non-conformes

étant donné la faible précision de la méthodologie utilisée. A cet égard, une méthode d'analyse plus robuste devrait être développée afin d'améliorer la précision des mesures.

Des analyses complémentaires (GC-MS) ont permis de confirmer de manière directe des teneurs élevées de HAP dans le cas d'un pneumatique non conforme mais s'est révélée insuffisamment sensible

pour atteindre les valeurs de décision (1-10 ppm) pour ce type d'échantillon.

Enfin, divers freins ont été mis en évidence, tels que (i) une préparation d'échantillon exigeante techniquement du fait de la complexité de structure des pneus, (ii) une préparation d'échantillon relativement longue et (iii) une

instrumentation RMN rarement disponible dans les laboratoires. Dans le cadre de cette campagne, une collaboration avec le service RMN de l'Université des Sciences de Genève a été mise en place.

10. BIBLIOGRAPHIE

1. Polycyclic aromatic hydrocarbons, chemistry and carcinogenicity, by R.G.Harvey, Cambridge University Press (1991).
2. Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil, du 18 décembre 2006, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).
3. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. The EFSA Journal (2008) 724, 1-114.
4. Ordonnance sur la réduction des risques liés à l'utilisation de substances, de préparations et d'objets particulièrement dangereux 814.81 (Ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques, ORRChim) du 18 mai 2005 (Etat le 1er septembre 2013) de la Confédération Suisse.
5. Norme ISO 21461, second edition 2009-03-01, Rubber – Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds.