



Environnement Canada
Environment Canada



GUIDE TECHNIQUE SUR LA
**DÉCLARATION DES
SUBSTANCES NOUVELLES**

LIGNE DIRECTRICE N° 120 DE L'OCDE POUR L'ESSAI SUR
LE COMPORTEMENT DE DISSOLUTION –
EXTRACTION DES POLYMÈRES DANS L'EAU

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le ministre de l'Environnement, 2009.

N° de catalogue : En4-115/2009F-PDF

ISBN : 978-1-100-92686-5

On a créé la série de guides techniques sur la déclaration des substances nouvelles dans le but de faciliter l'interprétation des exigences en matière de renseignements propres au *Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles (substances chimiques et polymères)* (le Règlement) de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)* (la Loi).

Le présent document porte sur les questions techniques liées à l'essai exigé, suivant les annexes 10 et 11 du Règlement, sur le comportement de dissolution – extraction des polymères dans l'eau. Ce document présente la Ligne directrice n° 120 de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) comme un substitut à la Ligne directrice n° 105 de l'OCDE pour l'obtention des renseignements précisés à ces annexes et propose des indications sur l'interprétation et les procédures.

1. CONTEXTE

Lorsqu'il fut publié à l'origine en juillet 1994, le *Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles* (RRSN) n'exigeait pas la présentation de données issues d'un essai sur l'extractibilité dans l'eau. Des renseignements sur la solubilité dans l'eau (Ligne directrice n° 105 de l'OCDE) étaient requis mais, souvent, dans le cas des polymères, l'obtention de ces données posait certains problèmes techniques et les résultats obtenus étaient incertains. Comme les polymères se prêtent plutôt aux essais sur l'extractibilité dans l'eau, l'exigence relative aux renseignements sur la solubilité dans l'eau a été remplacée par l'exigence de renseignements sur l'extractibilité dans l'eau lors de la modification du RRSN en 2005. En outre, les exigences concernant l'écotoxicité, la biodégradation et l'hydrolyse fixées aux annexes 10 et 11 dépendent dorénavant de l'extractibilité dans l'eau du polymère en question.

2. DISPONIBILITÉ DANS L'EAU ET EXTRACTIBILITÉ DANS L'EAU

Contrairement aux substances chimiques, qui, isolément, peuvent former des solutions réelles au sens thermodynamique, les polymères, en raison de la distribution de leur masse moléculaire, forment souvent des mélanges hétérogènes. Les molécules de polymère plus petites peuvent se dissoudre complètement, alors que les molécules plus grosses peuvent former des émulsions, des dispersions ou des gels, on encore rester en suspension. Dans une émulsion, une dispersion ou un gel, les polymères même s'ils ne sont pas véritablement dissous demeurent « disponibles » et les humains, les organismes aquatiques et les autres espèces sauvages peuvent par conséquent y être exposés. Aux fins de l'évaluation, l'expression « disponibilité dans l'eau » décrit de manière plus exacte le comportement des polymères en milieu aqueux.

L'essai dans l'eau décrit dans la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE permet d'obtenir des renseignements qui sont utilisés pour évaluer la disponibilité des substances polymériques dans l'eau.

3. LIGNES DIRECTRICES DE L'OCDE

Ligne directrice n° 105 de l'OCDE

La Ligne directrice n° 105 de l'OCDE a été élaborée pour déterminer la solubilité des produits chimiques purs dans l'eau. L'essai préliminaire prévu selon cette méthode est une procédure par étapes consistant à ajouter des volumes croissants d'eau à un échantillon afin de déterminer quel volume permet d'obtenir une dissolution complète du composé chimique. Suivant ce protocole d'essai, on suppose la formation d'une solution saturée lorsque le rapport échantillon/eau est suffisamment élevé : un équilibre thermodynamique s'établit alors entre le soluté non dissous et le soluté dissous. Lorsqu'on ajoute de l'eau à de telles solutions saturées, on s'attend à dissoudre davantage de la substance à l'essai, jusqu'à dissolution complète de l'échantillon.

Cependant, cette stratégie n'est pas applicable dans le cas des polymères; en effet, ceux-ci sont composés de molécules de différentes masses moléculaires, chaque fraction possédant ses propres caractéristiques en matière de solubilité dans l'eau. Par exemple, les molécules de faible masse moléculaire pourraient être entièrement passées en solution, tandis que les composés de masse moléculaire plus élevée approcheraient de leur concentration de saturation, et que d'autres fractions seraient complètement insolubles.

La Ligne directrice n° 105 propose également une méthode par élution sur colonne pour les substances dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 10 mg/L. Cependant, cette méthode ne convient pas pour les polymères car, étant donné la vaste distribution de leur masse moléculaire, une gamme étendue de résultats peut être obtenue quant à la solubilité dans l'eau. Par conséquent, le Programme des substances nouvelles (PSN) ne recommande pas l'utilisation de la Ligne directrice n° 105 de l'OCDE pour répondre aux exigences en matière de renseignements sur l'extractibilité dans l'eau pour les polymères.

Ligne directrice n° 120 de l'OCDE

La Ligne directrice n° 120 de l'OCDE est un essai sur le comportement de dissolution et d'extraction; il s'agit d'une version modifiée de la méthode par agitation en flacon décrite dans la Ligne directrice n° 105 de l'OCDE. Le PSN estime que ce protocole d'essai est plus approprié dans le cas des polymères. La Ligne directrice n° 120 de l'OCDE prend en compte le fait que les polymères sont constitués de composantes de différentes masses moléculaires, et que chacune de ces fractions possède ses propres caractéristiques quant à la solubilité et à la possibilité d'extraction en milieu aqueux. La question de l'extractibilité est fondamentale aux fins de l'évaluation des risques pour l'environnement et la santé humaine car la fraction disponible dans l'eau est susceptible de correspondre aux composantes du polymère qui présentent le plus grand intérêt précisément en raison de leur biodisponibilité.

Comme on le verra à la section 4, la quantité de matières extractibles dépend du rapport échantillon/eau, de la température du solvant, du pH, de la taille des particules ainsi que du temps de séjour dans le mélange. La Ligne directrice comprend des étapes de préparation de l'échantillon et des méthodes qui tiennent compte des paramètres énumérés ci-dessus et décrivent les conditions d'essai acceptables.

La Ligne directrice n° 120 de l'OCDE est une méthode reconnue internationalement et applicable à la plupart des polymères. Par conséquent, le PSN a recommandé l'utilisation de la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE comme substitut à la Ligne directrice n° 105 pour la détermination de l'extractibilité des polymères dans l'eau.

Même s'il est indiqué dans la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE que la méthode n'est pas applicable aux polymères liquides ni à ceux qui semblent liquides à cause de la présence d'impuretés comme des solvants, il est recommandé d'étudier l'extractibilité dans l'eau à l'aide de cette Ligne directrice, et ce, quel que soit l'état physique du polymère. Des conseils sur la préparation de l'échantillon dans de tels cas sont fournis à la section 5 du présent document (indications ne figurant pas dans la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE).

Dans le cas des polymères ne se prêtant pas à une analyse suivant la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE, une demande de dérogation concernant les données sur l'extractibilité dans l'eau doit être soumise (voir la section 7).

4. COMPORTEMENT DES POLYMÈRES DANS L'EAU

Dissolution des polymères

Une solution aqueuse de polymères idéale se décrirait comme un soluté macromoléculaire distribué uniformément dans l'eau. Dans la pratique, cependant, un système aqueux de polymères n'est pas nécessairement représentatif du polymère de départ, car les molécules d'eau pourraient dissoudre de préférence certaines molécules, laissant les autres dans la masse polymérique.

La dissolution des polymères comporte généralement les étapes suivantes :

- a) **Perméation/diffusion des molécules d'eau dans la masse polymérique :**
 - Le processus de dissolution d'un polymère commence par la perméation des molécules d'eau à travers la surface de ce dernier.
- b) **Gonflement de la masse polymérique :**
 - Le gonflement se produit d'abord en surface et, si les molécules d'eau sont capables de pénétrer plus profondément dans la structure, il s'étend vers le centre de la masse polymérique.
- c) **Libération de molécules de la masse polymérique :**
 - Pendant que la masse polymérique gonfle, certaines molécules de faible masse moléculaire peuvent se détacher de l'amas et se diffuser dans la phase aqueuse.
 - Cependant, si le polymère est réticulé, il se peut que le gonflement ne mène qu'à la formation d'un gel.

Facteurs ayant une incidence sur l'extractibilité dans l'eau

Les facteurs suivants peuvent avoir une incidence sur l'extractibilité dans l'eau au cours des essais :

- a) **Propriétés du polymère :**
 - **Structure du polymère :** Quantité, type et répartition des groupements hydrophiles.
 - **Masse moléculaire :** De manière générale, plus la masse moléculaire d'un polymère donné est grande, plus sa solubilité est faible.

b) Conditions d'essai :

- **Préparation de l'échantillon :** Les méthodes pour extraire le polymère d'un mélange ou d'un solvant doivent préserver l'intégrité de la substance polymérique pour ce qui est de la distribution de la masse moléculaire et de l'extractibilité dans l'eau.
- **Surface de contact de l'échantillon :** Comme la dissolution se produit principalement à partir de la surface de la masse polymérique, les échantillons possédant une grande surface de contact (c'est-à-dire ceux qui sont composés de particules de petite taille) se dissolvent plus rapidement.
- **Rapport du volume d'eau à la masse de l'échantillon :** Le fait d'utiliser une quantité d'eau insuffisante peut mener à une sous-estimation de l'extractibilité.
- **Vitesse de mélange :** L'agitation permet de renouveler le solvant à proximité de la surface du soluté.
- **Température :** Le chauffage de la solution accroît l'énergie cinétique des molécules du solvant. Les interactions eau-soluté (par exemple, les ponts hydrogène) peuvent aussi dégager de la chaleur et ainsi faciliter la dissolution.
- **Qualité de l'eau :** Certains polymères qui ne sont pas normalement disponibles dans l'eau peuvent se dissoudre dans les solutions aqueuses salines (effet de « dissolution par les sels »). Dans d'autres cas, la présence de sels peut réduire l'hydratation des molécules de polymère (effet de « relargage »).
- **pH :** La disponibilité des polymères comportant des groupements ionisables, comme des acides carboxyliques ou des amines, peut être accrue en solution aqueuse par l'ajout d'une base ou d'un acide, selon le cas.
- **Traitement final :** Le recours à la centrifugation à haute vitesse ou à des filtres très fins peut séparer les matières extraites d'une dispersion normalement stable dans l'eau.

5. CONSEILS TECHNIQUES POUR L'APPLICATION DE LA LIGNE DIRECTRICE N° 120 DE L'OCDE

L'extractibilité des polymères dans l'eau varie en fonction de nombreux facteurs. Seules des conditions et des procédures d'essai uniformes permettront d'obtenir des résultats comparables. La Ligne directrice n° 120 établit des normes pour les variables suivantes :

1. Taille des particules : entre 0,125 et 0,25 mm.
2. Rapport échantillon/eau : 10 g pour 1 litre.
3. Température : 20 °C.
4. Temps de mélange : 24 heures.

Cependant, les paramètres suivants ne sont pas fixés :

1. Qualité de l'eau.
2. Vitesse de mélange.
3. Vitesse de centrifugation ou diamètre des pores du filtre lors du traitement final.

Le PSN recommande que l'extractibilité des polymères dans l'eau soit déterminée conformément à la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE et aux indications suivantes :

- Il faut se servir d'eau distillée ou désionisée.
- Comme le prévoit le Règlement, le pH de la phase aqueuse doit être de 2, 7 ou 9 avant l'ajout du polymère visé par la déclaration de renseignements. Le pH doit être ajusté avec de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, ceci afin d'éviter l'utilisation ou la formation d'un système tampon.
- Le rapport échantillon/eau doit être de 10 pour 1000 (grammes de polymère sur millilitres d'eau).
- L'échantillon doit être placé sous agitation pendant 24 heures à 20 °C. Les agitateurs habituellement employés en laboratoire sont jugés adéquats pour reproduire l'action de l'eau en conditions naturelles.
- Il se peut que certains polymères liquides ne se prêtent pas aux essais, mais la formation de dispersions liquides stables (émulsions) doit être étudiée. Le PSN considère comme disponibles dans l'eau les polymères en émulsion stable.
- Les polymères dans un solvant doivent être séchés de manière appropriée, c'est-à-dire sans compromettre l'intégrité du polymère. Par exemple, si l'on chauffe le polymère au four pour en retirer les résidus de solvant, il est possible que des oligomères s'en échappent et que l'on favorise la reprise de la polymérisation de la substance. Le PSN considère qu'un tel prétraitement invalide les résultats sur l'extractibilité dans l'eau. Plutôt que d'essayer de retirer tous les résidus de solvant, il est préférable d'analyser l'échantillon de polymère avec ces résidus, puis de soustraire la quantité en question des résultats concernant l'extractibilité dans l'eau.
- Dans la Ligne directrice n° 120 de l'OCDE, il est proposé de recourir à la filtration ou à la centrifugation pour obtenir une phase aqueuse limpide; cependant, le PSN cherche à quantifier la fraction biodisponible de polymère dans son entier, ce qui dans certains cas peut comprendre une dispersion ou une émulsion stable dans l'eau. Par conséquent, on peut envisager l'utilisation d'une des techniques suivantes pour retirer les matières en suspension (veuillez prendre connaissance de la note sous la rubrique Analyse et déclaration) :
 - Centrifugation à basse vitesse : considérée comme idéale si effectuée sur un laps de temps raisonnable (habituellement deux heures ou moins), à une vitesse inférieure à celles employées en ultracentrifugation.
 - Filtration : employer un filtre qui ne s'obstrue pas ou qui ne nécessite pas l'application d'une pression démesurée (les filtres dont les pores sont trop petits peuvent entraîner la séparation des fractions à masse moléculaire élevée ou la dégradation des polymères sous l'action des forces de cisaillement dans le filtre). Si le filtre s'obstrue, le filtrat obtenu ne permettra pas de caractériser la disponibilité du polymère étudié dans l'eau. L'obstruction du filtre réduit considérablement la taille des pores de celui-ci, ce qui invalide les résultats sur l'extractibilité dans l'eau. Si le filtre s'obstrue, on doit recourir à la centrifugation.

Analyse et déclaration

La Ligne directrice n° 120 de l'OCDE précise seulement qu'il faut utiliser une méthode d'analyse « appropriée » pour déterminer la concentration de composés extractibles et propose différentes méthodes d'analyse. Selon le PSN, la méthode idéale serait la chromatographie par perméation sur gel aqueux, car elle permet d'établir une corrélation entre la masse moléculaire et la disponibilité dans l'eau et, par conséquent, de distinguer l'extractibilité des monomères n'ayant pas réagi de celle des additifs et autres impuretés.

Les résultats doivent être présentés en pourcentages et calculés de la manière suivante :

$$\text{Quantité de substance extraite (mg) x 100\% =} \\ \text{Masse de l'échantillon d'origine (mg)}$$

Rappel : Le rapport échantillon/eau doit être de 10 pour 1 000 (grammes de polymère sur millilitres d'eau).

Les résultats correspondent ainsi à un pourcentage relatif de disponibilité dans l'eau englobant les composés solubilisés comme les composés en dispersion. On ne peut donc pas utiliser les résultats de cet essai sur l'extractibilité dans l'eau pour calculer un coefficient de partage *n*-octanol-eau (K_{oe}).

Le PSN exige la présentation de rapports détaillés, comprenant toutes les données pertinentes sur les conditions d'essai et les observations dignes de mention.

Nota : Comme leur nom l'indique, les Lignes directrices de l'OCDE pour les essais donnent des indications sur la façon d'effectuer certains essais. Certaines procédures ou conditions d'essai peuvent devoir être ajustées en fonction des propriétés spécifiques de la substance à l'essai. Lors de l'examen des renseignements fournis conformément au Règlement, le PSN pourrait juger certaines études inacceptables si l'exécution de l'essai ou les conditions d'essai ont donné lieu à des interférences ayant eu une incidence sur les résultats.

6. POLYMÈRES TENSIOACTIFS ET POLYMÈRES HYDRODISPERSÉS

Dans certains cas, les polymères tensioactifs peuvent former des dispersions (polymères solides) ou des émulsions (polymères liquides) colloïdales. La taille des particules en dispersion se situe généralement entre 1 nm et 1 µm de diamètre. Bien que certaines dispersions colloïdales soient par nature stables, les dispersions de polymères doivent souvent être stabilisées.

Aucune donnée sur l'extractibilité dans l'eau n'est exigée dans le cas des polymères tensioactifs et des polymères formulés dans l'eau et commercialisés comme tels puisque l'on suppose qu'ils sont entièrement disponibles dans l'eau.

Les exigences concernant la déclaration sont abordées à la section suivante.

7. CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'EXTRACTIBILITÉ DANS L'EAU

Exigences en matière de déclaration

De manière générale, on considère que les polymères dont l'extractibilité dans l'eau est inférieure à 2 % sont faiblement biodisponibles en milieu aqueux; ce facteur est pris en compte dans la détermination des risques que pose une substance donnée pour la santé humaine et l'environnement au Canada. Par conséquent, un seuil de 2 % a été fixé dans le Règlement quant à l'extractibilité dans l'eau. Les exigences en matière de données sur l'écotoxicité, sur la biodégradation et sur l'hydrolyse établies aux annexes 10 et 11 ne s'appliquent pas aux polymères dont l'extractibilité dans l'eau est égale ou inférieure à 2 %.

- **Polymères entièrement disponibles dans l'eau**

Les polymères commercialisés sous la forme d'émulsions ou de dispersions et ceux qui sont capables de former des émulsions ou des dispersions stables sont réputés être « à 100 % disponibles dans l'eau ». Dans leur cas, il n'est pas nécessaire de présenter des renseignements sur l'extractibilité dans l'eau. Par contre, il faut clairement indiquer sur le formulaire de déclaration de substance nouvelle (DSN) que le polymère est à 100 % disponible dans l'eau. Les exigences définies dans le Règlement en matière d'essais sur l'écotoxicité, sur la biodégradation et sur l'hydrolyse s'appliquent.

- **Polymères disponibles dans l'eau**

Dans le cas des polymères qui ne sont pas entièrement disponibles dans l'eau, il est nécessaire de déterminer l'extractibilité dans l'eau. Les exigences définies dans le Règlement en matière d'essais sur l'écotoxicité, sur la biodégradation et sur l'hydrolyse s'appliquent.

- **Polymères non disponibles dans l'eau**

Les polymères dont l'extractibilité dans l'eau est égale ou inférieure à 2 %, selon les résultats des essais, ne sont pas considérés comme disponibles dans l'eau et, conformément au Règlement, aucune donnée sur l'écotoxicité, sur la biodégradation et sur l'hydrolyse n'est exigée.

Substances de remplacement

En raison de la complexité de la solubilisation des polymères dans l'eau, il est généralement difficile de trouver des substances de remplacement convenables. Le PSN recommande aux déclarants de présenter des données sur l'extractibilité dans l'eau du polymère visé par la déclaration, et non des données sur une substance de remplacement. Cependant, si de telles données sont présentées, elles doivent être accompagnées des renseignements suivants :

Taille

Masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) et contenu en oligomères

Composition et structure

Composition monomérique, y compris le pourcentage de la masse
Structure finale

Autres renseignements

Utilisation

Présentation de données sur un substitut

Sauf pour ce qui est de la structure, il faut présenter, de préférence sous forme de tableau, les renseignements sur la substance de remplacement, ceci en comparant les paramètres ci-dessus pour la substance faisant l'objet d'une déclaration et pour la substance de remplacement.

Dérogations

Si un polymère est réputé être entièrement disponible dans l'eau, il suffit de formuler un énoncé le précisant pour remplir les exigences relatives à l'extractibilité dans l'eau; une demande de dérogation n'est pas nécessaire. Une telle demande n'est pas non plus nécessaire si des données sur une substance de remplacement ou substitutives sont présentées.

Les demandes de dérogation ne sont acceptables que dans certaines circonstances bien précises. S'il est techniquement impossible d'établir l'extractibilité dans l'eau, le déclarant doit présenter une demande de dérogation en application de l'alinéa 81(8)c) de la Loi. Si la dérogation est accordée, l'extractibilité demeure inconnue; la substance sera alors visée par les exigences en matière de données sur l'écotoxicité, sur la biodégradation et sur l'hydrolyse fixées dans le Règlement.

Notes

- Comme on l'a mentionné précédemment, les résultats d'un essai sur l'extractibilité dans l'eau ne peuvent être utilisés pour calculer le coefficient de partage *n*-octanol-eau (K_{oe}).
- La Ligne directrice n° 120 de l'OCDE fournit des indications sur l'exécution de l'essai, sans pour autant préciser tous les paramètres susceptibles d'influer sur les résultats; ces variables devront donc être fixées en fonction des propriétés du polymère étudié. Environnement Canada et Santé Canada examinent tous les renseignements reçus et ils peuvent juger certaines études inacceptables si l'exécution de l'essai ou les conditions d'essai ont donné lieu à des interférences ayant eu une incidence sur les résultats.
- Les scientifiques du PSN détermineront au cas par cas si les données sur les substances de remplacement ou substitutives et les demandes de dérogation sont acceptables. Si ces données sont jugées inacceptables, la déclaration sera considérée comme incomplète.
- Il est recommandé de procéder à une consultation avant la déclaration (CAD) si l'on veut obtenir un avis sur l'acceptabilité des conditions d'essai ou encore des conseils sur l'acceptabilité de données sur les substances de remplacement ou de demandes de dérogation.

Renseignements

Ligne d'information des substances nouvelles

Tél. : 1-800-567-1999 (sans frais au Canada)

1-819-953-7156 (à l'étranger)

Télé. : 1-819-953-7155

Courriel : nsn-infoline@ec.gc.ca

Pour plus d'information ou pour obtenir de la documentation à propos du *Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles*, veuillez consulter le site Web des substances nouvelles à l'adresse www.ec.gc.ca/substances/nsb/fra/home_f.shtml.

Décembre 2008

Bernard Madé

Directeur

Division de l'évaluation écologique

Environnement Canada

Jackie Sitwell

Directrice

Bureau de l'évaluation et du contrôle

des substances nouvelles

Santé Canada

WWW.ec.gc.ca

Pour des renseignements supplémentaires :

Environnement Canada

Informathèque

351, boulevard St-Joseph

Place Vincent-Massey, 8^e étage

Gatineau (Québec) K1A 0H3

Téléphone : 1-800-668-6767 (au Canada seulement) ou 819-997-2800

Télécopieur : 819-994-1412

ATS : 819-994-0736

Courriel : enviroinfo@ec.gc.ca