



POLYCHLORODIBENZO-P-DIOXINES ET LES POLYCHLORODIBENZO-P-FURANES (PCDD/F)¹

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

Vérification : QUERON Jessica

Approbation : MORIN Anne

1. Physico-chimie^{2, 3, 4}

Les Polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD ou dioxines) et les Polychlorodibenzo-*p*-furanes (PCDF ou furanes) appartiennent à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés. Les PCDD/F sont composés de deux cycles benzéniques interconnectés par un ou deux atomes d'oxygène. Ils forment un groupe de molécules composées de 75 PCDD et 135 PCDF, différenciés par un nombre et un positionnement différent des atomes de chlore.

Les PCDD/F sont des molécules très toxiques, qui persistent dans l'environnement et peuvent être transportées sur de longues distances. Ils ont tendance à s'accumuler facilement dans les tissus vivants. Ils font ainsi partie des POP (Persistent Organic Pollutants). Parmi les 210 congénères existants, 17 molécules sont systématiquement surveillées à cause de leur haut degré de toxicité. Parmi eux, le 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (ou TCDD) reconnu comme le congénère le plus cancérigène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer. Un facteur d'équivalence de la toxicité (TEF) est attribué à chaque congénère, à partir d'une comparaison de leur toxicité par rapport à celle du TCDD. Les concentrations en PCDD/F sont ainsi exprimées en équivalents toxiques (TEQ). L'équivalence toxique d'un mélange est égale à la somme des concentrations (C_i) des différents composants du mélange multipliées par le facteur d'équivalence toxique (TEF) de chaque composant (TEF_i) :

$$TEQ = \sum_i^{17 \text{ congénères}} C_i \times TEF_i$$

Tableau 1 : Facteurs d'équivalence de la toxicité (TEF) des 17 PCDD/F

PCDD/F (n° de registre CAS)	TEF (OMS 2005)	TEF (OTAN 1988)
2,3,7,8 TCDD (1746-01-6)	1	1
1,2,3,7,8 PCDD (40321-76-4)	1	0,5
1,2,3,4,7,8 HxCDD (39227-28-6)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDD (57653-85-7)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDD (19408-74-3)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (35522-46-9)	0,01	0,01
OCDD (3268-87-9)	0,0003	0,001
2,3,7,8 TCDF (51207-31-9)	0,1	0,1
1,2,3,7,8 PCDF (57117-41-6)	0,03	0,05
2,3,4,7,8 PCDF (57117-31-4)	0,3	0,5
1,2,3,4,7,8 HxCDF (70648-26-9)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDF (57117-44-9)	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 HxCDF (60851-34-5)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDF (72918-21-9)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (67562-39-4)	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF (55673-89-7)	0,01	0,01
OCDF (39001-02-0)	0,0003	0,001

Le référentiel retenu est celui de l'OMS 2005. Toutefois, les TEF de l'OTAN sont également précisés dans ce tableau car ils peuvent être encore utilisés dans certains contextes⁵. Il convient donc d'être vigilant aux référentiels utilisés (OTAN, OMS), car les facteurs équivalents toxiques (TEQ) diffèrent de manière significative pour certains congénères, en particulier les OCDD/F.

La demi-vie des PCDD/F dans l'atmosphère est de quelques jours à plusieurs mois⁶. Les PCDD/F peuvent se trouver dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse. Leur répartition entre les phases particulaire et gazeuse est fonction de leur degré de chloration : plus le congénère est chloré et plus il se retrouve sous forme particulaire⁷.

Tableau 2 : Facteurs d'équivalence de la toxicité (TEF) des 17 PCDD/F

PCDD/F	Polluants	Particulaire	Gazeux
	≥6 atomes de chlores	90%	10%
5 atomes de chlores	50%	50%	
4 atomes de chlores	25%	75%	

2. Valeur de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30/06/2020 » (Ineris-20-200358-2190502-v 3.0 – Mai 2021) mis à jour tous les deux ans.

2.1. Concentration dans l'air ambiant

A l'heure actuelle, aucune valeur de gestion n'est disponible concernant les concentrations dans l'air ambiant pour les PCDD/F.

2.2. Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les matières premières d'origine végétale destinées à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

Le règlement UE 744/2012 du 16 août 2012 fixe la valeur réglementaire pour la somme des 17 PCDD/Fs surveillés.

Tableau 3 : Valeur réglementaire fixée pour les PCDD/Fs

Seuil d'intervention
0,5 ngTEQ _{OMS} /kg pour 12% d'humidité

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

Selon le rapport du CITEPA, entre 1990 et 2020, les émissions de dioxines et furanes (PCDD/F) ont été réduites de 93%. La contribution des différents secteurs aux émissions de dioxines est disparate. On note par exemple une très forte décroissance des émissions des incinérateurs à la suite des progrès réalisés sur ce type d'installation. Depuis 2010, la tendance à la baisse observée est essentiellement due au secteur de l'industrie manufacturière et au secteur des transports.

Tableau 4 : Niveaux dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (BRGM, 2011)⁸

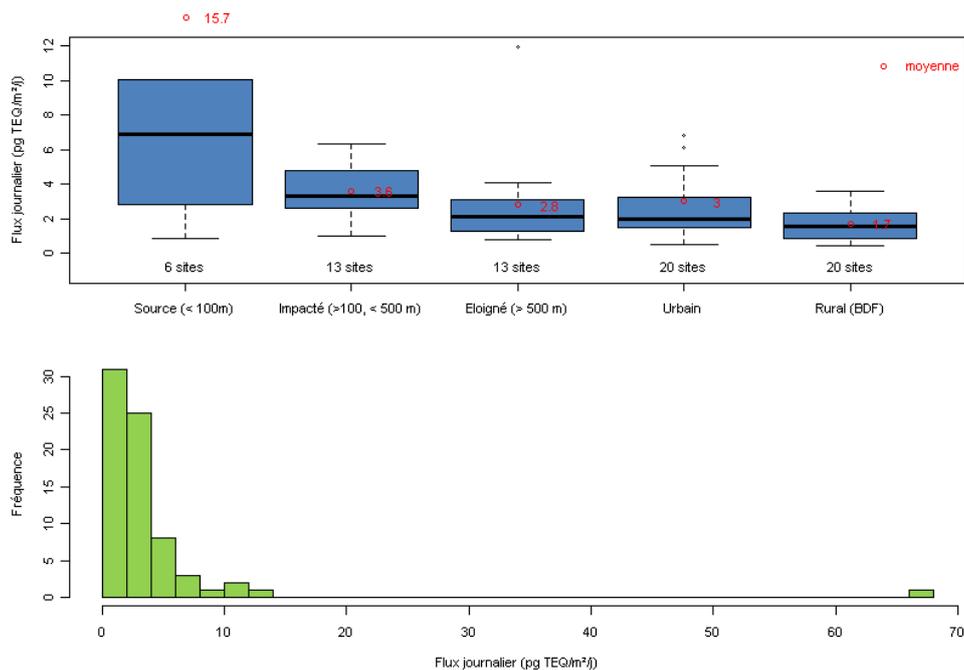
Typologie	Dépôts atmosphériques totaux en PCDD/F (pg TEQ /m ² /j)
Bruit de fond urbain et industriel	0 – 5
Environnement impacté par des activités anthropiques	5 - 16
Proximité d'une source	> 16

Remarque : Valeur établie à partir de concentrations données en TEQ sans distinction du TEF utilisé

Tableau 5 : Niveaux dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (Ineris, 2012)

Typologie	Dépôts atmosphériques en PCDD/F pg TEQ /m ² /j	
	Moyenne	Médiane
Bruit de fond rural	1,7	1,6
Bruit de fond urbain	3,0	2,0
A plus de 500 m sous le vent de l'UIOM	2,8	2,1
De 100 à 500 m sous le vent de l'UIOM	3,6	3,3
A moins de 100m sous le vent de l'UIOM	15,7	6,9

Remarque : Valeur établie à partir de concentrations données en TEQ_{OMS} et TEQ_{OTAN}



Source : La jauge est située en proximité directe de l'UIOM ($r < 100$ m)

Impacté : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m $< r < 500$ m)

Eloigné : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m $< r < 1\,000$ m)

Urbain : Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural : Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Remarque 1 : Valeur établie à partir de concentrations données en TEQ sans distinction du TEF utilisé.

Remarque 1 : Sites = Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Figure 1 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour la somme des 17 PCDD/Fs (INERIS, 2012)

4. Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques sur la somme des PCDD/PCDF et des PCB-dl (PolyChloroBiphényles-dioxin like). La famille des PCB-dl regroupe 12 congénères de type dioxine dont les effets sont similaires aux dioxines.

Tableau 5 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de PCDD/PCDF+PCB-dl

Valeur réglementaire
4 pg TEQ/m ² /j

5. Méthodes de mesures des concentrations

Pour les PCDD/F, il est admis que l'exposition moyenne générale des populations se fait à plus de 95% par voie alimentaire, en particulier par ingestion de graisses animales, et à seulement 5% par inhalation.

Cette proportion doit être considérée comme reflétant une situation générale au niveau national. Elle peut être réévaluée dans des cas particuliers où les émissions d'une installation impacteraient fortement des zones d'habitations et où la consommation de produits locaux impactés serait inexistante.

Ainsi, la surveillance des concentrations de PCDD/F en suspension dans l'air ambiant peut se justifier uniquement dans des conditions très particulières qui devront être argumentées.

Compte tenu de ce mode de contamination des milieux accumulateurs, le suivi des PCDD/F se fait principalement par des mesures des dépôts atmosphériques. Ces mesures sont réalisées par méthode manuelle. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Les résultats des analyses devront présenter la somme des 17 congénères réglementés. Il est également nécessaire de fournir les concentrations de chacun de ces 17 congénères.

5.1. Jauges/collecteurs de dépôts atmosphériques⁹

En complément de la norme NF X43-014, la norme allemande VDI 2090 permet d'établir une référence technique.

Le prélèvement des PCDD/F nécessite l'utilisation de jauges/collecteurs en verre occultés latéralement, afin de limiter la photodégradation des PCDD/F. Avant chaque exposition chaque jauge/collecteur est rincée au solvant (dichlorométhane), puis calcinée au four pour supprimer toute trace de PCDD/F. L'exposition est définie sur une période de 30 jours.

Après exposition, les jauges/collecteurs sont traitées dans leur intégralité par extraction par solvant. Des étalons marqués au carbone ¹³C sont ajoutés avant extraction et avant injection

dans les chaînes d'analyses afin de déterminer le taux de réapparition des marqueurs ajoutés. Les rendements de récupération doivent être indiqués dans le rapport d'analyse joint en annexe du rapport de mesure. L'analyse des PCDD/F se fait par GC/HRMS. La limite de détection des PCDD/F doit être inférieure ou égale à 45 pg/m²/j (ou 4 pg I-TEQ/m²/j). Actuellement les limites de détection peuvent atteindre 8 pg/m²/j (ou 1.5 pg I-TEQ/m²/j) avec une limite inférieure à 1 pg/m²/j pour chacun des congénères.

Ce système possède une bonne capacité à mesurer le dépôt sec particulaire (non gazeux) et les dépôts particulaires humides (gaz et particulaire) des PCDD/F.

5.2. Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivé à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en PCDD/F est dosée dans les tissus, exprimée en pgTEQ/g de matière sèche.

Prélèvement *in situ* de lichens et mousses

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en PCDD/F est dosée dans leurs tissus, exprimée en pgTEQ/g de matière sèche.

5.3. Synthèse

Méthodes	Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Techniques analytiques	Limite de détection	
Mesures intégrées	Dépôt atmosphérique Collecteur des retombées	NF X43-014 Norme allemande VDI 2090	30 jours	GC/HRMS	Dans la norme (2001) : 45 pg/m ² /j (4 pg I-TEQ/m ² /j) Capacité actuelle des laboratoires : 8 pg/m ² /j (1.5 pg I-TEQ/m ² /j)
	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à l'année	GC/HRMS	
Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-901				

6. Références

¹ <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1734>

² A review of selected Persistent Organic Pollutants, The International Programme on Chemical Safety, december 1995

³ Ineris - 2006 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Dioxines

⁴ Fiche Air du IBGE, 15. Dioxines et Furanes (G. Blavier et K. Cheymol, août 2011)

⁵ Tels que la Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles pour la surveillance des dioxines dans les émissions canalisées.

⁶ S. Sinkkonen, J. Paasivirta / Chemosphere 40 (2000) 943-949

⁷ Ineris, 2008 - Etude comparative de la complémentarité et des limites de différentes méthodes de surveillance des retombées atmosphériques des UIOM - Réf. INERIS-DRC-08-79279-16620A

⁸ BRGM F.Bodenan et al. « Environmental surveillance of incinerators : 2006-2009 Data Dioxin/Furan atmospheric deposition and associated thresholds » 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants DIOXIN 2011, Bruxelles : Belgium (2011)

⁹ Norme allemande VDI 2090 – « Ambient air measurement – Deposition measurement of low volatile organic compounds – Determination of PCDD/F deposition » janvier 2001