



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 201227 - 2735132 - v2.0

06/07/2022

## **Caractérisation des émissions de dioxines et furanes bromés des installations d'incinération de déchets dangereux**

MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET DE LA  
COHESION DES TERRITOIRES

## **PRÉAMBULE**

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

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

Rédaction : CLINCKE Anne-Sophie

Vérification : COLLET SERGE; FRABOULET ISALINE

Approbation : Document approuvé le 06/07/2022 par BOUDET CELINE

## Table des matières

1	Glossaire.....	6
2	Introduction.....	7
2.1	Contexte.....	7
2.2	Objectif et programme de l'étude.....	9
3	Mode de sélection des installations d'essais.....	10
4	Programme réalisé.....	10
5	Déroulement de l'étude.....	11
6	Méthodes de mesurage, composés recherchés, contrôles qualité.....	11
6.1	Méthodes retenues.....	11
6.2	Congénères dosés.....	12
6.3	Contrôles qualité.....	13
7	Exploitation des résultats.....	13
7.1	Expression des résultats.....	13
7.2	Seuils de quantification.....	14
7.3	Mode de calcul et d'expression des concentrations lorsque celles-ci sont inférieures aux limites de quantification de la méthode et aux blancs de site.....	14
8	Résultats.....	15
8.1	Tableaux récapitulatifs.....	16
8.2	Dioxines et furanes chlorés.....	19
8.3	PCB DL.....	22
8.4	PBDD-DF.....	25
8.5	Ratio PCB-DL / PCDD-DF.....	28
8.6	Ratio PBDD-DF / PCDD-DF.....	29
8.7	Ratio PBDD-DF / cumul PCDD-DF + PCB + PBDD-DF.....	30
8.8	Valeurs cumulées (somme des teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF).....	31
8.9	Influence du type de traitement.....	32
9	Conclusions.....	33
10	Annexes.....	35
10.1	Annexe 1 – Listes des PCDD-DF et PCB dosés.....	35
10.2	Annexe 2– Limites de quantification.....	36

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Facteurs d'équivalence toxique (I-TEF) pour les PCDD-DF.....	8
Tableau 2 : Mesures prévues initialement sur 13 installations.....	10
Tableau 3 : Dioxines et furanes bromés dosés selon les laboratoires.....	12
Tableau 4 : Référence des lignes.....	15
Tableau 5 : Teneurs brutes (ng/m <sub>o</sub> <sup>3</sup> sec à 11% d'O <sub>2</sub> ) – UIDD.....	16
Tableau 6 : Teneurs ramenées en équivalent toxique (ng I.TEQ/ m <sub>o</sub> <sup>3</sup> sec à 11% d'O <sub>2</sub> ) - UIDD.....	17
Tableau 7 : Teneurs brutes (ng/m <sub>o</sub> <sup>3</sup> sec à 11% d'O <sub>2</sub> ) – sites chimiques.....	18
Tableau 8 : Teneurs ramenées en équivalent toxique (ng I.TEQ/ m <sub>o</sub> <sup>3</sup> sec à 11% d'O <sub>2</sub> ) – sites chimiques.....	18
Tableau 9 : Teneurs moyennes (minimum – maximum) en polluants en fonction des dispositifs d'épuration installés sur les installations sélectionnées.....	32

## Liste des figures

Figure 1 : Teneurs brutes en PCDD-DF.....	19
Figure 2 : Teneurs en dioxines et furanes chlorés exprimées en équivalent toxique.....	20
Figure 3 : Profil moyen des 17 congénères PCDD-DF pour l'ensemble des sites.....	21
Figure 4 : Profil moyen des 17 congénères PCDD-DF en fonction du type de site.....	21
Figure 5 : Teneurs brutes en PCB DL.....	22
Figure 6 : Teneurs en PCB DL exprimées en équivalent toxique.....	23
Figure 7 : Profil moyen en PCB DL pour l'ensemble des sites.....	24
Figure 8 : Profil moyen en PCB DL en fonction du type de site.....	24
Figure 9 : Teneurs brutes en dioxines et furanes bromés.....	25
Figure 10 : Teneurs en dioxines et furanes bromés exprimées en équivalent toxique.....	26
Figure 11 : Profil moyen en dioxines et furanes bromés pour l'ensemble des sites.....	27
Figure 12 : Profil moyen en dioxines et furanes bromés en fonction du type de site.....	27
Figure 13 : Ratios PCB DL / PCDD-DF (en I.TEQ).....	28
Figure 14 : Ratios PBDD-DF / PCDD-DF (en I.TEQ).....	29
Figure 15 : Ratios PBDD-DF / somme PCDD-DF + PCB DL + PBDD-DF (en I.TEQ).....	30
Figure 16 : Teneurs cumulées en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF.....	31

## Résumé

L'Ineris, dans le cadre de ses missions d'appui à la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère de la Transition écologique, a réalisé une étude comprenant des mesurages de dioxines et furanes bromés (PBDD-DF) à l'émission de plusieurs incinérateurs de déchets dangereux et de sites chimiques.

Ainsi, 22 lignes réparties sur 13 sites ont été retenues. Pour chaque ligne, 2 campagnes de mesurages d'un mois chacune ont été réalisées au cours du 2<sup>nd</sup> semestre 2021 à l'occasion des contrôles habituels menés dans le cadre de l'autosurveillance.

Les polychlorobiphényles de type dioxine (PCB DL) ont également été mesurés et les résultats des analyses de dioxines et furanes chlorés (PCDD-DF) effectuées par les exploitants recueillis.

Les différentes analyses réalisées montrent que :

- Les teneurs brutes en PBDD-DF sont globalement inférieures à  $0,01 \text{ ng/m}_0^3 \text{ sec}$  à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception de 2 lignes d'une même UIDD,
- En équivalent toxique, toutes les valeurs déterminées sont faibles (inférieures à  $0,006 \text{ .ng I.TEQ/m}_0^3 \text{ sec}$  à 11 % d'O<sub>2</sub>) et donc inférieures à 10% de la valeur limite à l'émission (VLE) pour les dioxines chlorées ( $0,1 \text{ .ng I.TEQ/m}_0^3 \text{ sec}$  à 11 % d'O<sub>2</sub>),
- La teneur moyenne en équivalent toxique en PBDD-DF représente 39% de la teneur en PCDD-DF correspondante. Si l'on retire une ligne présentant des résultats atypiques (teneurs en PBDD-DF entre 5 et 10 fois celles des PCDD-DF), la teneur moyenne en PBDD-DF représente 5,0 % de la teneur en PCDD-DF correspondante.
- Concernant les PCB DL, en équivalent toxique, la teneur moyenne représente 18,1 % de la teneur en PCDD-DF correspondante (fourchette de valeurs comprises entre 0 et 94 %), en excluant 2 lignes de 2 UIDD présentant des résultats très élevés : ligne 3 de l'UIDD2 (4 073 et 1 404 %) et ligne de l'UIDD8 (558 et 468 %). Les PCB DL représentent donc une part non négligeable de l'équivalent toxique global.

L'influence du type de traitement effectué (sec ou humide) a été observé sur la répartition des résultats des mesures de PBDD-DF. Ainsi :

- les teneurs brutes sont plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 10 sur la moyenne et d'un facteur 8 sur la valeur maximale,
- les teneurs en I.TEQ sont un peu plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 3 sur la moyenne mais quasiment identiques sur la valeur maximale

Sur les sites étudiés qui représentent une part importante de l'ensemble des sites UIDD, les teneurs des PBDD-DF en équivalent toxique sont très faibles : toutes inférieures à  $0,005 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$  à 11 % d'O<sub>2</sub>. Au vu de ces éléments, un suivi systématique des PBDD-DF ne paraît pas pertinent sur ces installations.

Compte tenu notamment des très faibles teneurs en PBDD-DF mesurées, aucune relation n'a été observée entre les émissions de PBDD-DF et les caractéristiques des déchets incinérés.

### Pour citer ce document :

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, , Verneuil-en-Halatte : Ineris - 201227 - 2735132 - v2.0, 06/07/2022.

### Mots-clés :

Dioxines, furanes, chlorés, bromés, PCB, incinération, déchets dangereux, site chimique

# 1 Glossaire

<b>CP</b>	Contrôle périodique
<b>DGPR</b>	Direction Générale de la Prévention des Risques
<b>DAE</b>	Déchets d'activités économiques
<b>m<sub>0</sub><sup>3</sup></b>	Un mètre cube exprimé dans les conditions normales de température (273 K) et de pression (101,3 kPa)
<b>PBDD-DF</b>	Polybromo dibenzodioxines et dibenzofuranes (dioxines et furanes bromés)
<b>PCDD-DF</b>	Polychloro dibenzodioxines et dibenzofuranes (dioxines et furanes chlorés)
<b>PCB (ou PCB DL)</b>	Polychlorobiphényles (polychlorobiphényles de type dioxines)
<b>PBDE</b>	Polybromodiphényléthers
<b>RFB</b>	Retardateurs de flamme bromés
<b>I.TEF</b>	Facteur international d'équivalent toxique
<b>I.TEQ</b>	Equivalent toxique international obtenu en multipliant la masse de chaque composé par son facteur d'équivalent toxique
<b>UIDD</b>	Unité d'incinération de déchets dangereux
<b>VLE</b>	Valeur limite d'émission

## 2 Introduction

### 2.1 Contexte<sup>1</sup>

Les dioxines et les furanes sont des composés organiques halogénés formés essentiellement lors de phénomènes de combustion dont l'efficacité n'est pas maximale ou pour laquelle les technologies (refroidissement et traitements) mises en place ne permettent pas l'élimination efficace de ces composés.

Si de nombreuses études ont été consacrées aux dioxines et furanes chlorés (PCDD-DF), a contrario, peu se sont concentrées sur les dioxines et furanes bromés (PBDD-DF).

La présence de composés organiques bromés dans les produits en fin de vie et plus précisément des retardateurs de flamme bromés (RFB) pourrait être à l'origine d'émissions de dioxines et furanes bromés dans certaines unités d'élimination de déchets par voie thermique.

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) sont des mélanges de produits chimiques produits par l'homme, qui sont ajoutés à une grande variété de produits, pour les rendre moins inflammables. Ils sont utilisés couramment dans les plastiques, les textiles et les équipements électriques / électroniques. Les teneurs en brome dans les déchets ont augmenté avec l'utilisation des RFB depuis plusieurs années puis stagné depuis la mise en place des circuits de tri et de collecte de certains équipements.

Il existe cinq catégories principales de RFB, dont la liste figure ci-dessous, avec leurs usages courants :

- Polybromodiphényléthers (PBDE) - plastiques, textiles, moulages électroniques, circuits imprimés ;
- Hexabromocyclododécane (HBCD) - isolation thermique dans l'industrie du bâtiment ;
- Tétrabromobisphénol A (TBBPA) et autres phénols - cartes de circuits imprimés, thermoplastiques (principalement dans les téléviseurs) ;
- Polybromobiphényles (PBB) - appareils ménagers, textiles, mousses plastiques ;
- Autres retardateurs de flamme bromés.

Jusqu'à récemment, les analyses disponibles en sortie d'Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) étaient issues majoritairement d'installations d'Asie Orientale (Chine principalement). Ces analyses montrent en moyenne des concentrations en PCDD-DF 10 fois supérieures à celles des PBDD-DF, cela étant dû à une proportion plus forte de déchets chlorés que de déchets bromés. Ce rapport d'émissions peut s'inverser si la proportion en composés bromés augmente dans les déchets (circuits électriques, etc.).

Depuis 1977, des facteurs d'équivalence toxique (TEF) ont été déterminés (et révisés depuis) pour plusieurs congénères chlorés des dioxines-furanes, afin de permettre la quantification des risques sanitaires de l'ensemble de la famille, sur la base de la toxicité de la 2,3,7,8-TCDD (dioxine de Seveso). Les facteurs TEF permettent ainsi de calculer des concentrations en équivalent toxique (TEQ) pour l'ensemble des congénères considérés.

Les études toxicologiques réalisées sur les dioxines-furanes bromés ont montré une réponse biologique comparable à celle de leurs équivalents chlorés (atomes de brome/chlore aux mêmes positions), à des niveaux de dose comparables (Jong et al., 1998)<sup>2</sup>. Toutefois, il n'existe pas de facteurs d'équivalence toxique, ni de valeur toxicologique de référence (VTR), pour les congénères bromés des dioxines-furanes. En 2011, des experts ont été consultés par l'OMS et le « United Nations Environment Programme » (UNEP), sur la question de la possible inclusion dans les facteurs d'équivalence toxique des composés bromés. A l'issue de cette consultation, il a été recommandé d'utiliser les mêmes valeurs

---

<sup>1</sup> Une majeure partie des éléments retranscrits dans ce paragraphe est issue d'une synthèse bibliographique menée sur l'état des connaissances sur les dioxines et furanes bromés en termes de sources d'émission, d'exposition et de toxicité pour l'homme (Rapport INERIS DRC-19-177734-00120A).

<sup>2</sup> Jong, A., Diliberto, J., Feeley, M., Fiedler, H., Jansson, B., Kurokawa, Y., Rappe, C. (1998). Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans. ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, No 205, 324.

pour les congénères bromés et chlorés pour l'évaluation des risques sanitaires, dans l'attente de données complémentaires (Van Den Berg et al., 2013)<sup>3</sup>.

Les facteurs d'équivalence toxique reconnus dans la réglementation française relative aux émissions industrielles (par exemple : arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux) sont les I-TEF déterminés par l'OTAN en 1988. Les concentrations en équivalent toxique calculées avec les I-TEF sont marquées I-TEQ. Si l'application des TEF aux PCDD-DF est reconnue dans la réglementation française (Tableau 1), ce n'est pas le cas des PBDD-DF.

Tableau 1 : Facteurs d'équivalence toxique (I-TEF) pour les PCDD-DF.

Congénères chlorés (PCDD/F)	I-TEF OTAN 1988
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxine	1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzodioxine	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzodioxine	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzodioxine	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzodioxine	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	0,01
Octachlorodibenzodioxine	0,001
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	0,1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	0,05
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofurane	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	0,01
Octachlorodibenzofurane	0,001

En 2018, l'Ineris, dans le cadre de ses missions d'appui à la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère chargé de l'Environnement, a réalisé une campagne de mesurages de dioxines et furanes bromés à l'émission de plusieurs incinérateurs de déchets non dangereux<sup>4</sup>.

Cette campagne de prélèvements et d'analyses avait pour objet de faire un état des lieux des éventuels rejets de dioxines et furanes bromés par ce type d'installations en France à partir d'un échantillonnage de quelques installations (14 unités d'incinération d'ordures ménagères, 27 mesurages effectués au total).

<sup>3</sup> Van den Berg, M., Denison, M. S., Birnbaum, L. S., DeVito, M. J., Fiedler, H., Falandysz, J., Peterson, R. E. (2013). Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls: Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, 133(2), 197-208.

<sup>4</sup> Rapport Ineris « Caractérisation des émissions de dioxines et furanes bromés des incinérateurs de déchets non dangereux » - DRC-18-16919307526A, 28/01/2019

Les résultats obtenus ont mis en évidence les points suivants :

- Les teneurs brutes en dioxines et furanes bromés (PBDD-DF) sont inférieures à 0,05 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception des valeurs mesurées à l'émission de deux UIOM ;
- Les teneurs en équivalent toxique (en retenant des facteurs équivalents toxiques identiques à ceux des congénères chlorés comme recommandé par les experts consultés par l'OMS) sont toutes inférieures à 0,01 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception d'une valeur (0,059 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> à 11% d'O<sub>2</sub>) ;
- Les fortes concentrations brutes mesurées sont en général liées à la présence de congénères comprenant 8 atomes de brome faiblement toxiques. L'impact sur les valeurs en équivalent toxique est donc faible ;
- Les teneurs en PBDD-DF, en équivalent toxique, sont généralement inférieures ou du même ordre de grandeur que les teneurs en dioxines et furanes chlorés (PCDD-DF). La teneur moyenne en équivalent toxique en PBDD-DF représente 46% de la teneur en PCDD-DF correspondante ;
- La teneur moyenne en polychlorobiphényles de type dioxines (PCB DL), en équivalent toxique, représente 9% de la teneur en PCDD-DF correspondante. Les PCB DL représentent donc une faible part de l'équivalent toxique global ;
- La prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires ne semble pas susceptible de remettre en cause les conclusions des ERS, à moins que les quotients de danger (QD) soient relativement proches de la valeur de référence de 1. Dans ce cas (QD supérieurs à 0,3 à titre indicatif), l'influence des émissions de PBDD-DF devra être discutée avec les incertitudes portant sur l'évaluation, appuyée dans la mesure du possible par des mesures sur l'installation.

Compte tenu de la variabilité des déchets traités dans les incinérateurs de déchets dangereux et du peu de données disponibles à l'émission de ces installations, la réalisation d'une campagne de mesurage paraissait pertinente.

## 2.2 Objectif et programme de l'étude

L'Ineris a donc réalisé dans le cadre de ses missions à la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère de la Transition écologique une campagne de mesurages de dioxines et furanes bromés au niveau des rejets à la cheminée d'un échantillon d'incinérateurs de déchets dangereux. Cette campagne de prélèvements a pour objet de faire un état des lieux des rejets de dioxines et furanes bromées pour ce type d'installations en France à partir d'un échantillonnage de quelques installations.

Ce secteur comprend environ une quarantaine d'installations. Un bon nombre d'incinérateurs de déchets dangereux (25 environ) est installé sur des sites chimiques.

Cette étude a été réalisée selon le programme ci-dessous :

- Sélection des installations : l'ensemble des informations nécessaires à la réalisation de ce choix a été collecté auprès de la DGPR, des Dreal. Il s'agit d'informations générales décrivant les caractéristiques des installations et de renseignements utiles à la bonne compréhension de la marche de ces installations ;
- Pilotage des campagnes de mesurages ;
- Bilan des résultats collectés .

### 3 Mode de sélection des installations d'essais

Les rejets à l'atmosphère de dioxines et furanes bromés liés à la présence de retardateurs de flamme bromés (RFB) ou d'autres produits bromés tels que les résidus de fabrication pour les plateformes chimiques par exemple, dépendent de la quantité de produits entrants, des caractéristiques des déchets traités mais aussi de la qualité de la combustion, et des caractéristiques des systèmes de traitement installés, etc.

Afin de tirer un maximum d'enseignements des mesures, il est nécessaire de disposer d'un échantillon d'installations de traitement de déchets dangereux le plus représentatif possible, au sein du parc d'installations en métropole.

Les critères de sélection suivants ont été retenus :

- Présence de brome dans les produits entrants ;
- Dispositifs d'épuration installés (sec, semi-humide, humide, SNCR, SCR) ;
- Niveaux d'émissions en dioxines chlorées (mesures semi-continues et contrôle périodique) ;
- Tonnage annuel incinéré ;
- Avis des inspecteurs.

Lors de la sélection des installations, une distinction des lignes a été faite entre les lignes d'incinération présentes sur des UIDD et celles présentes sur des sites chimiques.

### 4 Programme réalisé

Le programme d'intervention a été élaboré conjointement entre l'Ineris et le Bureau de la planification et de la gestion des déchets (BPGD) de la DGPR.

Afin de disposer de données de comparaison avec les dioxines chlorées et d'informations couvrant une période longue de mesurage, il a été décidé de mettre à profit les contrôles réglementaires de dioxines et furanes chlorés réalisés par les exploitants dans le cadre de l'autosurveillance en effectuant, sur les supports de prélèvement mensuel en semi-continu de 13 installations sélectionnées, des analyses supplémentaires de PBDD-DF et PCB DL; les prélèvements et analyses restant effectués par les laboratoires de contrôles et d'analyses accrédités, auxquels les exploitants font habituellement appel.

En fonction des sites, entre 1 et 3 lignes d'incinération ont été retenues dans le cadre de l'étude.

*Tableau 2 : Mesures prévues initialement sur 13 installations.*

Mesure	Mensuelle, semi continue (MSC)	Nombre de lignes prévues
UIDD	9	18
Site chimique	4	5

Outre les polluants précédemment cités, les résultats d'analyses des dioxines et furanes chlorés ont également été transmis à l'INERIS pour exploitation, soit directement par l'exploitant, soit par le laboratoire de contrôle en accord avec chaque exploitant.

Pour chaque ligne, 2 campagnes (consécutives dans la mesure du possible) de 1 mois chacune devaient être réalisées. Ainsi 46 mesurages étaient programmés. Cependant sur une UIDD, une ligne n'a pas pu être étudiée du fait d'un changement de laboratoire de contrôle.

Au total 44 résultats de mesurages de PBDD-DF effectués sur 13 installations sont ainsi inclus dans la présente étude.

## 5 Déroulement de l'étude

L'étude s'est déroulée de la manière suivante :

- Sélection des installations : un accord de participation à l'étude a été demandé par les inspecteurs des installations classées à chaque exploitant ;
- Présentation du déroulement de l'étude auprès de chaque exploitant, par l'Ineris par téléphone et email ;
- Prise en charge des coûts complémentaires liés à l'analyse des PBDD-DF et PCB DL par l'Ineris auprès des laboratoires de contrôle ;
- Essais sur site réalisés par les laboratoires de contrôle, sur la ligne et la période définies au préalable avec l'exploitant ;
- Analyse des supports de prélèvements par les laboratoires sous-traitants et transmission des résultats ainsi que des conditions de prélèvement et de fonctionnement de la ligne d'incinération lors des essais par les laboratoires de contrôle à l'Ineris,
- Exploitation de l'ensemble des données par l'Ineris.

## 6 Méthodes de mesurage, composés recherchés, contrôles qualité

### 6.1 Méthodes retenues

Compte tenu des méthodes présentées dans la littérature ainsi que de la grande similitude chimique entre les PBDD-DF et les PCDD-DF, nous avons retenu, pour les mesures à l'émission, le prélèvement préconisé par la norme française NF EN 1948 (Détermination de la concentration massique en PCDD-PCDF et PCB de type dioxine).

Les mesurages ont été effectués selon les normes suivantes :

- NF EN 1948-1 : prélèvement des PCDD-DF ;
- NF EN1948-2 : extraction et purification de PCDD-DF ;
- NF EN1948-3 : identification et quantification des PCDD-DF ;
- NF EN1948-4 : prélèvement et analyse des PCB de type dioxine ;
- XP CEN/TS 1948-5 : mesure semi-continue (prélèvement à long terme) ;
- GA X43-139 : guide d'application.

La mesure en semi-continu est réalisée au moyen d'un dispositif (en général AMESA) installé en aval du traitement des fumées. Les gaz prélevés de manière isocinétique passent à travers une cartouche de résine Amberlite XAD-2 adsorbant les polluants recherchés. Des marqueurs isotopiques ( $^{13}\text{C}12$ ) sont ajoutés avant prélèvement pour identifier des anomalies lors du prélèvement (ils ne sont pas utilisés pour la quantification). Durant toute la durée du prélèvement, le volume de fumée prélevé et la concentration en  $\text{O}_2$  sont mesurés toutes les 30 minutes et enregistrés. En fin de prélèvement et jusqu'à l'analyse, les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais.

Le dispositif de mesurage permet de déterminer une concentration moyenne en polluants durant la période de prélèvement (28 jours environ).

Compte tenu des similarités entre les PBDD-DF et les PCDD-DF ou PCB, les méthodes d'extraction et d'analyse sont très proches. Etant donné le fait qu'il n'existe pas de norme associée à cette famille chimique, les laboratoires d'analyses ont développé leur propre protocole, validé en interne.

Ces protocoles font tous appel aux mêmes techniques :

- D'extraction : extraction au Soxhlet des filtres et adsorbants avec un solvant organique avec ajout de marqueurs  $^{13}\text{C}12$  pour déterminer le rendement d'extraction et extraction liquide/liquide de la phase aqueuse avec un solvant organique ;
- De concentration : rassemblement des extraits et évaporation des solvants organiques ;
- De purification : sur plusieurs colonnes chromatographiques de nature différente afin d'éliminer les interférents.

Les analyses sont effectuées par chromatographie gazeuse qui permet d'identifier les isomères, couplée à la spectrométrie de masse haute résolution qui permet de différencier les congénères en fonction de leur degré de bromation. La quantification est effectuée à l'aide des marqueurs isotopiques injectés (méthode dite de dilution isotopique).

## 6.2 Congénères dosés

Les laboratoires de contrôle mandatés pour la réalisation des mesurages ont fait appel à leur laboratoire d'analyses habituel pour le dosage des PBDD-DF. Trois laboratoires d'analyses ont ainsi participé à l'étude.

Certains congénères bromés analogues aux PCDD-DF, parmi les 17 recherchés, ne peuvent être quantifiés du fait de l'absence d'étalons isotopiques.

Par ailleurs, l'identification et la séparation des congénères ayant le même degré de bromation restant délicates, les laboratoires consultés n'ont pas analysé tout à fait les mêmes séries de PBDD-DF.

*Tableau 3 : Dioxines et furanes bromés dosés selon les laboratoires.*

Laboratoire	I-TEF <sup>5</sup>	A	B	C
2378 -TeBDD	1	Oui	Oui	Oui
12378-PeBDD	0,5	Oui	Oui	Oui
123478-HxBDD	0,1	Oui (somme des 2 congénères)	Oui (somme des 2 congénères)	Oui (somme des 2 congénères)
123678-HxBDD	0,1			
123789-HxBDD	0,1	Oui	Oui	Oui
1234678-HpBDD	0,01	Oui	Oui	Oui
OcBDD	0,001	Oui	Oui	Oui
2378 -TeBDF	0,1	Oui	Oui	Oui
12378-PeBDF	0,05	Oui	Oui	Oui
23478-PeBDF	0,5	Oui	Oui	Oui
123478-HxBDF	0,1	Oui	Oui (somme des 2 congénères)	Oui
123678-HxBDF	0,1	Non		Non
234678-HxBDF	0,1	Non	Oui	Non
123789-HxBDF	0,1	Non	Oui	Non
1234678-HpBDF	0,01	Oui	Oui	Oui
1234789-HpBDF	0,01	Non	Oui	Non
OcBDF	0,001	Oui	Oui	Oui
2468-TeBDF	-	Oui	Non	Oui

Onze congénères bromés ayant les facteurs d'équivalents toxiques en PCDD-DF (I-TEF) les plus élevés ont été dosés systématiquement par tous les laboratoires. Pour les dioxines chlorées, les équivalents toxiques individuels de ces onze congénères représentent plus de 88% de la quantité d'équivalent toxique totale correspondant aux 17 congénères dosés. Si on applique cette donnée aux échantillons

5 Facteur international d'équivalent toxique pour les congénères chlorés.

faisant l'objet d'une analyse de dioxines bromées, le fait de ne pas doser l'ensemble des 17 congénères conduirait donc à une sous-estimation des résultats inférieure à 12% pour un échantillon présentant les 17 congénères de dioxines bromées en quantité équivalente.

Les listes des PCDD-DF et PCB dosés et leurs I-TEF sont présentés en annexe 1 de ce rapport.

## 6.3 Contrôles qualité

Différents tests permettant de s'assurer de la fiabilité et de la qualité des essais ont été effectués.

Les contrôles qualité suivants ont été réalisés durant les mesurages :

- Mise en œuvre des méthodes sur site selon les normes en vigueur : aucune non-conformité notable (qui aurait pu conduire à une invalidation des résultats) n'a été relevée lors des mesurages sur site par les laboratoires de contrôle ;
- Tests de fuite réalisés au début et à la fin de chaque essai : concluants, taux de fuite inférieur à 2 % du débit nominal ;
- Vérification de l'isocinétisme : conforme pour la majorité des essais (32 essais sur 44 réalisés), valeurs comprises entre -5 et +15% par rapport à l'état isocinétique théorique. Pour les essais présentant des écarts plus importants par rapport à l'isocinétisme théorique, il ne semble pas y avoir d'impact car les résultats sont comparables d'une campagne ou ligne à l'autre ;
- Blancs de site (uniquement pour les PCDD-DF) : tous les résultats des blancs de site disponibles (50% des lignes) sont conformes, inférieurs à 10 % de la VLE (0,1 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> à 11% d'O<sub>2</sub>) ;
- Taux de récupération de chaque marqueur isotopique (13C12) en PCDD-DF et PCB DL ajouté avant prélèvement : conforme pour 33 essais (valeurs comprises entre 50 et 130%). Pour certains essais, l'information n'a pas été transmise par le laboratoire (6 essais) ou des écarts sont relevés pour 5 essais (valeurs inférieures à 50 % ou supérieures à 130 %) mais sans que cela semble avoir d'impact, résultats comparables d'une campagne ou d'une ligne à l'autre ;
- Efficacité d'extraction : les taux de réapparition des marqueurs isotopiques (13C12) en PCDD-DF et PCB DL injectés avant extraction sont conformes pour 24 essais (valeurs comprises entre 50 et 130%). Pour certains essais, l'information n'a pas été transmise par le laboratoire (14 essais sur 44 réalisés) ou des écarts sont relevés (valeurs inférieures à 50 % pour 6 essais sur 44 réalisés) mais sans qu'il semble avoir un impact sur les résultats (résultat similaire d'une campagne à l'autre).

## 7 Exploitation des résultats

### 7.1 Expression des résultats

Les concentrations massiques en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF sont exprimées aux conditions normales de température et de pression (273 K et 101,3 kPa) sur gaz sec, et sont corrigées à une concentration d'oxygène de référence de 11%.

Les concentrations sont données en nanogrammes par mètre cube (valeur brute) et en nanogrammes par mètre cube en équivalent toxique international (I.TEQ).

Les facteurs d'équivalents toxiques des PBDD-DF retenus dans le cadre de la présente étude sont mentionnés dans le tableau précédent. Selon les préconisations formulées par des experts consultés par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) et le « United Nations Environment Programme » (UNEP) présentées dans la note de synthèse sur l'état des connaissances sur les dioxines et furanes bromés (INERIS, 2017) (cf. §1), des facteurs équivalents toxiques identiques à ceux des congénères de PCDD-DF correspondants (facteurs internationaux de l'OTAN) ont été retenus pour calculer un équivalent toxique en PBDD-DF.

## 7.2 Seuils de quantification

Les seuils de quantification sont reportés en annexe. Ils diffèrent selon les laboratoires, tout en restant homogènes et suffisamment faibles pour bien rendre compte des teneurs émises et comparer les concentrations mesurées à la valeur de 0,1 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> à 11% d'O<sub>2</sub><sup>6</sup>.

## 7.3 Mode de calcul et d'expression des concentrations lorsque celles-ci sont inférieures aux limites de quantification de la méthode et aux blancs de site

Les règles définies dans le document LAB REF 22 pour calculer et exprimer les résultats de mesurage ont été appliquées par tous les laboratoires de contrôle participant à l'étude.

Dans le cas présent (mesurages des PCDD-DF, PCB et PBDD-DF), où la concentration résulte d'une somme de différents composés, la somme est calculée en appliquant la règle suivante pour chaque composé :

si $C > LQ$	Le résultat est égal à la mesure
si $LD < C < LQ$	Composé détecté, le résultat est égal à $LQ/2$
Si $C < LD$	Composé non détecté, le résultat est noté égal à 0

LD : limite de détection

LQ : limite de quantification

Ces règles s'appliquent aux mesures et aux blancs de site, que ceux-ci soient issus d'une somme de résultats ou pas.

Par ailleurs, la mesure est à comparer au blanc de site. Le résultat est égal :

- A la concentration mesurée si la mesure est supérieure au blanc de site ;
- Au blanc de site, si la mesure est inférieure ou égale au blanc de site.

---

<sup>6</sup> Valeur limite en PCDD-DF (arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux)

## 8 Résultats

L'ensemble des résultats bruts (ou valeurs réelles) et en équivalent toxique obtenus est présenté dans les paragraphes suivants. Rappelons que seules les valeurs exprimées en équivalent toxique peuvent être comparées à la VLE en PCDD-DF.

Lors du traitement des données, lorsque des valeurs importantes ont été constatées, des échanges ont été réalisés dans les cas suivants :

- Lors de dépassement de la VLE pour les PCDD-DF, l'industriel a été contacté ainsi que son inspecteur DEAL,
- Lors de valeurs élevées pour les PBDD-DF ou PCB DL, l'industriel a été contacté afin d'échanger sur les résultats.

### Codification des lignes d'incinération investiguées :

Les lignes sont référencées en fonction de leur activité : UIDD ou site chimique (Chim).

Un numéro est attribué par site, à chaque ligne et également pour chaque campagne.

*Tableau 4 : Référence des lignes*

Références des sites	Nombre de lignes étudiées	Référence des lignes
UIDD1	2	UIDD1-L1C1 / UIDD1-L1C2 UIDD1-L2C1 / UIDD1-L2C2
UIDD2	3	UIDD2-L1C1 / UIDD2-L1C2 UIDD2-L2C1 / UIDD2-L2C2 UIDD2-L3C1 / UIDD2-L3C2
UIDD3	1	UIDD3-L1C1 / UIDD3-L1C2
UIDD4	1	UIDD4-L1C1 / UIDD4-L1C2
UIDD5	2	UIDDL1 : non réalisée UIDD5-L2C1 / UIDD5-L2C2 UIDD5-L3C1 / UIDD5-L3C2
UIDD6	3	UIDD6-L1C1 / UIDD6-L1C2 UIDD6-L2C1 / UIDD6-L2C2 UIDD6-L3C1 / UIDD6-L3C2
UIDD7	2	UIDD7-L1C1 / UIDD7-L1C2 UIDD7-L2C1 / UIDD7-L2C2
UIDD8	1	UIDD8-L1C1 / UIDD8-L1C2
UIDD9	2	UIDD9-L1C1 / UIDD9-L1C2 UIDD9-L2C1 / UIDD9-L2C2
Chim1	1	Chim1-L1C1 / Chim1-L1C2
Chim2	1	Chim2-L1C1 / Chim2-L1C2
Chim3	2	Chim3-L1C1 / Chim3-L1C2 Chim3-L2C1 / Chim3-L2C2
Chim4	1	Chim4-L1C1 / Chim4-L1C2

## 8.1 Tableaux récapitulatifs

Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après en dissociant les UIDD des sites chimiques.

Tableau 5 : Teneurs brutes (ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) – UIDD

Référence de la ligne	Concentration brute en ng/m <sup>3</sup> à O <sub>2</sub> de référence		
	PCDD-DF (somme de 17 congénères)	PCB (somme de 12 congénères)	PBDD-DF (somme de 14 congénères)
<b>UIDD</b>			
UIDD1-L1C1	0,048	20,494	0,006
UIDD1-L1C2	0,046	22,685	0,000
UIDD1-L2C1	0,030	23,660	0,004
UIDD1-L2C2	0,027	17,676	0,000
UIDD2-L1C1	0,271	0,665	0,000
UIDD2-L1C2	0,390	1,548	0,000
UIDD2-L2C1	0,254	0,243	0,000
UIDD2-L2C2	0,619	0,524	0,000
UIDD2-L3C1	0,191	30,434	0,001
UIDD2-L3C2	0,309	21,894	0,000
UIDD3-L1C1	0,093	0,212	0,000
UIDD3-L1C2	0,033	0,107	0,000
UIDD4-L1C1	0,112	0,090	0,006
UIDD4-L1C2	1,503	0,092	0,008
UIDD5-L2C1	0,421	0,033	0,001
UIDD5-L2C2	0,394	0,160	0,066
UIDD5-L3C1	0,006	0,008	0,014
UIDD5-L3C2	0,021	0,004	0,084
UIDD6-L1C1	1,805	1,657	0,013
UIDD6-L1C2	0,649	0,613	0,000
UIDD6-L2C1	0,864	0,401	0,004
UIDD6-L2C2	1,165	0,763	0,000
UIDD6-L3C1	7,480	2,197	0,003
UIDD6-L3C2	11,343	3,513	0,000
UIDD7-L1C1	0,006	0,024	0,000
UIDD7-L1C2	0,003	0,009	0,000
UIDD7-L2C1	0,007	0,008	0,000
UIDD7-L2C2	0,003	0,002	0,000
UIDD8-L1C1	0,018	1,003	0,000
UIDD8-L1C2	0,019	0,820	0,000
UIDD9-L1C1	0,015	0,076	0,000
UIDD9-L1C2	0,040	0,219	0,000
UIDD9-L2C1	0,028	0,083	0,000
UIDD9-L2C2	0,108	0,148	0,000

Tableau 6 : Teneurs ramenées en équivalent toxique (ng I.TEQ/ m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) - UIDD

Référence de la ligne	Concentration en ng I.TEQ/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à O <sub>2</sub> de référence		
	PCDD-DF (somme de 17 congénères)	PCB (somme de 12 congénères)	PBDD-DF (somme de 14 congénères)
<b>UIDD</b>			
UIDD1-L1C1	0,006	0,004	0,001
UIDD1-L1C2	0,005	0,005	0,000
UIDD1-L2C1	0,005	0,004	0,002
UIDD1-L2C2	0,004	0,002	0,000
UIDD2-L1C1	0,019	0,009	0,000
UIDD2-L1C2	0,041	0,021	0,000
UIDD2-L2C1	0,018	0,003	0,000
UIDD2-L2C2	0,045	0,007	0,000
UIDD2-L3C1	0,020	0,796	0,000
UIDD2-L3C2	0,023	0,328	0,000
UIDD3-L1C1	0,016	0,002	0,000
UIDD3-L1C2	0,006	0,001	0,000
UIDD4-L1C1	0,015	0,001	0,002
UIDD4-L1C2	0,033	0,001	0,002
UIDD5-L2C1	0,019	0,001	0,000
UIDD5-L2C2	0,016	0,003	0,004
UIDD5-L3C1	0,000	0,000	0,002
UIDD5-L3C2	0,000	0,000	0,004
UIDD6-L1C1	0,085	0,018	0,005
UIDD6-L1C2	0,041	0,010	0,000
UIDD6-L2C1	0,051	0,005	0,001
UIDD6-L2C2	0,074	0,009	0,000
UIDD6-L3C1	0,308	0,028	0,001
UIDD6-L3C2	0,578	0,051	0,000
UIDD7-L1C1	0,000	0,000	0,000
UIDD7-L1C2	0,000	0,000	0,000
UIDD7-L2C1	0,000	0,000	0,000
UIDD7-L2C2	0,000	0,000	0,000
UIDD8-L1C1	0,003	0,019	0,000
UIDD8-L1C2	0,004	0,017	0,000
UIDD9-L1C1	0,001	0,000	0,000
UIDD9-L1C2	0,006	0,001	0,000
UIDD9-L2C1	0,004	0,001	0,000
UIDD9-L2C2	0,014	0,002	0,000

Tableau 7 : Teneurs brutes (ng/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) – sites chimiques

Référence de la ligne	Concentration brute en ng/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à O <sub>2</sub> de référence		
	PCDD-DF (somme de 17 congénères)	PCB (somme de 12 congénères)	PBDD-DF (somme de 14 congénères)
<b>Site chimique</b>			
Chim1-L1C1	5,756	0,004	0,001
Chim1-L1C2	0,006	0,003	0,004
Chim2-L1C1	0,001	0,003	0,000
Chim2-L1C2	0,032	0,065	0,000
Chim3-L1C1	0,028	0,067	0,000
Chim3-L1C2	0,048	0,058	0,000
Chim3-L2C1	0,023	0,110	0,000
Chim3-L2C2	0,059	0,354	0,000
Chim4-L1C1	0,023	0,022	0,000
Chim4-L1C2	0,009	0,011	0,000

Tableau 8 : Teneurs ramenées en équivalent toxique (ng I.TEQ/ m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) – sites chimiques

Référence de la ligne	Concentration en ng I.TEQ/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à O <sub>2</sub> de référence		
	PCDD-DF (somme de 17 congénères)	PCB (somme de 12 congénères)	PBDD-DF (somme de 14 congénères)
<b>Site chimique</b>			
Chim1-L1C1	0,021	0,000	0,000
Chim1-L1C2	0,000	0,000	0,000
Chim2-L1C1	0,000	0,000	0,000
Chim2-L1C2	0,003	0,000	0,000
Chim3-L1C1	0,001	0,000	0,000
Chim3-L1C2	0,001	0,000	0,000
Chim3-L2C1	0,001	0,000	0,000
Chim3-L2C2	0,002	0,001	0,000
Chim4-L1C1	0,002	0,000	0,000
Chim4-L1C2	0,001	0,000	0,000

## 8.2 Dioxines et furanes chlorés

Les résultats de dioxines et furanes chlorés par ligne en valeur brute sont présentés en Figure 1.

En valeur brute, pour les UIDD, les teneurs associées à 16 lignes sur 17 lignes testées sont inférieures à 2 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> hormis pour les 2 valeurs de la ligne 3 de l'UIDD6 (7,5 et 11,3 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> respectivement).

Concernant les sites chimiques, les teneurs associées à 4 lignes sur 5 lignes testées sont inférieures à 0,06 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> hormis pour la 1<sup>ère</sup> campagne sur la ligne 1 du site chimique 1 (5,8 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>).

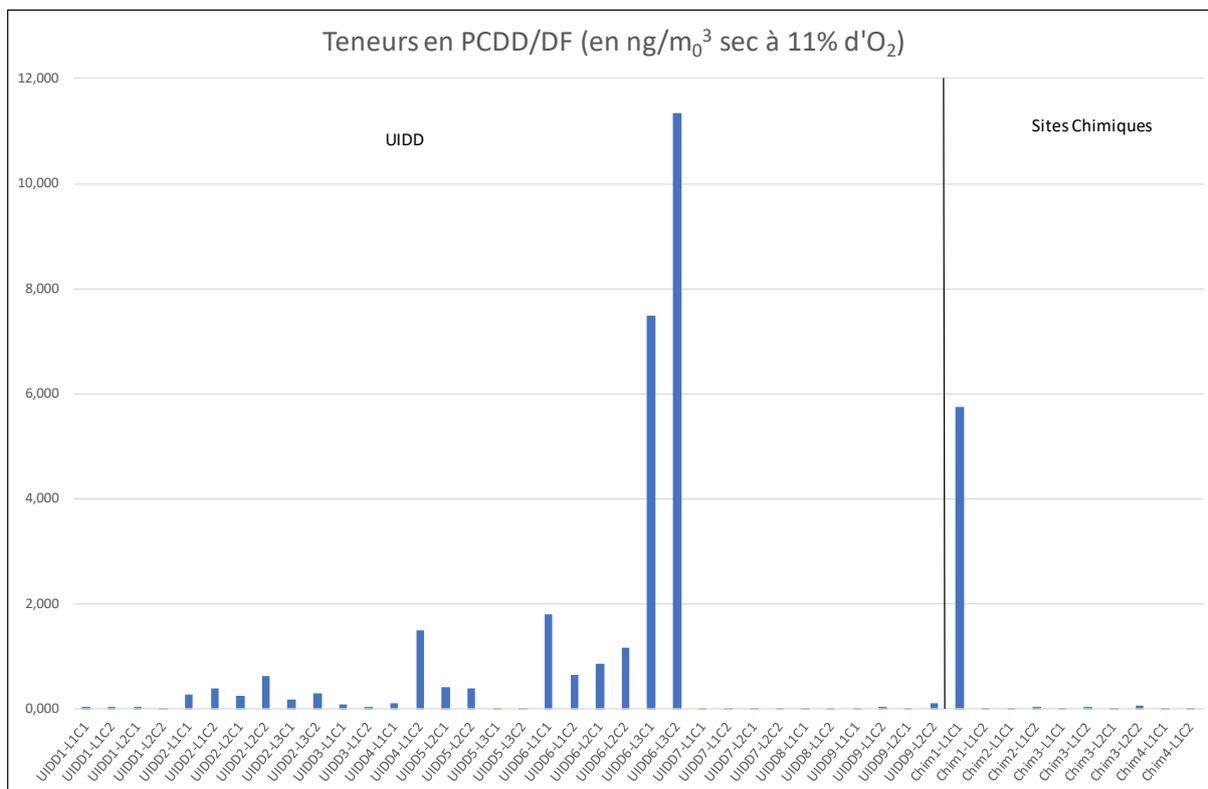


Figure 1 : Teneurs brutes en PCDD-DF

S'agissant des résultats en équivalent toxique présentés en Figure 2, puisque les congénères dioxines comprenant 7 et 8 atomes de chlore ayant de faible équivalent toxique sont largement majoritaires, les teneurs en dioxines et furanes chlorés exprimées en équivalent toxique sont faibles et inférieures à la VLE à l'exception de la ligne 3 de l'UIDD6 dont les 2 résultats sont supérieurs à la VLE (entre 3 et 5,8 fois). Pour cette dernière ligne, des échanges ont eu lieu avec l'inspecteur. Le système de traitement des fumées ne semble actuellement pas suffisamment performant pour éliminer les PCDD-DF. Des travaux sont en cours pour améliorer l'efficacité de ce dispositif.

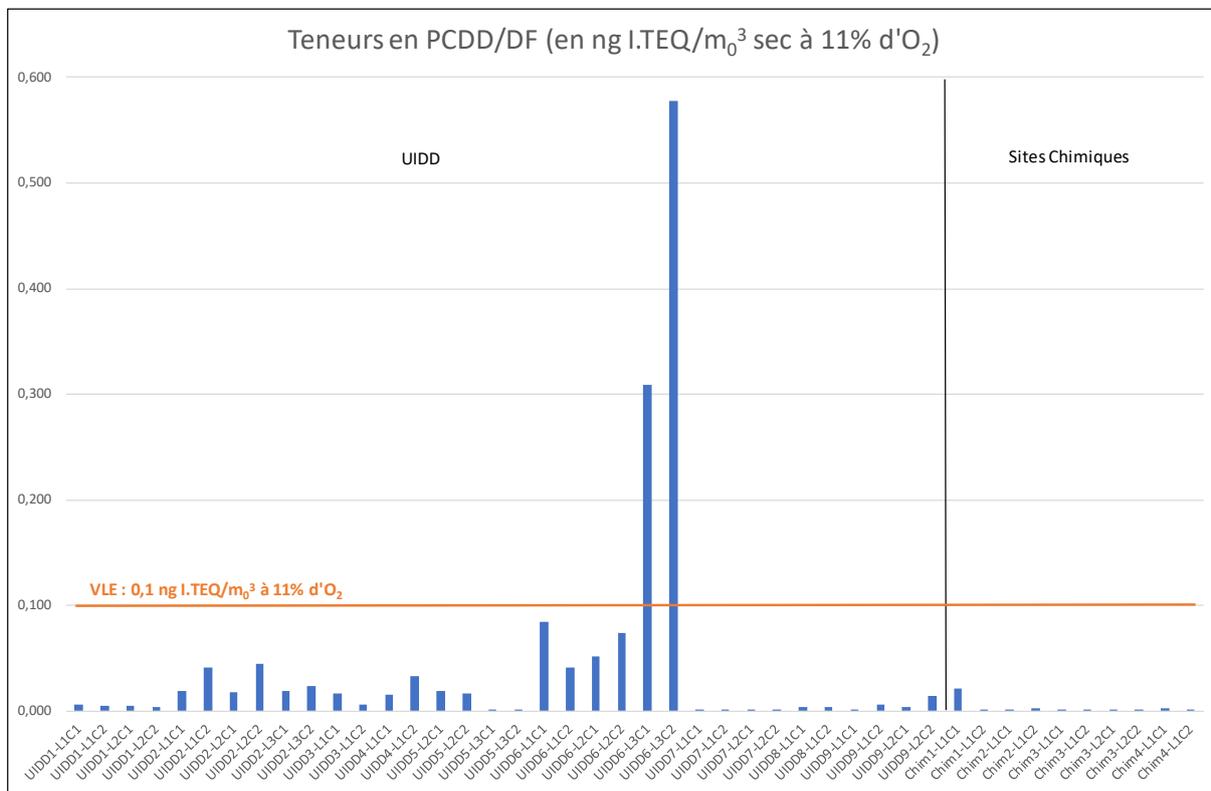


Figure 2 : Teneurs en dioxines et furanes chlorés exprimées en équivalent toxique

Les 2 figures ci-après présentent les profils moyens des 17 congénères PCDD-DF. Les profils sont peu similaires pour les 2 types d'activités.

Pour les UIDD 4 composés ressortent : le 1234678-HpCDF puis l'OcDD, l'OcCDF et le 1234678-HpCDD.

Pour les sites chimiques, c'est la campagne 1 de la ligne 1 du site chimique 1 qui contribue essentiellement aux résultats, avec le congénère OcDF qui est largement majoritaire puis le 1234678-HpCDF et l'OcDD.

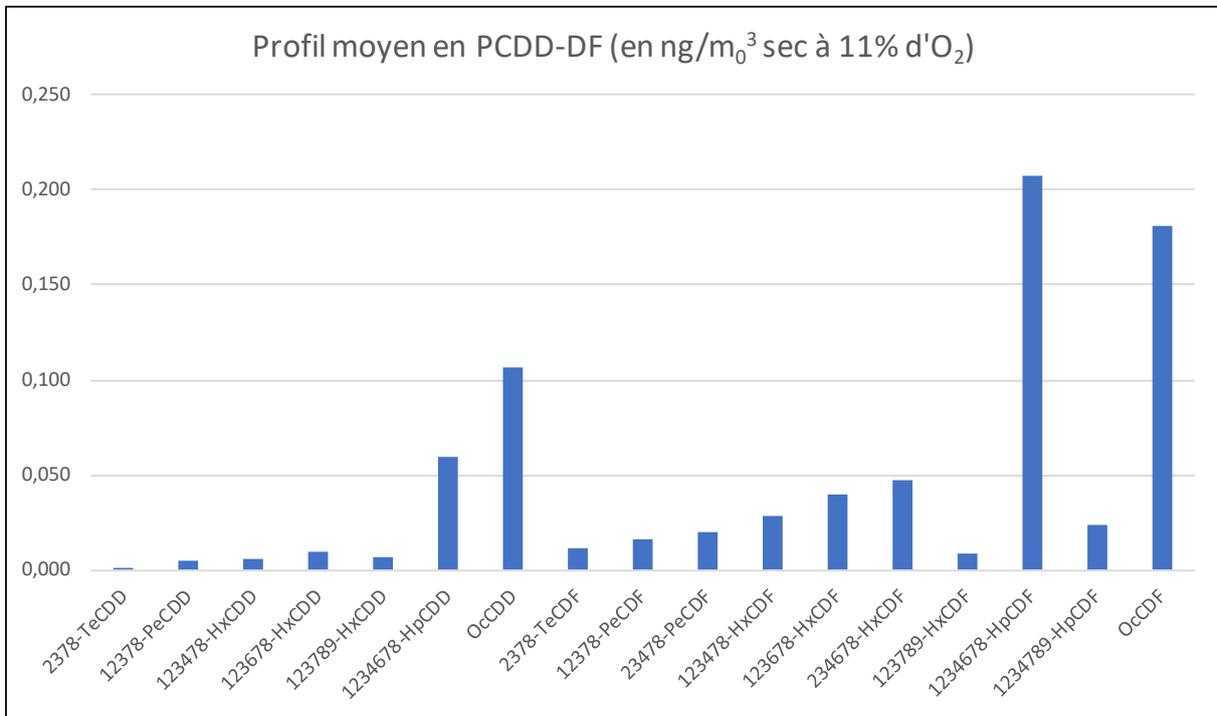


Figure 3 : Profil moyen des 17 congénères PCDD-DF pour l'ensemble des sites

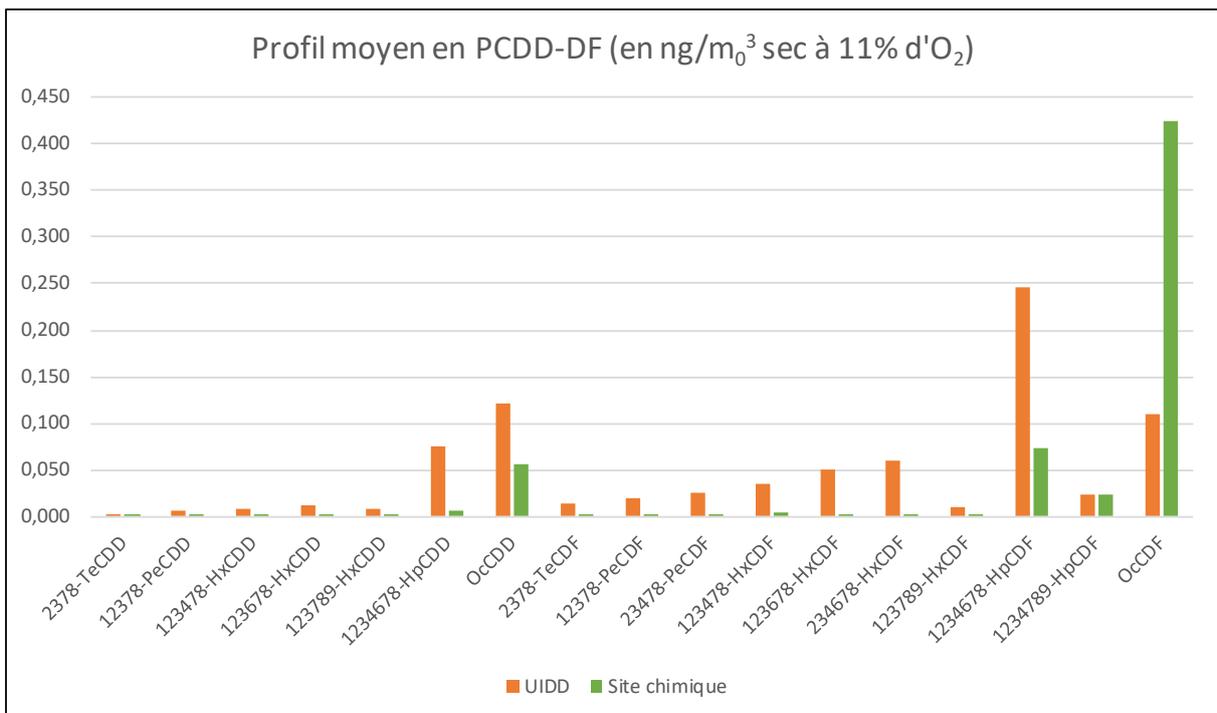


Figure 4 : Profil moyen des 17 congénères PCDD-DF en fonction du type de site

### 8.3 PCB DL

Les résultats de PCB DL par ligne en valeur brute sont présentés en Figure 5.

En valeur brute, les teneurs sont inférieures à 4 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception de 3 lignes : les 2 lignes de l'UIDD1 (entre 17,7 et 23,7 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) et la ligne 3 de l'UIDD 2 (21 et 30 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>).

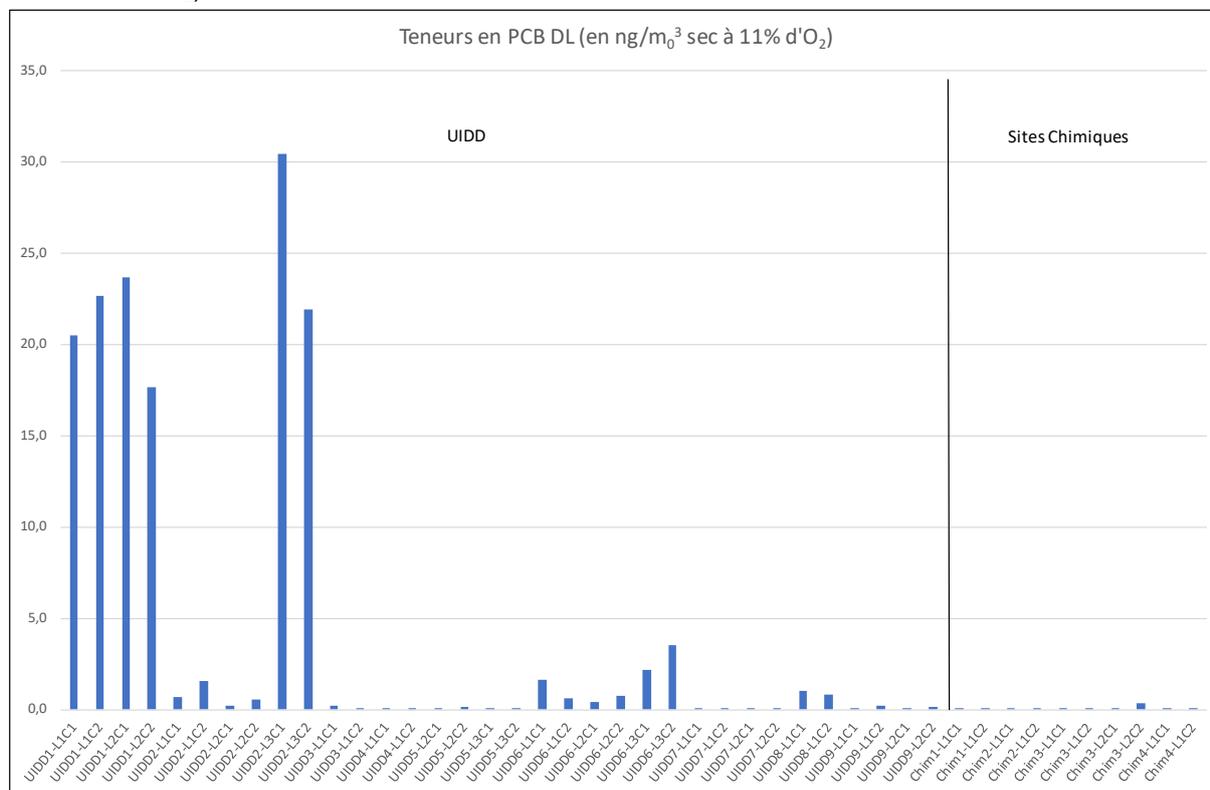


Figure 5 : Teneurs brutes en PCB DL

Les résultats en équivalent toxique sont présentés en Figure 6. Compte tenu des faibles facteurs d'équivalent toxique de ces molécules, toutes les valeurs exprimées en équivalent toxique sont faibles à l'exception de celles de la ligne 3 de l'UIDD2 dont les 2 résultats sont 3 et 8 fois plus élevés que la VLE en PCDD-DF. Cette valeur relativement élevée est liée à la présence du PCB 126 qui dispose du facteur d'équivalent toxique (0,1) le plus élevé de cette famille chimique. Aucun dysfonctionnement de l'installation ou non-conformité analytique permettant d'expliquer cette valeur n'ont été déclarés par l'industriel et le laboratoire de contrôle. Après échange avec l'industriel, il s'avère que la ligne concernée est dédiée au traitement de déchets halogénés.

Notons que ces teneurs élevées en PCB DL ne s'accompagne pas d'une augmentation des teneurs en dioxines et furanes chlorés et bromés qui restent très faibles. Le résultat obtenu est donc très probablement à mettre en lien avec la nature des produits entrants incinérés car c'est une ligne dédiée aux déchets halogénés.

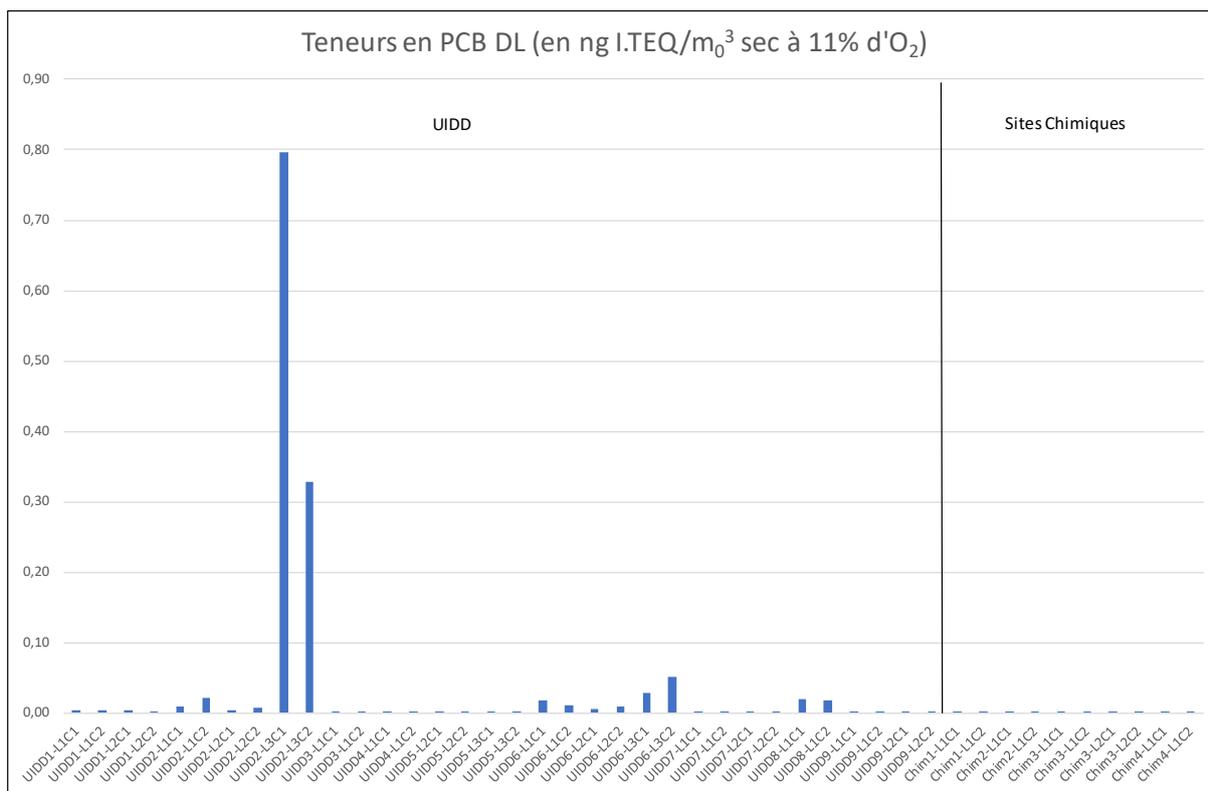


Figure 6 : Teneurs en PCB DL exprimées en équivalent toxique

Les 2 figures ci-après présentent les profils moyens des 12 congénères PCB DL. Les profils sont différents pour les 2 types d'activités.

Pour les UIDD, c'est la ligne 3 de l'UIDD2 qui contribue majoritairement au résultat avec le PCB 118 comme congénère principal ; les autres PCB sont présents mais à des teneurs moins élevées.

Pour les sites chimiques, les teneurs en PCB étant très faibles, seul le PCB 118 ressort.

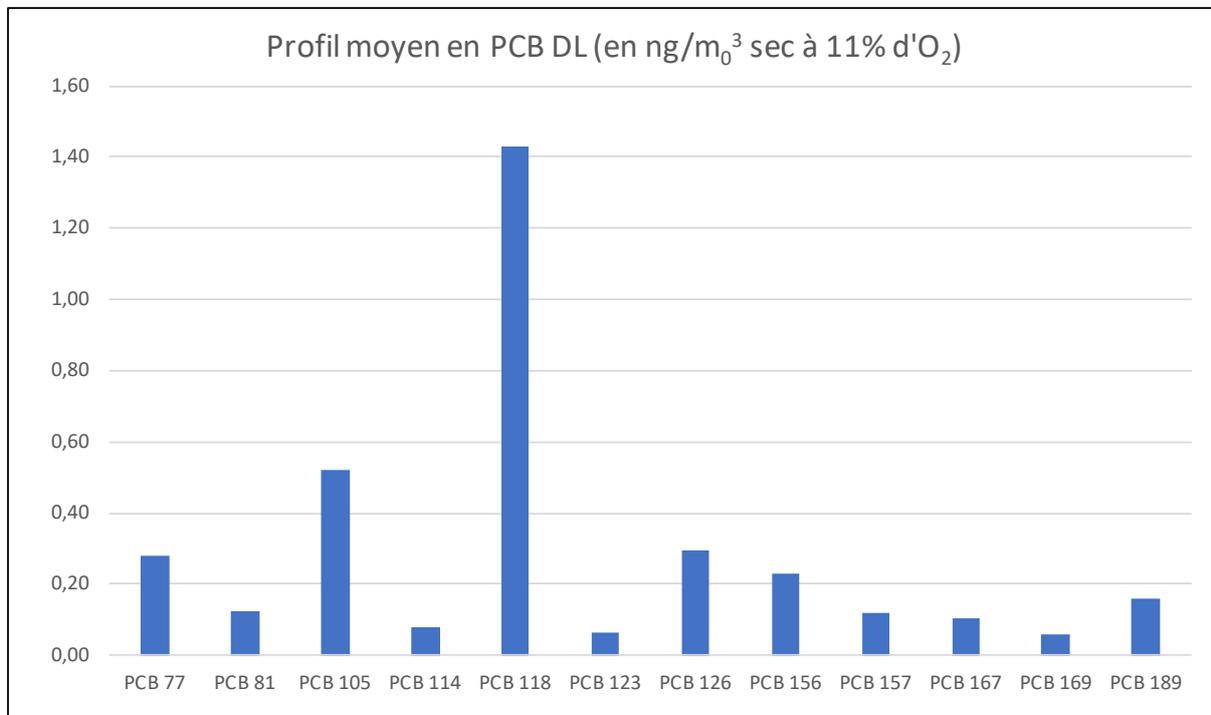


Figure 7 : Profil moyen en PCB DL pour l'ensemble des sites

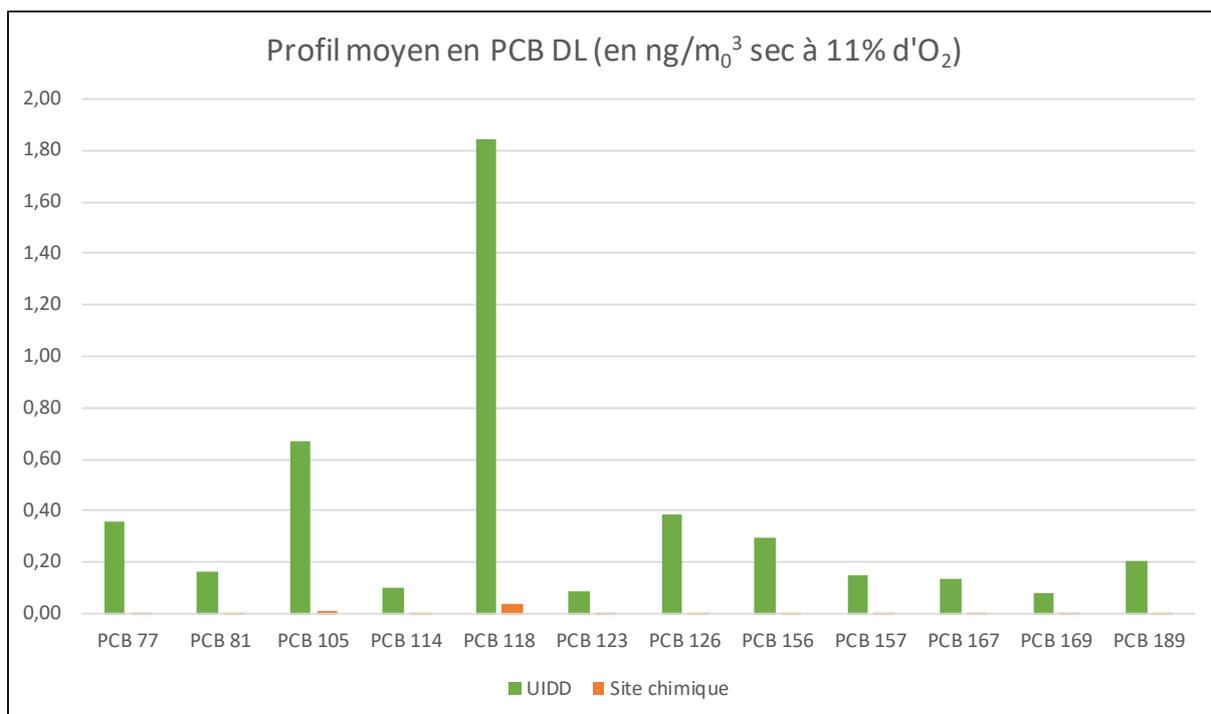


Figure 8 : Profil moyen en PCB DL en fonction du type de site

## 8.4 PBDD-DF

La figure 9 présente les teneurs brutes en PBDD-DF.

En valeur brute, les teneurs sont inférieures à 0,02 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception des valeurs mesurées lors de la 2<sup>ème</sup> campagne sur la ligne 2 et la ligne 3 de l'UIDD5.

Pour ces 2 lignes, les teneurs de 0,066 et 0,084 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> sont principalement liées à la présence de 1234678-HpBDD et OcBDD ayant des facteurs en équivalent toxique faibles, respectivement 0,01 et 0,001.

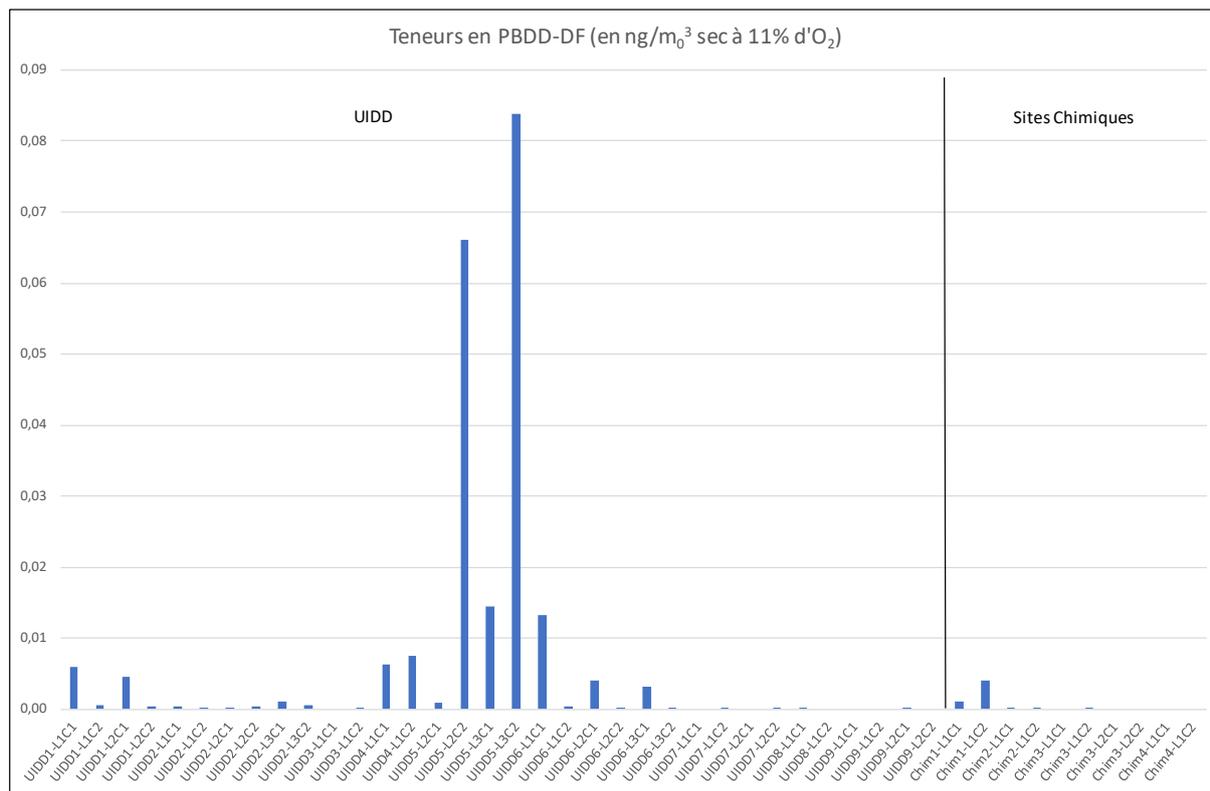


Figure 9 : Teneurs brutes en dioxines et furanes bromés

En équivalent toxique (figure 10), toutes les valeurs déterminées sont faibles (inférieures à 0,006 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11 % d'O<sub>2</sub>) et donc inférieures à 6 % de la valeur limite à l'émission (VLE) pour les dioxines chlorées (0,1 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11 % d'O<sub>2</sub>).

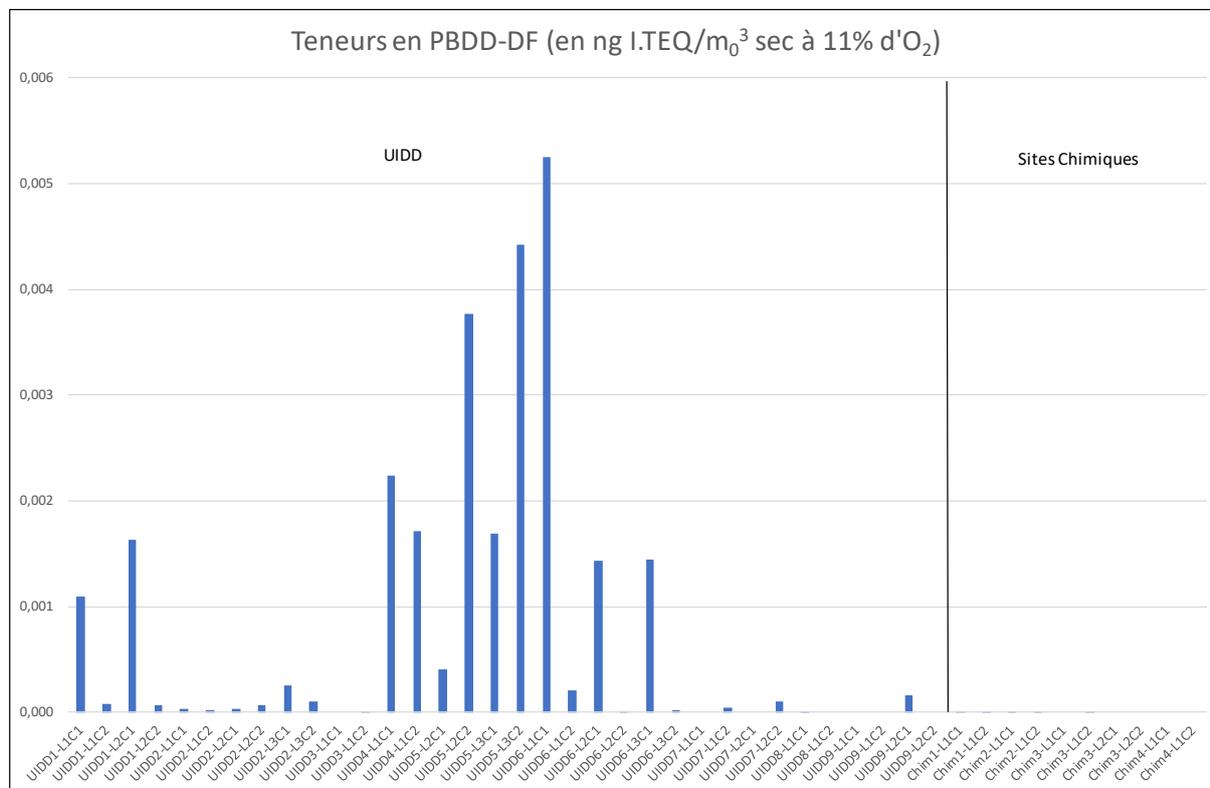


Figure 10 : Teneurs en dioxines et furanes bromés exprimées en équivalent toxique

Les 2 figures ci-après présentent les profils moyens des PBDD-DF. Les profils sont différents pour les 2 types d'activités.

Le profil moyen en PBDD-DF présenté en

Figure 101 est très influencé par les résultats obtenus sur les 2 lignes de l'UIDD5 où les congénères 1234678-HxBDD et OcBDD sont majoritaires.

Pour les sites chimiques, le profil est influencé par la ligne du site chimique 1 où le congénère OcBDF est majoritaire.

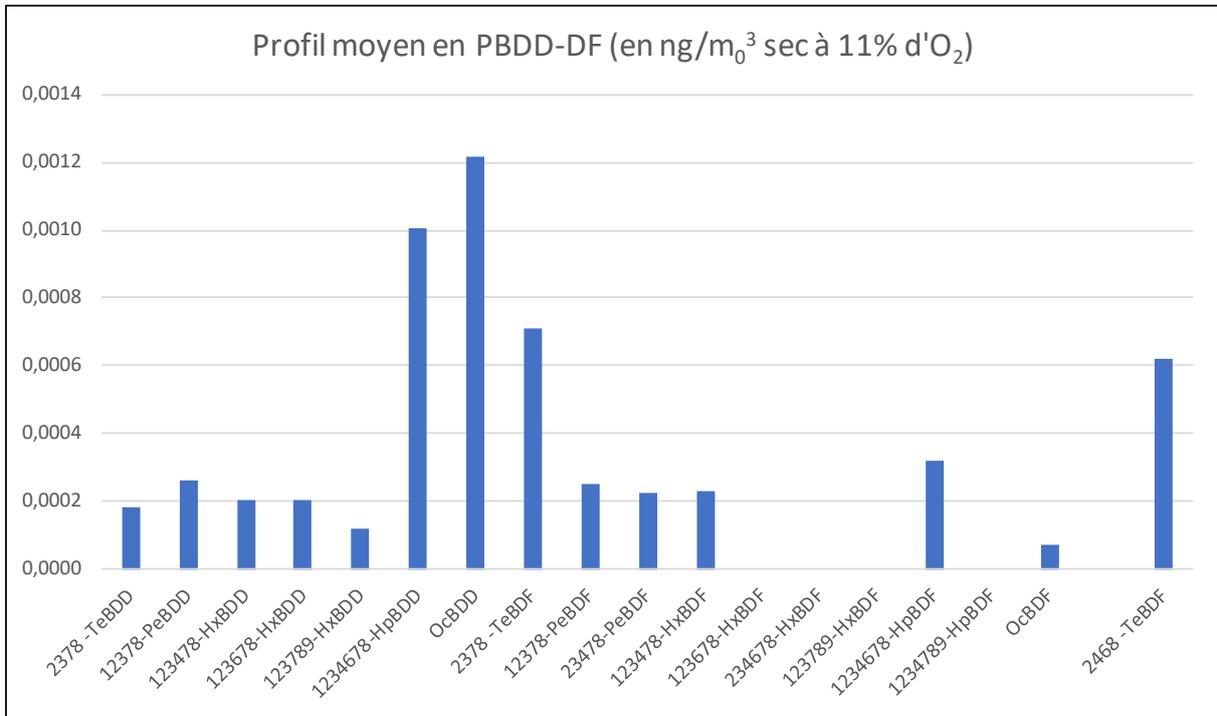


Figure 11 : Profil moyen en dioxines et furanes bromés pour l'ensemble des sites

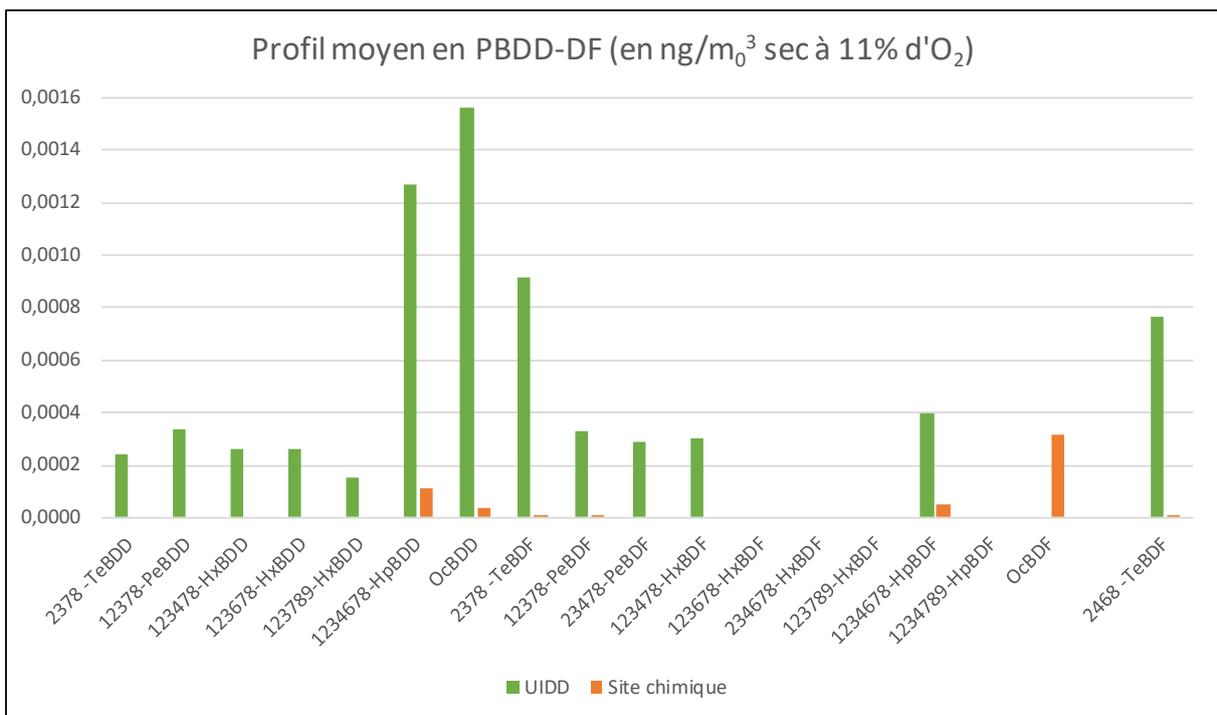


Figure 12 : Profil moyen en dioxines et furanes bromés en fonction du type de site

## 8.5 Ratio PCB-DL / PCDD-DF

Les ratio PCB-DL / PCDD-DF en équivalent toxique pour chaque ligne sont présentés en

Figure 13. Deux lignes présentent lors des 2 campagnes, des ratio PCB-DL / PCDD-DF atypiques par rapport aux autres lignes : la ligne 3 de l'UIDD2 (ratio de 4 073 et 1 404 % respectivement) et la ligne de l'UIDD8 (ratio de 558 et 468 % respectivement).

Si l'on ne tient pas compte de ces 2 lignes, en équivalent toxique, la teneur moyenne en PCB DL représente 18 % de la teneur en PCDD-DF correspondante.

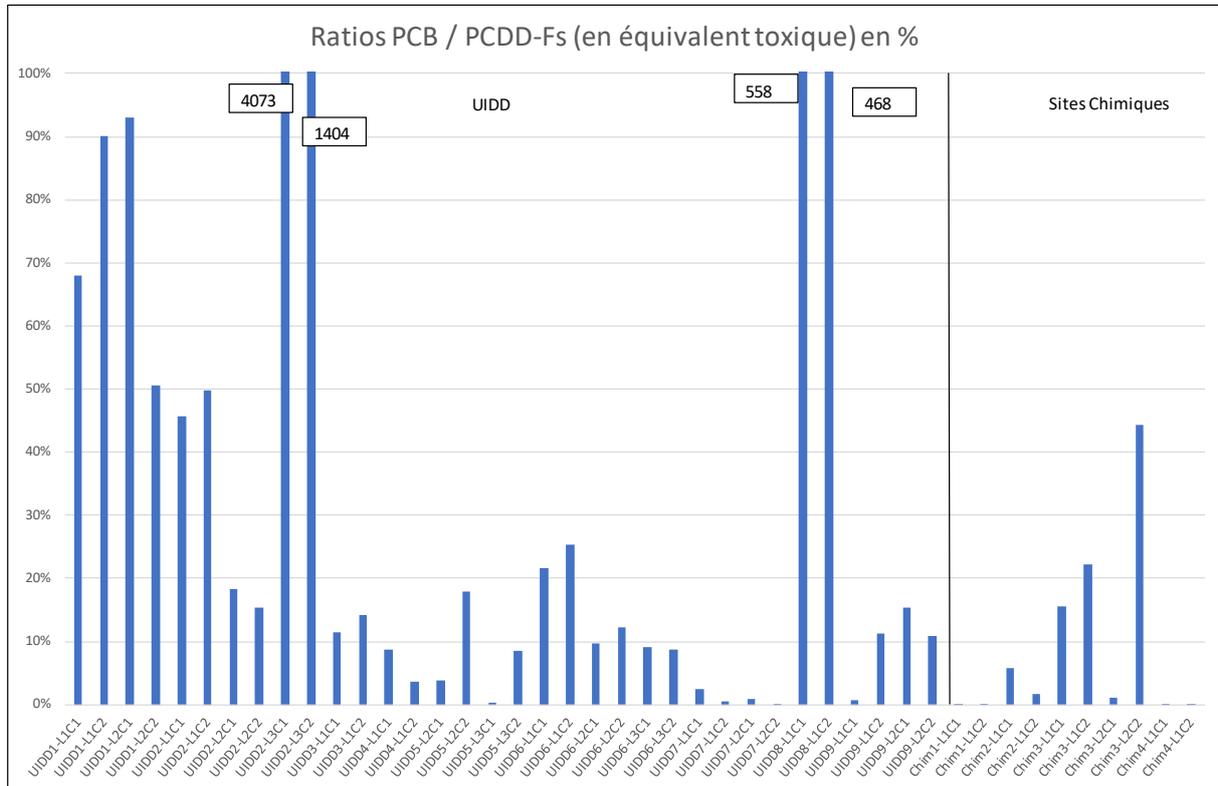


Figure 13 : Ratios PCB DL / PCDD-DF (en I.TEQ)

## 8.6 Ratio PBDD-DF / PCDD-DF

Les ratio PBDD-DF / PCDD-DF en équivalent toxique pour chaque ligne sont présentés en Figure 14. En équivalent toxique, la ligne 3 de l'UIDD5 a des teneurs en PBDD-DF de l'ordre de 5 à 10 fois celles des PCDD-DF.

La teneur moyenne en équivalent toxique en PBDD-DF représente 39% de la teneur en PCDD-DF correspondante. Si l'on retire la ligne 3 de l'UIDD5 (501 et 990 %), la teneur moyenne en PBDD-DF représente 5,0 % de la teneur en PCDD-DF correspondante, avec des valeurs comprises entre 0 et 51% hors UIDD5-L3.

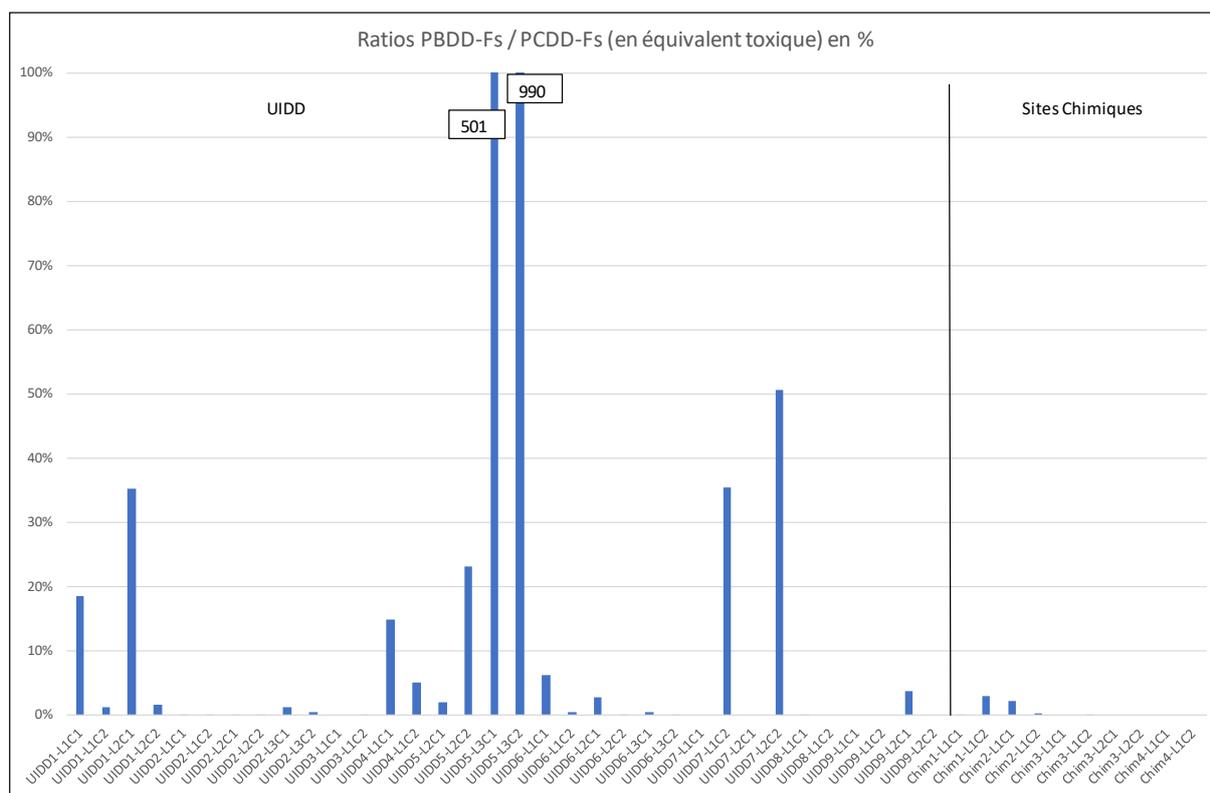


Figure 14 : Ratios PBDD-DF / PCDD-DF (en I.TEQ)

## 8.7 Ratio PBDD-DF / cumul PCDD-DF + PCB + PBDD-DF

Les ratio PBDD-DF / cumul (PCDD-DF +PCB + PBDD-DF) en équivalent toxique pour chaque ligne sont présentés en

Figure 15.

En équivalent toxique, la ligne 3 de l'UIDD5 a des teneurs en PBDD-DF qui représentent 83 % et 90 % du cumul des teneurs des 3 familles étudiées.

Si l'on retire les 2 résultats de cette ligne, les teneurs en PBDD-DF représentent 3,3 % du cumul des teneurs des 3 familles étudiées.

En distinguant les UIDD des sites chimiques :

- Pour les UIDD les teneurs en PBDD-DF représentent 4,2 % du cumul des teneurs des 3 familles étudiées (en ne tenant pas compte de la ligne 3 de l'UIDD5),
- Pour les sites chimiques, les teneurs en PBDD-DF représentent 0,5 % du cumul des teneurs des 3 familles étudiées.

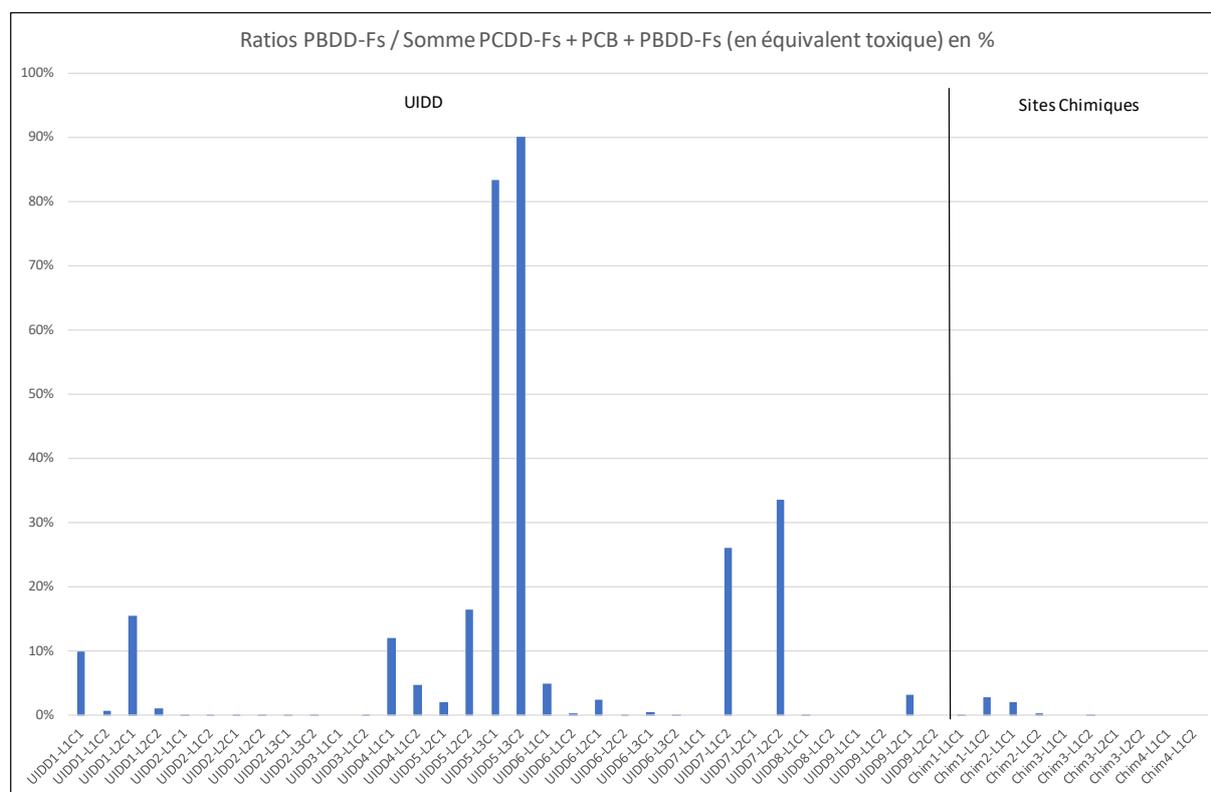


Figure 15 : Ratios PBDD-DF / somme PCDD-DF + PCB DL + PBDD-DF (en I.TEQ)

## 8.8 Valeurs cumulées (somme des teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF)

Toutes les teneurs cumulées (

Figure 16) par ligne d'incinération sont inférieures à la VLE en PCDD-DF de 0,1 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>, à l'exception des valeurs de 3 lignes réparties sur deux UIDD :

- UIDD2-L3 avec des teneurs de 0,815 et 0,352 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> liées aux teneurs élevées en PCB DL qui représentent 98 et 93% des teneurs cumulées par rapport à la VLE en PCDD-DF;
- UIDD6 pour 2 lignes :
  - o La ligne 3 : avec des teneurs de 0,338 et 0,629 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> liées aux teneurs élevées en PCDD-DF qui représentent 91 et 92% des teneurs cumulées par rapport à la VLE ;
  - o La ligne 1 avec pour la 1<sup>ère</sup> campagne une teneur de 0,108 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> liée à 78% aux PCDD-DF et à 17% aux PCB DL.

Aucun des dépassements de VLE observé n'est dû à une teneur élevée en PBDD-DF.

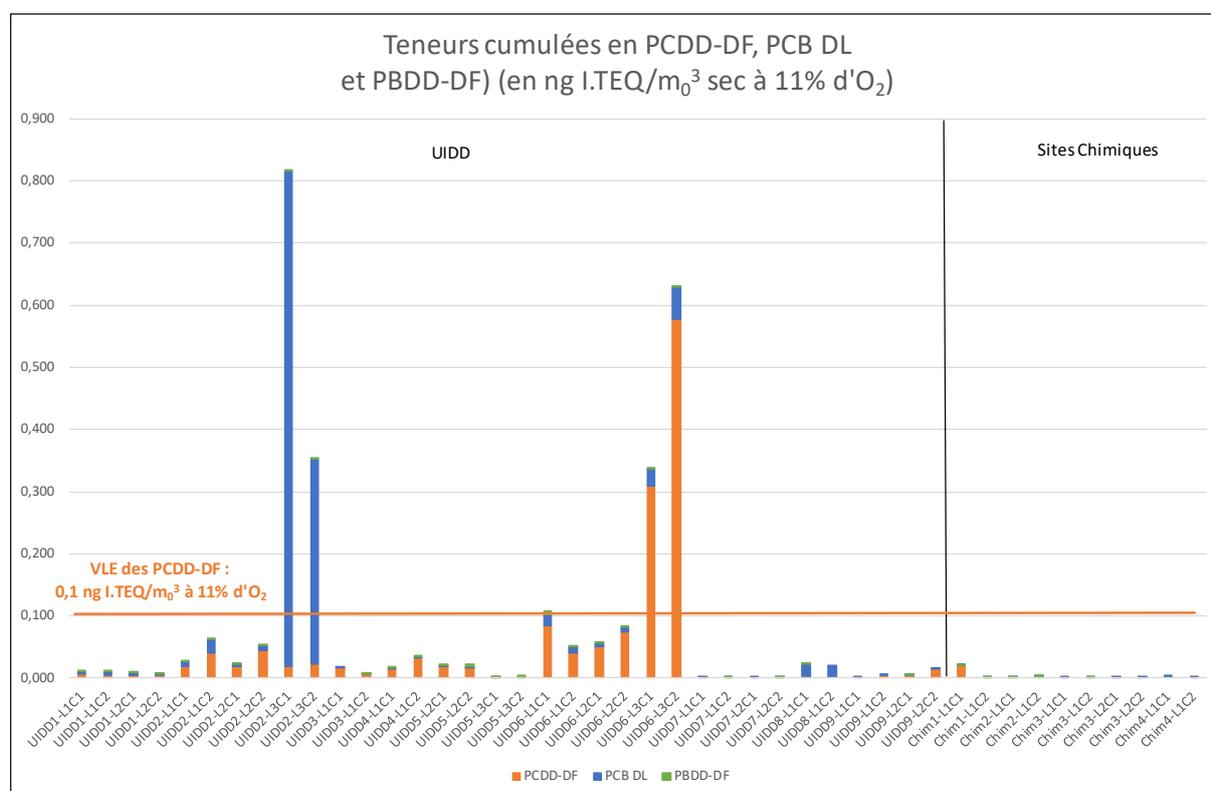


Figure 16 : Teneurs cumulées en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF

## 8.9 Influence du type de traitement

L'influence du type de traitement (sec ou humide) a été observée sur la répartition des résultats.

Concernant les PBDD-DF, il est constaté que :

- Les teneurs brutes sont plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 10 sur la moyenne et d'un facteur 8 sur la valeur maximale ;
- Les teneurs à I.TEQ sont un peu plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 3 sur la moyenne mais quasiment identiques sur la valeur maximale.

*Tableau 9 : Teneurs moyennes (minimum – maximum) en polluants en fonction des dispositifs d'épuration installés sur les installations sélectionnées*

<b>Traitement des fumées</b>	<b>Humide</b>	<b>Sec</b>
Nombre de lignes	16	6
Teneurs en PCDD-DF en ng/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	0,99 (0,0012 – 11,3)	0,23 (0,0056 – 1,50)
Teneurs en PCB DL en ng/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	4,74 (0,0023 – 30,4)	0,103 (0,0039 – 0,2190)
Teneurs en PBDD-DF en ng/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	0,0013 (0,0000 – 0,0133)	0,0149 (0,0000 – 0,0838)
Teneurs en PCDD-DF en ng I.TEQ/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	0,0426 (0,00005 – 0,5775)	0,0110 (0,0003 – 0,0335)
Teneurs en PCB DL en ng I.TEQ/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	0,0419 (0,0000 – 0,7956)	0,0010 (0,0000 – 0,0029)
Teneurs en PBDD-DF en ng I.TEQ/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11% d'O <sub>2</sub>	0,0004 (0,0000 – 0,0053)	0,0012 (0,0000 – 0,0044)

## 9 Conclusions

L'objectif de l'étude était de fournir les premières données nationales sur les émissions de PBDD-DF de sites français traitant des déchets dangereux. Pour cela, des mesures à l'émission de 22 lignes réparties sur 13 sites ont été réalisées au cours du 2<sup>nd</sup> semestre 2021.

Ces mesures ont été effectuées, à l'occasion des contrôles habituels menés dans le cadre de l'autosurveillance, sur les supports de prélèvement mensuel en semi-continu dédiés à l'autosurveillance. Pour chaque ligne, 2 campagnes d'un mois chacune ont été réalisées. Ainsi, au total, 44 mesurages ont été effectués sur des UIDD et sites chimiques. Sur sites, plusieurs lignes d'incinération ont fait l'objet de mesure.

Les PCB DL ont également été mesurés et les résultats des analyses de PCDD-DF effectuées par les exploitants recueillis.

En l'absence de facteurs d'équivalence toxique spécifiques aux PBDD-DF, les valeurs relatives aux congénères homologues chlorés ont été retenues.

Certains congénères de PBDD-DF ne sont pas dosés par manque d'étalon. Cependant, tous les laboratoires dosent à minima systématiquement les onze congénères qui disposent des équivalents toxiques les plus élevés. Pour les dioxines chlorées, les équivalents toxiques individuels de ces 11 congénères représentent plus de 88% de la quantité d'équivalent toxique correspondant aux 17 congénères dosés.

Pour les PCB DL, les facteurs d'équivalence toxique sont ceux définis par l'OMS en 1998.

Dans la démarche de l'étude, lorsque des valeurs importantes ont été constatées, des échanges ont été réalisés dans les cas suivants :

- Lors de dépassement de la VLE pour les PCDD-DF, l'industriel a été contacté ainsi que son inspecteur DEAL,
- Lors de valeurs élevées pour les PBDD-DF ou PCB DL, l'industriel a été contacté afin d'échanger sur les résultats.

Concernant les PCDD-DF, pour les UIDD, les teneurs brutes sont inférieures à 2 ng/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> hormis les 2 valeurs de la ligne 3 de l'UIDD6 (7,5 et 11,3 ng/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>). Pour cette dernière ligne, des échanges ont eu lieu avec l'inspecteur. Le système de traitement des fumées ne semble actuellement pas suffisamment performant pour éliminer les PCDD-DF. Des travaux sont en cours pour améliorer l'efficacité de ce dispositif. Aucun impact n'a été constaté sur les émissions de PBDD-DF qui sont faibles sur cette ligne, probablement du fait d'une moindre formation de ces polluants.

Concernant les sites chimiques, les teneurs brutes sont très faibles (inférieures à 0,06 ng/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>) hormis les résultats obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> campagne sur la ligne 1 du site chimique 1 (5,8 ng/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>).

En équivalent toxique, tous les résultats des 5 lignes des sites chimiques sont inférieurs à la VLE (0,1 ng I.TEQ/m<sub>0</sub><sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub>). Pour les UIDD, les résultats sont inférieurs à la VLE pour 16 lignes et sont supérieurs à la VLE pour la ligne 3 de l'UIDD6 (teneurs entre 3 et 5,8 fois la VLE).

La teneur moyenne des PCB DL, en équivalent toxique représente 18 % de la teneur en PCDD-DF correspondante (fourchette de valeurs comprises entre 0 et 94 %), en excluant 2 lignes de 2 UIDD (2 lignes sur 17 lignes) présentant des résultats très élevés : ligne 3 de l'UIDD2 (4 073 et 1 404 %) et la ligne de l'UIDD8 (558 et 468 %).

Notons que les teneurs élevées en PCB DL observées sur la ligne 3 de l'UIDD2 et la ligne de l'UIDD8 ne s'accompagnent pas d'une augmentation des teneurs en dioxines et furanes chlorés et bromés qui restent très faibles. Le résultat obtenu est donc très probablement lié à la nature des produits entrants incinérés notamment sur la ligne de l'UIDD2 dédiée aux déchets halogénés.

En valeur brute, les teneurs en PBDD-DF sont inférieures à 0,02 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> à l'exception des valeurs mesurées lors de la 2<sup>ème</sup> campagne sur la ligne 2 et la ligne 3 de l'UIDD5.

Pour ces lignes, les teneurs de 0,066 et 0,084 ng/m<sup>3</sup> sec à 11% d'O<sub>2</sub> sont principalement liées à la présence de 1234678-HpBDD et OcBDD ayant des facteurs en équivalent toxique faibles, respectivement 0,01 et 0,001.

En équivalent toxique, toutes les valeurs en PBDD-DF déterminées sont faibles (inférieures à 0,006 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11 % d'O<sub>2</sub>) et donc inférieures à 6% de la valeur limite à l'émission (VLE) pour les dioxines chlorées (0,1 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> sec à 11 % d'O<sub>2</sub>).

La teneur moyenne en équivalent toxique en PBDD-DF représente 5% de la teneur en PCDD-DF correspondante, si l'on écarte la ligne 3 de l'UIDD5 qui est la seule sur 17 lignes à présenter des résultats très élevés (501 et 990%),

En moyenne sur les 17 lignes étudiées, les PBDD-DF représentent 3,3% de l'équivalent toxique global (cumul des PCDD-DF, PCB DL et PCDD-DF)..

En l'absence de résultats de mesures en amont des lignes étudiées, il est difficile de conclure sur l'efficacité des systèmes de traitement. Néanmoins, les faibles valeurs mesurées en sortie des lignes laissent supposer une certaine efficacité de traitement.

L'influence du type de traitement effectué (sec ou humide) a été observé sur la répartition des résultats des mesures de PBDD-DF. Ainsi :

- Les teneurs brutes sont plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 10 sur la moyenne et d'un facteur 8 sur la valeur maximale ;
- Les teneurs à I.TEQ sont un peu plus élevées pour les types de traitement secs, d'un facteur 3 sur la moyenne mais quasiment identiques sur la valeur maximale.

Sur les sites étudiés qui représentent une part importante de l'ensemble des sites UIDD, les teneurs des PBDD-DF en équivalent toxique sont très faibles : toutes inférieures à 0,005 ng I.TEQ/m<sup>3</sup> à 11 % d'O<sub>2</sub>. Au vu de ces éléments, un suivi systématique des PBDD-DF ne paraît pas pertinent sur ces installations.

Compte tenu notamment des très faibles teneurs en PBDD-DF mesurées, aucune relation n'a été observée entre les émissions de PBDD-DF et les caractéristiques des déchets incinérés.

## 10 Annexes

### 10.1 Annexe 1 – Listes des PCDD-DF et PCB dosés

<b>PCDD-DF dosés</b>	<b>I-TEF</b>
2378-TeCDD	1
12378-PeCDD	0,5
123478-HxCDD	0,1
123678-HxCDD	0,1
123789-HxCDD	0,1
1234678-HpCDD	0,01
OcCDD	0,001
2378-TeCDF	0,1
12378-PeCDF	0,05
23478-PeCDF	0,5
123478-HxCDF	0,1
123678-HxCDF	0,1
234678-HxCDF	0,1
123789-HxCDF	0,1
1234678-HpCDF	0,01
1234789-HpCDF	0,01
OcCDF	0,001

<b>PCB dosés</b>	<b>I-TEF</b>
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0001
PCB 105	0,0001
PCB 114	0,0005
PCB 118	0,0001
PCB 123	0,0001
PCB 126	0,1
PCB 156	0,0005
PCB 157	0,0005
PCB 167	0,00005
PCB 169	0,01
PCB 189	0,0001

## 10.2 Annexe 2– Limites de quantification

Les limites de quantification analytiques pour les dioxines et furanes bromés des quatre laboratoires qui sont intervenus dans le cadre de la présente étude sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Laboratoire	Limite de quantification analytique (en ng/échantillon)		
	A	B	C
2378 -TeBDD	0,020	0,320	0,012
12378-PeBDD	0,020	0,320	0,012
123478-HxBDD	0,020 (somme des 2 congénères)	0,960 (somme des 2 congénères)	0,036 (somme des 2 congénères)
123678-HxBDD			
123789-HxBDD	0,020	0,960	0,036
1234678-HpBDD	0,040	0,960	0,048
OcBDD	0,10	1,60	0,060
2378 -TeBDF	0,020	0,320	0,012
12378-PeBDF	0,020	0,640	0,024
23478-PeBDF	0,020	0,640	0,024
123478-HxBDF	0,020	0,960 (somme des 2 congénères)	0,036
123678-HxBDF	Nd		Nd
234678-HxBDF	Nd	2,40	Nd
123789-HxBDF	Nd	2,40	Nd
1234678-HpBDF	0,10	1,280	0,048
1234789-HpBDF	Nd	3,20	Nd
OcBDF	1,0	2,40	0,240
2468-TeBDF	0,020	Nd	0,012

Les laboratoires A et C présentent des valeurs de limites de quantification assez similaires.

Le laboratoire B présente des valeurs de limites de quantification environ 10 fois plus élevées.

Le seuil de détection analytique est influencé par le volume de gaz prélevé et la teneur en O<sub>2</sub> mesurée.

Le tableau ci-après présente les seuils de quantification moyens en se basant sur les paramètres suivants :

- Teneur moyenne en O<sub>2</sub> : 10,4%.
- Volume moyen prélevé : 423,7 m<sub>0</sub><sup>3</sup>.

Laboratoire	Limite de quantification analytique (en ng/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> à 11 % d'O <sub>2</sub> )		
	A	B	C
2378 -TeBDD	0,00005	0,00086	0,00003
12378-PeBDD	0,00005	0,00086	0,00003
123478-HxBDD	0,00005 (somme des 2 congénères)	0,00257 (somme des 2 congénères)	0,00010 (somme des 2 congénères)
123678-HxBDD			
123789-HxBDD	0,00005	0,00257	0,00010
1234678-HpBDD	0,00011	0,00257	0,00013
OcBDD	0,00027	0,00429	0,00016
2378 -TeBDF	0,00005	0,00086	0,00003
12378-PeBDF	0,00005	0,00171	0,00006
23478-PeBDF	0,00005	0,00171	0,00006
123478-HxBDF	0,00005	0,00257(somme des 2 congénères)	0,00010
123678-HxBDF	Nd		Nd
234678-HxBDF	Nd	0,00643	Nd
123789-HxBDF	Nd	0,00643	Nd
1234678-HpBDF	0,00027	0,00343	0,00013
1234789-HpBDF	Nd	0,00857	Nd
OcBDF	0,00268	0,00643	0,00064
2468-TeBDF	0,00005	Nd	0,012

