



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 200750 - 2722681 - v2.0

08/03/2022

Caractérisation des émissions atmosphériques de dioxines et furanes bromés de deux sites industriels



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 Sites et Territoires

Rédaction : COLLET Serge ; VELLY NATHALIE

Vérification : FRABOULET Isaline ; VELLY Nathalie

Approbation : Document approuvé le 08/03/2022 par BAROUDI HAFID

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Contexte	5
1.2	Objectif.....	6
2	Programme de l'étude	7
3	Déroulement de l'étude	8
4	Installations étudiées	9
4.1	Description.....	9
4.1.1	Installations de combustion (Enoris Massy)	9
4.1.2	Aciérie (Alpa Gargenville).....	9
4.2	Conditions de fonctionnement des installations	10
4.2.1	Installations de combustion (Enoris Massy)	10
4.2.2	Aciérie (Alpa Gargenville).....	10
5	Méthodes de mesure, composés recherchés, contrôles qualité	11
5.1	Les méthodes retenues	11
5.2	Congénères dosés.....	11
5.3	Contrôle qualité.....	12
6	Exploitation des résultats.....	14
6.1	Expression des résultats.....	14
6.2	Seuils de quantification et intervalles de confiance	14
6.3	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
7	Résultats.....	16
7.1	ENORIS	16
7.2	ALPA.....	17
8	Prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires en phase avec ces conclusions.....	19
9	Conclusions	20
10	Références	21
11	Liste des annexes.....	22

Résumé

Le troisième Plan régional Santé Environnement d'Ile-de-France a mis en évidence le besoin d'améliorer les connaissances sur les émissions potentielles de polluants émergents et en particulier les émissions relatives aux dioxines et furanes bromés en Ile-de-France.

Les émissions industrielles des dioxines et furanes bromés ne sont actuellement pas réglementées (Valeurs limites d'Emissions (VLE) ou surveillance) et sont mal connues. Ces émissions dépendent avant tout des caractéristiques des produits entrants dans les procédés, notamment de leur teneur en retardateurs de flamme bromés (RFB).

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 (PBDD-DF) à l'émission de deux procédés industriels pour améliorer la connaissance des émissions de ces polluants en Ile-de-France et renforcer à terme la lutte contre leurs impacts sur la santé humaine.

Deux activités industrielles peu investiguées jusqu'à présent ont été retenues :

- Les installations de combustion alimentées avec des déchets de bois de classe B,
- Et une aciérie de conversion / recyclage de ferrailles.

Les résultats obtenus mettent en évidence les points suivants :

- Les teneurs brutes en PBDD-DF sont très faibles : soit inférieures aux seuils de quantification analytiques pour les rejets des installations de combustion, soit inférieures à $0,1 \text{ ng/m}_0^3 \text{ sec}$ à 20% d'O₂ pour les rejets de l'aciérie ;
- Pour cette dernière installation, 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 aussi très faibles : inférieures à $0,005 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 20% d'O₂ et donc bien inférieures à la VLE relative aux dioxines et furanes chlorés (PCDD-DF) fixée dans l'arrêté préfectoral de cette installation ($0,1 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 20% d'O₂) ;
- Pour les deux activités industrielles, les teneurs en PBDD-DF, en équivalent toxique, sont très inférieures aux teneurs en PCDD-DF. La teneur en équivalent toxique en PBDD-DF représente au maximum 11% de la teneur en PCDD-DF correspondante ;
- La teneur moyenne en PCB DL, en équivalent toxique, représente 5 à 15% de la teneur en PCDD-DF correspondante. Les PCB DL représentent donc une faible part de l'équivalent toxique global ;
- Au vu de ces éléments, un suivi systématique des PBDD-DF ne paraît pas pertinent sur ces installations.
- La prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires ne semble pas susceptibles de remettre en cause les conclusions des ERS.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Caractérisation des émissions atmosphériques de dioxines et furanes bromés de deux sites industriels, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 200750 - v2.0, 08/03/2022.

Mots-clés :

Installation de combustion, aciérie, bois, déchets de bois, ferrailles, émissions, dioxines bromées

1 Introduction

1.1 Contexte

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, notamment pour une utilisation industrielle, pour les rendre moins inflammables. Ils sont couramment utilisés dans les plastiques, les textiles et les équipements électriques / électroniques.

Beaucoup de matériaux en fin de vie sont brûlés ou traités thermiquement. Lorsque l'efficacité de ces traitements n'est pas optimale, les RFB peuvent générer des composés toxiques tels que les dioxines bromées dont la toxicité pourrait être comparable à celle des dioxines chlorées correspondantes.

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)¹. 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 pour les congénères bromés et chlorés pour l'évaluation des risques sanitaires, dans l'attente de données complémentaires (Van Den Berg et al., 2013)².

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.

¹ Jong, A., Diliberto, J., Feeley, M., Fiedler, H., Jansson, B., Kurokawa, Y., Rappe, C. (1998). Polybrominated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans. ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, No 205, 324.

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

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
	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

1.2 Objectif

L'objectif de la présente étude est d'améliorer la connaissance des émissions industrielles de dioxines et de furanes bromés en Ile-de-France pour renforcer à terme la lutte contre leurs impacts sur la santé humaine. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de l'action 2.3 du 3^{ème} Plan Régional Santé Environnement (PRSE 3) de l'Ile-de-France³.

³ <http://www.ile-de-france.prse.fr/action-2-3-identifier-les-sources-de-polluants-a43.html>

Action 2.3 : identifier les sources de polluants émergents et mesurer la contamination des milieux

2 Programme de l'étude

Les travaux menés portent sur deux activités industrielles peu investiguées jusqu'à présent :

- les installations de combustion alimentée avec des déchets de bois de classe B,
- et les aciéries de conversion / recyclage de ferrailles.

Ces deux activités ont été sélectionnées conjointement entre l'Ineris et la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement, de l'Aménagement et des Transports (Driat) d'Ile-de-France.

Afin de disposer de données de comparaison avec les dioxines chlorées, 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 prélevés lors des contrôles périodiques ou semi-continus menés sur les installations retenues, des analyses supplémentaires de PBDD-DF et PCB DL (polychlorobiphényles de type dioxines) ; les prélèvements et analyses restant effectués par les laboratoires de contrôles et d'analyses accrédités, auxquels les exploitants font habituellement appel.

3 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 ;
- Visite des sites afin de présenter le déroulement de l'étude à chaque exploitant, de recueillir les principales caractéristiques de fonctionnement des installations et de définir les paramètres d'intérêt à relever lors des mesurages. Lors de la visite de l'aciérie, une attention particulière a été portée au broyage des ferrailles, activité à l'origine d'émissions diffuses ;
- Pilotage des campagnes de mesurages ;
 - o Prise en charge des compléments analytiques (PBDD-DF et PCB DL) par l'Ineris auprès des laboratoires de contrôle ;
 - o Essais sur site réalisés par les laboratoires de contrôle, sur la période définie au préalable avec l'exploitant ;
 - o Analyse des supports de prélèvements par les laboratoires sous-traitants et transmission des résultats ainsi que des conditions de prélèvement et de fonctionnement des installations lors des essais par les laboratoires de contrôle et les exploitants ;
 - o Exploitation de l'ensemble des données ;
- Rédaction du livrable.

4 Installations étudiées

4.1 Description

Deux activités industrielles ont été étudiées.

4.1.1 Installations de combustion (Enoris Massy)

Une visite du site a été effectuée en octobre 2020.

Le site Enoris de Massy comprend deux chaudières à lit fluidisé circulant (LFC) charbon, reconverties partiellement avec de la biomasse contenant notamment du bois B (proportion pour la saison de chauffe 2019-2020 : 65% de bois B / 35% de charbon). Ces chaudières ont une puissance nominale de 32 MW chacune. Elles sont connectées à un réseau de chaleur.

Le bois B comprend généralement des déchets de bois : panneaux, bois d'ameublement voire de démolition, susceptibles d'avoir été traités avec des retardateurs de flammes bromés. Ce combustible provient de quatre plateformes de tri de la région parisienne. Enoris fixe des spécifications techniques à ces fournisseurs en termes d'humidité (< 20% avec un objectif à 12%), de PCI (4,5 MWh/t à 12% d'humidité), de granulométrie et de teneur en cendres notamment. Ce combustible a été caractérisé, plus précisément à plusieurs reprises. Les teneurs en Cl, paramètre essentiel dans la formation de dioxines chlorées, et Cu, qui joue le rôle de catalyseur dans la formation des dioxines, sont faibles (en regard des seuils fixés pour les déchets de bois répondant au b (V) de la définition de la biomasse⁴), respectivement inférieures à 400 et 10 mg/kg sec (pour les 4 derniers résultats d'analyse). La teneur en Br du bois B n'a jamais fait l'objet d'analyse.

Ces deux chaudières, complètement indépendantes sont équipées des mêmes dispositifs de traitement des fumées (cf. schéma en annexe), comprenant :

- Une injection d'eau ammoniacale directement dans le foyer afin de réduire les émissions d'oxydes d'azote (NO_x - 1 à 2 tonnes par jour à pleine puissance) ;
- Une injection de bicarbonate de soude (950 kg par jour à pleine puissance) et de coke de lignite afin de traiter les gaz acides et les dioxines et furanes notamment ;
- Et un filtre à manches, très performant, permettant d'atteindre des teneurs en poussières très faibles (< 5 mg/m₀³ à 11% d'O₂).

Ces équipements permettent d'atteindre généralement des teneurs en dioxines et furanes chlorés excessivement faibles : inférieures à 10% de la VLE imposée aux incinérateurs (valeurs d'autosurveillance obtenues durant la saison de chauffe 2019-2020).

4.1.2 Aciérie (Alpa Gargenville)

Une réunion a été effectuée avec l'exploitant en novembre 2020.

L'aciérie Alpa de Gargenville comprend un broyeur, un four à arc et un laminoir. L'installation recycle des ferrailles et les transforme en billettes puis en fers à béton, destinés au BTP. L'aciérie et le broyeur font l'objet d'une VLE en dioxines chlorées ; les souillures présentes dans les matières entrantes pouvant être à l'origine de la formation de ces polluants.

Le site est alimenté en ferrailles broyées, non broyées (véhicules hors d'usage) et déchets industriels (démolition, chutes d'emboutissage, etc.).

Le broyeur a été mis à l'arrêt en août 2019 suite à une casse mécanique. Il ne devrait pas redémarrer du fait d'une activité insuffisante. Avant son arrêt, il avait fait l'objet d'un revamping afin de réduire les émissions diffuses par vaporisation d'eau au cœur du broyeur, collecte et passage des fumées sur filtre à manches et sur filtre humide. Aucun mesurage n'a pu être réalisé avant l'arrêt du broyeur pour tester l'efficacité de collecte et de traitement des rejets diffus.

⁴ Arrêté du 3 août 2018 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique 2910 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement

Le four de fusion (four à arc électrique) a une capacité de 90 tonnes par coulée. Afin de réduire les teneurs en dioxines provenant de ce four, l'effluent gazeux est introduit successivement dans un quench afin d'abaisser rapidement la température de 600 à moins de 250°C (dans l'objectif de minimiser le temps de séjour des gaz dans la plage de formation des dioxines : entre 250 et 450°C). Un four poche, beaucoup plus petit, est également connecté à ce système. L'effluent gazeux est ensuite divisé en deux avant d'être dirigé vers les batteries de filtres (ABB, de débit nominal 900 000 m³/h et Boldrocchi de débit nominal 400 000 m³/h). Un second point de rejet a été créé afin d'augmenter les capacités d'aspiration et l'efficacité de filtration. Du charbon actif est injecté en amont des deux dépoussiéreurs afin de capter les dioxines formées.

Ces équipements permettent d'atteindre en conditions normales de fonctionnement des teneurs en dioxines et furanes largement inférieures à 0,1 ng I.TEQ/m³ sec à 20% d'O₂ (VLE fixée dans l'arrêté préfectoral).

4.2 Conditions de fonctionnement des installations

4.2.1 Installations de combustion (Enoris Massy)

Des déterminations de PBDD-DF et PCB-DL ont été effectuées sur les prélèvements d'une durée de 28 jours, relatifs aux mesures semi-continues de PCDD-DF déjà réalisées à l'émission des deux lignes LFC en février 2021, par l'exploitant dans le cadre de l'autosurveillance.

Lors de la campagne d'essais, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du bois livré par les quatre plateformes de tri était en moyenne de 3,5 MWh/t à 27% d'humidité. Durant la période de prélèvement, les deux LFC ont été arrêtés à deux reprises du fait d'un besoin en énergie du réseau insuffisant. Durant certains jours les LFC ont fonctionné uniquement avec du bois B.

Tableau 2 : Principales caractéristiques de fonctionnement des LFC lors de la campagne d'essais (valeurs moyennes durant la période de fonctionnement des installations).

LFC	1	2
Taux de marche de la ligne	49,8%	51,4%
Consommation moyenne de bois B (t/j)	125,7	121,2
Consommation moyenne de charbon (t/j)	38,1	24,9
Puissance moyenne (MW)	24	22,1
Volume de fumées rejetées par le procédé (m ³ sec)	21 228 625	16 585 576

4.2.2 Aciérie (Alpa Gargenville)

Des déterminations de PBDD-DF et PCB-DL ont été réalisés sur les prélèvements ponctuels d'une durée de 6 heures réalisés le 23 mars 2021 à l'émission du four à arc sur les deux lignes de dépoussiérage, en complément des mesurages de PCDD-DF déjà réalisés par l'exploitant dans le cadre de l'autosurveillance.

Durant les mesurages, 11 coulées ont été effectuées sur le four à arc électrique. Les débits d'extraction des fumées des lignes ABB et Boldrocchi étaient respectivement de 675 000 et 262 000 m³/h sec.

5 Méthodes de mesurage, composés recherchés, contrôles qualité

Les mesurages ont été menés par le laboratoire Secauto sur le site de la société Enoris et par le laboratoire de contrôle Ginger Leces sur le site de la société Alpa.

5.1 Les méthodes retenues

Compte tenu des méthodes présentées dans la littérature ainsi que de la grande similitude de nature 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.

Sur les installations de combustion, la mesure en semi-continu est réalisée au moyen d'un dispositif (préleveur DECS de marque Tecora) 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, les principales caractéristiques de fonctionnement de l'installation (débit de fumées et concentration en O_2) et du préleveur (écart d'isocinétisme et température de l'adsorbant) sont mesurées en continu et enregistrées. En fin de prélèvement et jusqu'à l'analyse, les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais. Ce 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 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 : au Soxhlet des filtres et adsorbants avec un solvant organique avec ajout de marqueurs $^{13}\text{C}_{12}$ pour déterminer le rendement d'extraction ;
- 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 chloration ou bromation. La quantification est effectuée à l'aide des marqueurs isotopiques injectés (méthode dite de dilution isotopique).

5.2 Congénères dosés

Les deux laboratoires de contrôle mandatés pour la réalisation des mesurages ont fait appel au même laboratoire d'analyses, Micropolluants Technologie, pour le dosage des PBDD-DF.

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 restent délicates, le laboratoire consulté n'a pas pu séparer les 123478-HxBDD et 123678-HxBDD.

Tableau 3 : Composés dosés selon les laboratoires.

Laboratoire	I-TEF ⁵	Micropolluants Technologie
2378-TeBDD	1	x
12378-PeBDD	0,5	x
123478-HxBDD	0,1	x (somme des 2 congénères)
123678-HxBDD	0,1	
123789-HxBDD	0,1	x
1234678-HpBDD	0,01	x
OcBDD	0,001	x
2378-TeBDF	0,1	x
12378-PeBDF	0,05	x
23478-PeBDF	0,5	x
123478-HxBDF	0,1	x
123678-HxBDF	0,1	
234678-HxBDF	0,1	
123789-HxBDF	0,1	
1234678-HpBDF	0,01	x
1234789-HpBDF	0,01	
OcBDF	0,001	x

Les huit congénères bromés ayant les facteurs d'équivalents toxiques en PCDD-DF (I-TEF) les plus élevés ont été dosés par le laboratoire d'analyse. Pour les dioxines chlorées, ces 8 congénères représentent plus de 70% de la quantité d'équivalent toxique correspondant aux 17 congénères dosés. Le fait de ne pas doser l'ensemble des 17 congénères conduirait donc à une sous-estimation des résultats inférieure à 30%.

5.3 Contrôle qualité

Différents tests permettent de s'assurer de la fiabilité et de la qualité des essais effectués.

Les contrôles qualité suivants ont été réalisés durant les mesurages :

- Mise en œuvre des méthodes sur site selon les normes en vigueur (diamètre de buse, vitesse dans la sonde, température des adsorbants, temps de passage de gaz sur la cartouche, etc.) : aucune non-conformité notable (qui aurait pu conduire à une invalidation des résultats) n'a été relevée lors des mesurages sur site ;
- Tests de fuite réalisés au début et à la fin de chaque essai (valeurs requises : taux de fuite inférieur à 2 % du débit nominal pour les contrôles périodiques et 5% du débit normal pour les mesures semi-continues) : ceux-ci sont concluants à l'exception de la mesure semi-continue effectuée sur la ligne 1 de l'installation de combustion (valeur obtenue non conforme lors du remplacement de la cartouche en fin de période d'essai : 16%). Le prélèvement n'est donc pas quantitatif. Cependant compte tenu des très faibles teneurs en PBDD-DF et PCB DL mesurées, cette fuite n'a que peu d'impact sur le résultat obtenu qui peut être considéré comme valide ;

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

- Vérification de l'isocinétisme : conforme, valeurs comprises entre -5 et +15% par rapport à l'état isocinétique idéal sauf sur la cheminée ABB (valeur relevée : +17%). Compte tenu du faible dépassement constaté, cet écart n'a que peu d'impact sur le résultat obtenu ;
- Blancs de site : les résultats des blancs de site sont conformes, inférieurs à 10% de la VLE (0,1 ng I.TEQ/m₀³ à 11 ou 20% dO₂) ;
- Taux de récupération de chaque marqueur isotopique (¹³C₁₂) en PCDD-DF et PCB DL ajouté avant prélèvement pour les mesures ponctuelles : conformes pour la cheminée Boldrocchi et non conformes pour les PCDD-DF mesurés sur la cheminée ABB (valeurs comprises entre 35 et 40%, valeurs requises supérieures à 50%). Des taux de récupération inférieurs aux valeurs requises peuvent engendrer une sous-estimation de la concentration. Toutefois, compte tenu des très faibles teneurs en PCDD-DF mesurées, cette sous-estimation n'a a priori que peu d'impact sur le résultat obtenu ainsi que sur les conclusions formulées suite à la comparaison de ce résultat à la VLE ;
- Efficacité d'extraction : les taux de réapparition des marqueurs isotopiques (¹³C₁₂) en PCDD-DF et PCB DL injectés avant extraction lors des mesures ponctuelles sont conformes (valeurs comprises entre 50 et 130% pour les PCDD-DF et entre 40 et 120% pour les PCB DL) ;
- Taux de récupération de chaque marqueur isotopique (¹³C₁₂) en PCDD-DF ajouté avant prélèvement pour les mesures semi-continues : conformes, valeurs supérieures à 50% ;
- Efficacité d'extraction : taux de récupération de chaque marqueur isotopique (¹³C₁₂) en PCDD-DF et PCB DL ajouté avant extraction pour les mesures semi-continues :
 - o Non conformes pour la moitié des congénères PCDD-DF : valeurs comprises entre 30 et 50% (minimum requis : 50%) ;
 - o Non conformes pour plus de la moitié des congénères PCB DL : valeurs comprises entre 20 et 40% pour la ligne 1 et entre 10 et 40% pour la ligne 2, 20% pour le PCB 126 principal contributeur à l'équivalent toxique OMS (valeurs requises : comprises entre 40 et 120%) ;
 - o Le risque associé est une sous-estimation des teneurs de ces congénères. Là encore compte tenu des très faibles teneurs en PCB DL mesurées, cette sous-estimation n'a a priori que peu d'impact sur le résultat obtenu ;
- Pour les mesures semi-continues, les taux d'indisponibilité des préleveurs durant le temps de marche des appareils de combustion étaient respectivement de 0,0% pour la première ligne et 6,8% pour la seconde ligne. Ces taux d'indisponibilité des préleveurs sont cohérents avec les arrêts/redémarrages et le temps de fonctionnement des deux lignes. Lors de l'arrêt des appareils de combustion, les préleveurs sont également mis à l'arrêt.

6 Exploitation des résultats

6.1 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 ou 20%.

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) et présentées dans le rapport de synthèse sur l'état des connaissances sur les dioxines et furanes bromés (Ineris, 2020), 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.

Pour les PCB DL, les facteurs équivalents toxiques de l'OMS 1998 ont été pris en compte.

6.2 Seuils de quantification et intervalles de confiance

Les seuils de quantification sont reportés en annexe. Ils sont suffisamment faibles pour bien rendre compte des teneurs émises et comparer les concentrations mesurées à la valeur de 0,1 ng I.TEQ/m³ à 11 ou 20% d'O₂⁶.

Les demi-intervalles de confiance (à 95% de niveau de confiance) associés aux teneurs en PCDD-DF mesurées sont élevés (de l'ordre de 140% pour une teneur de 0,035 ng I.TEQ/m³ selon NF EN 1948⁷). Dans le cas des PBDD-DF, ces demi-intervalles de confiance ne sont pas connus. Ils devraient être du même ordre de grandeur, voire supérieurs à ceux des PCDD-DF.

6.3 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.

⁶ Valeur limite en PCDD-DF figurant dans l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération de déchets non dangereux (teneur ramenée à 11% d'O₂) et dans l'arrêté préfectoral de la société ALPA (teneur ramenée à 20% d'O₂).

⁷ NF EN 1948 Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD-DF et PCB de type dioxine

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.

7 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.

7.1 ENORIS

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau 4 : Teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF mesurées en valeurs brutes et en équivalent toxique.

Ligne (LFC)	1	2
Période de prélèvement	01/02/2021 14h19 au 01/03/2021 09h15	01/02/2021 14h07 au 01/03/2021 09h16
Teneurs exprimées en valeur brute		
Teneur en PCDD-DF en ng/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,029	0,101
Teneur en PCB DL en ng/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,069	0,165
Teneur en PBDD-DF en ng/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,00005	0,0000
Teneurs exprimées en équivalent toxique		
Teneur en PCDD-DF en ng I.TEQ/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,004	0,013
Teneur en PCB DL en ng TEQ/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,0004	0,0016
Teneur en PBDD-DF en ng I.TEQ/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	< 0,0001	0,0000
Teneur en PBDD-DF, PCB DL et PCDD-DF cumulée en ng I.TEQ/m ₀ ³ sec à 11% d'O ₂	0,004	0,015

Les teneurs en PBDD-DF (en valeurs brutes) des 17 congénères dosés sont toutes inférieures aux seuils de quantification analytique. Ces composés ne sont émis qu'à l'état de traces, non quantifiables.

Le fonctionnement d'une installation de combustion en marche dégradée (deux arrêt / redémarrage au cours de la période d'essai) peut conduire à une dégradation des conditions de combustion et du fonctionnement du système de traitement des fumées. Dans le cas présent, aucune augmentation des teneurs en dioxines et furanes n'est observée.

L'injection de réactif (bicarbonate de sodium et coke lignite) associée à un filtre à manches très efficace (teneurs en poussières généralement atteintes en conditions normales de fonctionnement des installations inférieures à 1 mg/m₀³ à 6% d'O₂) permet de réduire significativement les émissions de dioxines.

Ces résultats confirment la quasi-absence d'émission de PBDD-DF lors de la combustion de déchets de bois B déjà mise en évidence sur d'autres installations de combustion, en lien, très probablement, avec les faibles teneurs en brome présentes dans ces déchets de bois.

En valeur brute, toutes les teneurs en PCB DL sont faibles, inférieures à 0,2 ng/m₀³ sec à 11% d'O₂. Compte tenu des faibles facteurs d'équivalent toxique de ces molécules, toutes les valeurs exprimées en équivalent toxique sont très faibles : elles représentent moins de 2% de la VLE en PCDD-DF. Le

congénère 126 qui dispose du facteur d'équivalent toxique (0,1) le plus élevé de cette famille chimique contribue le plus à ces valeurs.

Pour les deux lignes, les valeurs cumulées (somme des teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF) sont inférieures à 15% de la VLE en PCDD-DF de 0,1 ng I.TEQ/m³ sec à 11% d'O₂. Les PCDD-DF contribuent à cette valeur pour environ 90%, les PCB pour 10% environ et les PBDD-F pour moins de 0,5%.

7.2 ALPA

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau 5 : Teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF mesurées en valeurs brutes et en équivalent toxique.

Conduit/dépoussiéreur	ABB	Boldrocchi
Période de prélèvement	23/03/2021 de 19h15 à 01h15	23/03/2021 de 19h15 à 01h15
Teneurs exprimées en valeur brute		
Teneur en PCDD-DF en ng/m ³ à 20% d'O ₂	0,023	0,365
Teneur en PCB DL en ng/m ³ à 20% d'O ₂	0,199	1,343
Teneur en PBDD-DF en ng/m ³ à 20% d'O ₂	0,000	0,088
Teneurs exprimées en équivalent toxique		
Teneur en PCDD-DF en ng I.TEQ/m ³ à 20% d'O ₂	0,0008	0,024
Teneur en PCB DL en ng TEQ/m ³ à 20% d'O ₂	0,00003	0,0021
Teneur en PBDD-DF en ng I.TEQ/m ³ à 20% d'O ₂	0,0000	0,0033
Teneur en PBDD-DF, PCB DL et PCDD-DF cumulée en ng I.TEQ/m ³ à 20% d'O ₂	0,0008	0,029

Les teneurs en PBDD-DF en valeurs brutes sont faibles, inférieures à 0,1 ng/m³ sec à 20% d'O₂. En équivalent toxique, toutes les valeurs déterminées sont très faibles, inférieures à 5% de la valeur limite à l'émission (VLE) pour les dioxines chlorées.

En valeur brute, les teneurs en PCB DL sont bien plus élevées sur la ligne Boldrocchi que sur la ligne ABB. Toutefois du fait des faibles facteurs d'équivalent toxique de ces molécules, les teneurs en équivalent toxique sont faibles (inférieures à 5% de la VLE pour les dioxines chlorées).

Même si, comme pour les PCB DL, les teneurs en PCDD-DF sont plus élevées sur la ligne Boldrocchi, elles restent bien inférieures à la VLE fixée dans l'arrêté préfectoral de l'établissement (0,1 ng I.TEQ/m³ sec à 20% d'O₂).

Les effluents gazeux des deux cheminées (ABB et Boldrocchi) étant issus de la même source (four à arc électrique), les différences observées en termes d'émission sont étroitement liées à l'efficacité de captation des polluants par les systèmes de traitement des fumées, très similaires, installés sur ces deux conduits.

Les teneurs en PCDD-DF, PCB DL et PBDD-DF cumulées représentent moins de 30% de la VLE (ligne Boldrocchi) en PCDD-DF de 0,1 ng I.TEQ/m³ sec à 20% d'O₂, fixée dans l'arrêté préfectoral de l'établissement. La contribution à cette valeur en équivalent toxique des PCDD-DF, des PCB DL et des PBDD-DF est respectivement de 82, 7 et 11% environ.

L'utilisation d'un quench pour refroidir rapidement les fumées permet de minimiser la formation de ces polluants. La très grande efficacité des filtres à manches (teneurs en poussières atteintes lors des essais inférieures à 2 mg/m_0^3 à 20% d'O₂) associée à une injection de charbon actif permettent de réduire significativement les émissions.

8 Prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires en phase avec ces conclusions

Il n'existe pas actuellement de VTR ni d'équivalents toxiques spécifiques pour les dioxines et furanes bromés.

Habituellement, les évaluations de risques sanitaires (ERS) relatives aux émissions d'installations de combustion ou d'aciéries (dans le cadre de dossiers de demande d'autorisation d'exploiter ou pour des installations existantes) considèrent les PCDD-DF sans prendre en compte ni les PBDD-DF, ni les PCB-DL. En effet, seuls les PCDD-DF sont réglementés (VLE et surveillance)⁸.

En termes d'hypothèses d'émission, c'est généralement, soit la VLE (0,1 ng l. TEQ/m³), soit la moyenne des concentrations mesurées (pour les installations existantes) qui est retenue.

Les résultats présentés apportent un éclairage sur l'influence que pourrait avoir la prise en compte des émissions de PBDD-DF en plus des PCDD-DF pour les ERS des installations étudiées⁹ :

- Si l'ERS est basée sur la VLE, la prise en compte des émissions de PBDD-DF en plus des PCDD-DF n'aura pas d'influence notable sur les résultats de l'ERS (moins de 5%). En effet, toutes les teneurs en équivalent toxique mesurées en PBDD-DF sont inférieures à 5% de la VLE et les sommes des concentrations mesurées en PCDD-DF, PBDD-DF et PCB-DL sont toujours inférieures à la VLE. L'hypothèse d'émissions du même ordre que la VLE apparaît donc majorante pour les PCDD-DF mais aussi pour la somme PCDD-DF + PBDD-DF + PCB-DL ;
- Si l'ERS est basée sur la moyenne des concentrations mesurées en PCDD-DF, la prise en compte des émissions de PBDD-DF en plus des PCDD-DF n'aura également pas d'influence notable sur les résultats de l'ERS : la teneur en équivalent toxique en PBDD-DF représentant au maximum 11% de la teneur en PCDD-DF correspondante.

Cette influence ne semble donc pas susceptible de remettre en cause les conclusions des ERS.

⁸ <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000027385591/>;

<https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000039017035/>

https://aida.ineris.fr/consultation_document/39469/version_pdf

⁹ En considérant la même VTR et les mêmes TEF pour les PCDD-DF et les PBDD-DF. En 1ère approche, à défaut de données spécifiques, on suppose que la dispersion et le transfert sont identiques pour les PBDD-DF et les PCDD-DF.

9 Conclusions

L'objectif de cette étude est d'améliorer la connaissance des émissions industrielles de dioxines et de furanes bromés en Ile-de-France. Pour cela, une campagne de mesurages à l'émission de deux activités industrielles (installations de combustion alimentées en bois « B » et aciérie de conversion/recyclage de ferrailles) a été réalisée durant le premier trimestre 2021.

Ces mesures ont été effectuées, à l'occasion des contrôles menés dans le cadre de l'autosurveillance :

- Soit sur les supports de prélèvement mensuel, mesures en semi-continu déjà utilisées pour l'analyse des dioxines et furanes chlorés ;
- Soit sur le prélèvement ponctuel des dioxines et furanes chlorés effectué dans le cadre du contrôle périodique de l'installation.

Au total, 4 mesurages ont été effectués à l'émission de deux installations de combustion et d'une aciérie, comprenant deux lignes de traitement/extraction des fumées.

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

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, les huit congénères qui disposent des équivalents toxiques les plus élevés ont été dosés par le laboratoire d'analyse. Pour les dioxines chlorées, ces 8 congénères représentent plus de 70% de la quantité d'équivalent toxique correspondant aux 17 congénères dosés.

Les teneurs brutes en PBDD-DF sont très faibles : soit inférieures aux seuils de quantification analytiques pour les rejets des installations de combustion, soit inférieures à $0,1 \text{ ng/m}_0^3 \text{ sec}$ à 20% d' O_2 pour les rejets de l'aciérie. Pour cette seconde activité, toutes les valeurs en équivalent toxique sont également très faibles : inférieures à $0,005 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 20% d' O_2 et bien inférieures à la VLE relative aux PCDD-DF fixée dans l'arrêté préfectoral de cette installation ($0,1 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 20% d' O_2).

Les très faibles teneurs en PBDD-DF mesurées laissent subodorer une grande efficacité des systèmes de traitement installés et, pour les procédés étudiés, une moindre formation de ces composés par rapport aux PCDD-DF.

En équivalent toxique, les teneurs en PBDD-DF sont très inférieures aux teneurs en PCDD-DF. La teneur en équivalent toxique en PBDD-DF représente au maximum 11% de la teneur en PCDD-DF correspondante.

Toujours en équivalent toxique, la teneur moyenne en PCB DL représente 5 à 15% de la teneur en PCDD-DF correspondante. Les PCB DL représentent donc une faible part de l'équivalent toxique global.

Evaluation de la pertinence du suivi systématique des PBDD-DF émis par les deux activités étudiées :

Comme déjà évoqué, pour les deux installations étudiées (appareils de combustion alimentées en bois B et aciérie de conversion/recyclage de ferrailles) équipées de systèmes de traitement des fumées performants, 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 ou 20% d' O_2 . Les PBDD-DF représentent par ailleurs une faible part de l'équivalent toxique global. Au vu de ces éléments, un suivi systématique des PBDD-DF ne paraît pas pertinent sur ces installations.

Prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires :

Habituellement, les évaluations de risques sanitaires (ERS) relatives aux émissions d'installations de combustion ou d'aciéries (dans le cadre de dossiers de demande d'autorisation d'exploiter ou pour des installations existantes) ne considèrent pas les PBDD-DF qui ne sont pas actuellement réglementés (ni VLE, ni surveillance).

Pour les installations étudiées dans le cadre de la présente étude, la prise en compte des émissions de PBDD-DF dans les évaluations de risques sanitaires basées soit sur les VLE soit sur la moyenne des concentrations mesurées en PCDD-DF, ne semble pas susceptible de remettre en cause les conclusions des ERS.

10 Références

- Secauto, Rapport dioxines 2021 02-MASS du 15/03/2021
- Secauto, Rapport analyses complémentaires 2021 02-MASS du 13/04/2021
- Ginger Leces, Rapport d'essai - contrôle réglementaire des rejets de polluants à l'atmosphère ABB du 04/05/2021
- Ginger Leces, Rapport d'essai - contrôle réglementaire des rejets de polluants à l'atmosphère Boldrocchi du 04/05/2021
- Ineris, Dioxines et furanes bromés : source, émissions, exposition et toxicité pour l'Homme, Verneuil-en-Halatte : Ineris-19-177734-00120B-v1.0, 10/01/2020

11 Liste des annexes

- Annexe 1 : Limites de quantification
- Annexe 2 : Traitement des fumées des LFC

ANNEXE 1

Limites de quantification des PBDD-DF

Les limites de quantification analytiques pour les dioxines et furanes bromés du laboratoire d'analyse mandaté par les laboratoires de contrôle dans le cadre de la présente étude sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les deux laboratoires de contrôle ont fait appel au même prestataire pour les analyses.

Tableau 1 : Limites de quantification analytique en ng/échantillon.

Laboratoire	Micropolluants Technologie
2378 -TeBDD	0,012
12378-PeBDD	0,012
123478-HxBDD	0,036 (somme des 2 congénères)
123678-HxBDD	
123789-HxBDD	0,036
1234678-HpBDD	0,048
OcBDD	0,060
2378 -TeBDF	0,012
12378-PeBDF	0,024
23478-PeBDF	0,024
123478-HxBDF	0,036
123678-HxBDF	nd
234678-HxBDF	nd
123789-HxBDF	nd
1234678-HpBDF	0,048
1234789-HpBDF	nd
OcBDF	0,240

nd : non dosé

Ces seuils sont plus élevés pour les congénères les plus bromés, notamment les OcBDD et OcBDF comprenant 8 atomes de brome.

Le seuil de détection analytique est influencé par le volume de gaz prélevé et la teneur en O₂ mesurée. Les valeurs de ce paramètre évoluent donc d'un prélèvement à l'autre. A titre indicatif, les volumes moyens prélevés sur les sites étudiés lors des différents mesurages sont mentionnés ci-après :

- Mesurages semi-continues (28 jours) : 290 m₀³ ;
- Contrôles périodiques (6 heures) : 6,9 m₀³.

ANNEXE 2

Traitement des fumées des LFC

Schéma du traitement des fumées des LFC (source Enoris).



