

Déchets et risques pour la santé

par **Gérard KECK**

Professeur de toxicologie à l'École nationale vétérinaire de Lyon

et **Emmanuel VERNUS**

Docteur en Gestion et traitements des déchets

Division POLDEN (Pollution, Déchets, Environnement) de l'Institut national des sciences appliquées (INSA Lyon Développement)

1. Notions générales de toxicologie	G 2450 - 2
1.1 Toxicité aiguë	— 2
1.2 Toxicité chronique	— 2
1.3 Toxicité spéciale	— 3
1.4 Phénomène de biomagnification. Notion de chaînes alimentaires	— 3
2. Métaux lourds	— 3
2.1 Origine et forme chimique.....	— 3
2.2 Devenir des métaux lourds.....	— 5
2.3 Toxicité.....	— 10
3. Principaux polluants minéraux non métalliques	— 12
3.1 Origine et forme chimique.....	— 12
3.2 Toxicité.....	— 13
3.3 Synthèse sur la toxicité	— 14
4. Micropolluants organiques	— 14
4.1 Origine et forme chimique.....	— 14
4.2 Toxicité.....	— 16
4.3 Synthèse sur la toxicité	— 17
5. Conclusion	— 17
Pour en savoir plus	Doc. G 2 450

Le traitement et l'élimination des déchets peut engendrer l'émission de certains polluants dans le milieu naturel et, de ce fait, créer un impact à plus ou moins brève échéance sur la santé humaine. La législation des pays industrialisés tend à réduire au minimum les risques sanitaires des installations de traitement et d'élimination des déchets ménagers. Néanmoins, toutes les filières ne sont pas équivalentes en terme de qualité des rejets. Cet article a pour objectif de faire le point sur les connaissances actuelles de l'origine et de la nature des risques toxiques associés aux déchets ménagers et à leur traitement compte tenu des données disponibles.

Pour la lecture de cet article, il est important de rappeler le principe énoncé par Paracelse au XVI^e siècle par la formule « **Sola dosis fecit venenum** », largement reprise depuis comme une base de la toxicologie moderne dans les termes suivants : « Tout est toxique, rien n'est toxique ; c'est la dose qui fait le toxique ». Pour illustrer cette formule, en évoquant les autres facteurs pouvant rendre une substance plus ou moins toxique, la première partie de cet article apporte quelques notions générales de toxicologie. Pour plus de détails sur les effets et le métabolisme de ces toxiques, nous invitons le lecteur à consulter certains ouvrages spécialisés cités en référence.

La seconde partie présente de façon détaillée les niveaux de concentrations et les origines des principaux polluants métalliques et organiques dans les divers types de sous-produits issus des traitements des déchets (REFIOM, mâchefers, lixiviats...) et étudie leur toxicité d'après les données expérimentales sur l'animal ou les études épidémiologiques chez l'homme, dans les conditions d'exposition professionnelle ou accidentelle.

1. Notions générales de toxicologie

L'effet d'une substance toxique sur la santé humaine est dépendant de la dose administrée : plus la dose (exprimée en mg/kg de poids corporel) augmente, plus l'effet pharmacologique est important et, en dessous d'une certaine dose, il n'y a plus d'effet biologique mesurable. Une dose journalière admissible peut être définie à partir de doses sans effet issues de tests sur animaux et moyennant un facteur de sécurité allant de 100 à 1 000. Cette dose journalière admissible doit tenir compte des différents milieux (aliments, eau, air).

Selon la dose administrée [1], un même toxique peut entraîner différents effets et on parle alors de **toxicité aiguë** (absorption unique d'une dose généralement élevée d'une substance chimique) avec un effet létal ou sublétal, ou de **toxicité chronique** (exposition à des doses faibles mais répétées pendant un temps plus ou moins long) provoquant des troubles à apparition progressive. On parle enfin de **toxicité spéciale** pour les substances induisant à long terme des effets sur la reproduction ou des cancers.

1.1 Toxicité aiguë

La toxicologie expérimentale permet de déterminer la **DL50 (dose létale 50 %)** de la substance toxique, correspondant à la dose induisant la mort de la moitié de l'effectif d'animaux de laboratoire après son administration.

Ces doses s'inscrivent dans une échelle logarithmique que l'on peut illustrer par la figure 1.

La toxicité aiguë d'une substance est liée à son **mode d'administration**. On distingue ainsi :

- la voie digestive, essentiellement orale ;
- la voie percutanée et les muqueuses, notamment respiratoires ;
- la voie parentérale, nécessitant généralement une injection à l'aide d'une seringue (intraveineuse, sous-cutanée, intramusculaire ou intrapéritonéale).

La toxicité d'une substance administrée par les différentes voies varie en fonction du pourcentage de produit susceptible d'atteindre les sites d'action.

La toxicité aiguë est également liée à la **forme physique et chimique du produit**. En règle générale, les formes chimiques non ionisées sont plus liposolubles et sont de ce fait plus aptes à traverser les membranes biologiques. Le passage transmembranaire d'une substance (épithélium intestinal, paroi vasculaire, cellules des organes cibles,...), qui conditionne sa distribution dans l'organisme et l'atteinte des organes cibles, est lui-même principalement dépendant :

- de la forme ionisée ou non de la substance dans les conditions de pH du milieu (la forme non ionisée ayant une diffusion passive facilitée) ;
- du coefficient de partage huile/eau de la substance (la forme liposoluble ayant une diffusion passive facilitée, à l'exception des formes totalement insolubles dans l'eau).

Enfin, des **facteurs physiologiques et/ou pathologiques** peuvent également rendre plus sensibles les sujets exposés au risque toxique. Ainsi les personnes âgées, malades et les très jeunes enfants sont des sujets à risques pour les maladies notamment du foie et des reins ou du système nerveux. Or ces organes sont précisément la cible de nombreuses substances toxiques comme notamment les métaux lourds (plomb et mercure), puisque ces derniers s'y accumulent lors d'intoxications à court terme.

1.2 Toxicité chronique

La toxicité chronique peut résulter de l'action de toxiques cumulatifs ou de toxiques non cumulatifs à effet cumulatif.

Le premier type de toxique satisfait les conditions suivantes :

- rémanence (persistance) chimique et métabolique ;
- affinité physique et biochimique pour l'organisme (souvent synonyme de liposolubilité).

Des métaux comme le plomb, le mercure, le cadmium et le zinc ont une affinité très forte pour les groupements thiols (-SH) des metalloprotéines, molécules chargées de capter ces métaux dans le foie afin de les éliminer, mais d'autres protéines enzymatiques peuvent se trouver inhibées par les métaux fixés sur leurs groupements thiols. Selon le même principe, le plomb ou le mercure présent dans le sang se fixe sur l'hémoglobine au niveau des groupements thiol de la cystéine.

DL50 (mg/kg)	0		1		50		500		1 000		5 000
Classe		Très hautement toxique		Hautement toxique		Moyennement toxique		Faiblement toxique		Très faiblement toxique	

Figure 1 – Signification de la DL50 par voie orale chez le rat

Par ailleurs, lors d'une intoxication à long terme par ces métaux leur fixation sur les phanères (poils, ongles, dents) et sur les os devient importante.

Les toxiques du second groupe quant à eux sont éliminés par l'organisme après qu'ils aient pu interagir avec des organes responsables par exemple de la multiplication cellulaire (cas notamment des solvants benzéniques agissant comme aplasiants médullaires sur la formation des cellules sanguines).

1.3 Toxicité spéciale

Les effets d'une substance toxique sur la **reproduction** peuvent être constatés soit sur le fœtus ou l'embryon lorsque le produit est administré à la mère durant une période dite « critique », soit sur les reproducteurs en affectant les organes génitaux.

Des effets **cancérogènes** peuvent être provoqués lorsqu'une substance chimique est véhiculée jusqu'au noyau de cellules où elle peut altérer l'ADN. Certains agents cancérogènes agissent indirectement en induisant une action pseudo-hormonale pouvant conduire à une dérégulation des mécanismes génétiques de régulation cellulaire. Enfin d'autres substances particulièrement irritantes (telles des fibres d'amiante) dites épigénétiques peuvent également se trouver à l'origine de l'altération des régulations cellulaires et provoquer certains cancers.

1.4 Phénomène de biomagnification. Notion de chaînes alimentaires

Les chaînes alimentaires sont constituées par les réseaux formés entre des organismes primaires (tirant leur énergie du rayonnement solaire et de leur environnement minéral), des organismes secondaires se nourrissant de ces premiers, des consommateurs de ces organismes secondaires, etc.

Des phénomènes de biomagnification ont été mis en évidence pour certains polluants dits biocumulatifs : les organismes vivants constituant une chaîne alimentaire présentent des teneurs en polluant croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire [2]. La figure 2 illustre le cas de la biomagnification des PCB (polychlorobiphényles).

Ce phénomène résulte d'une bioaccumulation directe du polluant depuis le milieu vers l'organisme (propriété associée au caractère cumulatif du polluant) et d'une concentration du polluant dans l'organisme à chaque étape de la chaîne alimentaire.

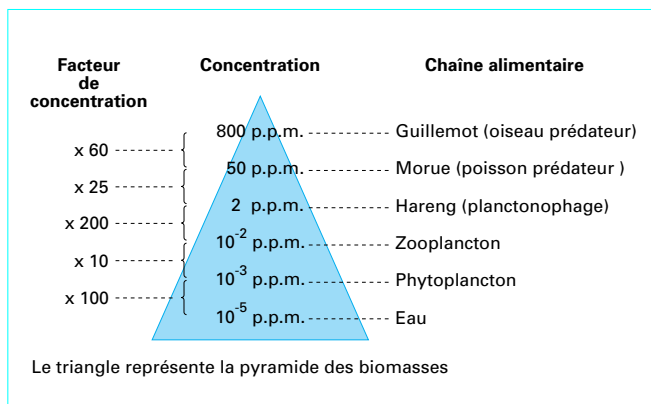


Figure 2 - Phénomène de biomagnification des PCB

De nombreux composés organochlorés, tels que les dioxines, ou le mercure notamment sous forme de méthylmercure, sont des toxiques biocumulatifs typiques, du fait de leur caractère particulièrement rémanent et liposoluble.

2. Métaux lourds

2.1 Origine et forme chimique

Parmi l'ensemble des métaux présents dans les déchets ménagers et pouvant engendrer des effets toxiques pour l'homme, une attention particulière doit être portée au mercure, au cadmium et au plomb. Ces trois éléments figurent en effet parmi les plus toxiques dans les gammes de concentration rencontrées dans les ordures ménagères et dans les rejets et produits issus de leurs filières de traitement. Les autres éléments métalliques et métalloïdes présents dans les déchets sont traités dans un même paragraphe.

2.1.1 Mercure

Le mercure est employé dans la fabrication de nombreux produits consommés par les ménages et susceptibles de rejoindre le contenu des déchets ménagers lorsqu'ils arrivent en fin de vie. Ces produits de consommation ménagère sont :

- **des piles et accumulateurs** : l'emploi du mercure est limité aux piles à usage spécial, notamment les piles bouton à l'oxyde mercurique, où le mercure représente environ 30 % de la masse pondérale [3]. La Directive européenne du 18 mars 1991 limite la teneur en mercure depuis le 1^{er} janvier 1993 à 0,025 % en masse pour les piles alcalines et à 25 mg par pile pour les piles salines ;
- **des lampes à décharge** : seuls les tubes fluorescents sont classiquement à l'usage des ménages. Ils présentent une teneur de 15 mg de mercure sous forme métallique par tube. Parmi les lampes d'éclairage public, les lampes à vapeur de mercure contiennent de 20 à 40 mg de mercure/unité, les lampes à iodures 45 mg/unité et les lampes à sodium haute pression 0,9 mg/unité [3] ;
- **des composants électriques et électroniques** : il s'agit de relais, contacteurs et divers petits composants, dont le contenu en métaux est très varié et leur teneur relativement faible ;
- **des peintures** : le mercure a été utilisé sous forme de sulfate mercurique comme pigment pour la peinture, les matières plastiques et le papier ;
- **des produits pharmaceutiques** : les quantités de mercure et de ses dérivés encore utilisés (mercurochrome...) sont très faibles ;
- **des appareils de mesure** tels que des thermomètres médicaux, ou encore des baromètres, manomètres... Les thermomètres médicaux (de loin les plus consommés) contiennent chacun environ 2 g de mercure sous forme métallique.

Certaines activités engendrent également du mercure susceptible de rejoindre le contenu des ordures ménagères, tels les cabinets de dentistes qui rejettent des **amalgames dentaires** parmi d'autres déchets assimilés aux déchets ménagers. Ces amalgames que l'on appelle couramment plombages sont constitués à 50 % de mercure métallique.

La plupart des déchets engendrés par la consommation de ces produits sont classés au sens de la norme XP X 30-408 comme déchets ménagers spéciaux. Il en va ainsi des piles et accumulateurs, des pesticides et peintures périmés ou de leurs emballages souillés, et des produits pharmaceutiques périmés.

Les autres déchets (amalgames dentaires, lampes et thermomètres médicaux) se trouvent fragmentés dans les ordures ménagères et sont par conséquent retrouvés lors du tri parmi les

éléments de granulométrie inférieure à 20 mm particulièrement difficiles à trier manuellement et leur contenu en mercure se trouve alors diffusé dans la masse d'ordures ménagères.

D'après les résultats de la campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères menée par l'ADEME en 1993 [4], la teneur en mercure des ordures ménagères a pu être estimée à environ 1 mg/kg de déchet sec, dont 47 % proviendraient des piles, le reste étant réparti entre les déchets putrescibles, plastiques, cartons, papiers, textiles, métaux et autres combustibles. Les éléments fins (de granulométrie inférieure à 20 mm) apportent à eux seuls 10 % environ du mercure.

Dans le rapport de P. Rousseaux [5] en 1988, le mercure était attribué à 93 % aux piles pour une teneur globale de l'ordre de 5 mg/kg de déchet sec. Il semble donc que l'évolution de la teneur en mercure apporté par les piles dans les ordures ménagères récompense les efforts de la profession (syndicat des Fabricants français de piles) et l'initiative de la commission européenne.

2.1.2 Cadmium

Le cadmium entre dans la composition de quelques produits de consommation ménagère et de ce fait rejoint le contenu des ordures ménagères. Les articles et matériaux consommés par les ménages et contenant du cadmium sont essentiellement [3] :

- **des accumulateurs** rechargeables dont le principe de fonctionnement est fondé sur les potentiels du nickel et du cadmium. Le cadmium se trouve alors sous sa forme métallique et constitue 12 à 18 % de la masse du produit. Les accumulateurs au nickel-cadmium sont adaptés à toutes les applications portables : micro-informatique, électroménager, hi-fi, vidéo, jouets, éclairage, outillage ;

- **des plastiques** dans lesquels le cadmium est incorporé sous forme de sel organique comme stabilisant. La directive 91/338 du 18 juin 1991 vise à interdire l'usage du cadmium comme stabilisant pour une liste de produits finis fabriqués à partir de polymères et copolymères de chlorure de vinyle monomère. La teneur maximale tolérée est de 100 mg de cadmium par kg. Cette directive ne concerne pas les produits finis utilisant des stabilisants pour des raisons de sécurité et les produits finis ne figurant pas sur la liste (par exemple des produits de bâtiments pour usage extérieur) ;

- **divers produits en matières plastiques, verre, céramiques et des peintures spéciales** de qualité supérieure dans lesquels le cadmium est présent sous forme de sulfures et de séléniures comme pigment jaune (CdS, ZnS) à rouge orangé (CdS, CdSe). La directive 91/338 du 18 juin 1991 vise à interdire l'usage du cadmium comme colorant pour le PVC, le PEbd (sauf mélanges maîtres) et autres produits, et pour le PET, le PS choc, le PP et autres plastiques avec une tolérance de 100 mg de cadmium par kg, exception faite des produits finis utilisant des colorants pour des raisons de sécurité ;

- **divers articles métalliques** dans lesquels le cadmium intervient sous forme d'oxyde de cadmium (CdO) comme revêtement de surface, ou sous forme d'alliage (plomb, étain, zinc ou antimoine) comme métal d'apport dans les soudures ou brasages ou encore d'alliage au cuivre pour améliorer les performances mécaniques des fils et câbles pour contact.

La plupart des déchets engendrés par la consommation de ces produits sont classés dans la norme XP X 30-408 comme déchets ménagers spéciaux. Il en va ainsi des accumulateurs et des peintures périmées.

Les autres déchets contenant du cadmium peuvent être retrouvés lors du tri parmi les catégories plastiques, métaux, verres et autres combustibles (céramiques).

D'après les résultats de la campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères menée par l'ADEME en 1993 [4], la teneur en cadmium des ordures ménagères a pu être estimée à environ 16 mg/kg de déchet sec, dont 73 % proviendraient des accumula-

teurs Ni/Cd, le reste étant réparti entre les plastiques (10 %), les métaux (3 %) et la quasi-totalité des fractions triées.

En 1988, le cadmium était attribué à environ 50 % aux plastiques et 30 % aux accumulateurs pour une teneur globale de 7,6 mg/kg de déchet sec [5].

L'évolution de la teneur en cadmium semble donc pouvoir être attribuée essentiellement à l'augmentation de la consommation d'accumulateurs nickel/cadmium.

2.1.3 Plomb

Les produits de consommation ménagère à base de plomb, ou dans lesquels du plomb est apporté en cours de fabrication, susceptibles d'être retrouvés parmi les ordures ménagères sont essentiellement [3] :

- **les accumulateurs au plomb** ou batteries de démarrage équipant les véhicules routiers. Ces batteries renferment chacune en moyenne 10,7 kg de plomb sous forme de dioxyde de plomb (PbO_2). Selon le syndicat des Producteurs d'accumulateurs non alcalins, près de 90 % des batteries sont recyclées ;

- **divers articles en cristal et céramique**. Le plomb est ajouté sous forme d'oxydes Pb_3O_4 appelé minium et la variété PbO appelée litharge ;

- **des peintures** dans lesquelles le plomb est incorporé comme pigment sous forme de chromate ($PbCrO_4$), sulfate ($PbSO_4$) ou carbonate (céruse $PbCO_3$). Des propriétés anticorrosives sont également apportées par le minium (Pb_3O_4). Depuis la parution du décret n° 88/120 du 1^{er} février 1988, l'emploi de la céruse, du sulfate de plomb et de toute préparation renfermant l'une de ces substances est interdit dans tous les travaux de peinture ;

- **des bouteilles de vin** dans lesquelles le plomb est présent sous forme d'alliage à base d'étain dans les capsules de surbouchage. Selon les estimations de POLDEN [3], les capsules de surbouchage représentaient, en 1993, près de 8 % du plomb total des ordures ménagères. Il est vraisemblable que cet apport soit plus faible à l'heure actuelle, compte tenu des dispositions prises par l'OIV (Office international de la vigne et du vin) en septembre 1990 et par les Autorités communautaires décidant l'interdiction d'emploi de capsules plomb-étain à compter du 1^{er} janvier 1993 ;

- **divers articles métalliques** dans lesquels le plomb est présent sous forme d'alliage à base d'étain dans les soudures.

Parmi les déchets engendrés par la consommation de ces produits, les accumulateurs et les peintures périmées sont considérés comme déchets ménagers spéciaux. Le cristal et une partie des capsules de surbouchage (jupe de la capsule) peuvent être retrouvés, lors du tri, parmi les verres. L'autre partie des capsules fait partie des éléments de granulométrie inférieure à 20 mm (tête de la capsule). Le reste de ces déchets est contenu parmi les métaux (soudures) et autres combustibles (céramiques).

D'après les résultats de la campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères menée par l'ADEME en 1993 [4], la teneur en plomb des ordures ménagères a pu être estimée à environ 800 mg/kg de déchet sec, dont 64,3 % proviendraient des métaux, le reste étant réparti principalement entre les combustibles non classés, les verres et les plastiques. On notera cependant qu'aucune batterie de démarrage au plomb n'a été identifiée pendant les opérations de tri.

En 1988, la teneur en plomb des ordures ménagères provenait pour 36 à 42 % des métaux pour une teneur globale de 331 à 393 mg/kg de déchet sec. Venaient ensuite les éléments fins (18 à 23 mg/kg de déchet sec) et les papiers-cartons (18 à 19 mg/kg de déchet sec) [5].

La teneur en plomb des ordures ménagères aurait donc récemment augmenté, avec des apports en plomb plus importants par les métaux, les verres et autres combustibles, compensant très largement la baisse de la teneur en plomb des papiers et cartons qui passe de 18-19 % en 1988 à moins de 2 % en 1993.

2.1.4 Autres métaux et métalloïdes

Les principaux métaux et métalloïdes contenus dans les ordures ménagères et leur teneur déterminée lors de la campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères en France, menée par l'ADEME, sont présentés dans le tableau 1 § 2.1.5.

Le cuivre et le zinc sont les éléments majeurs contenus dans les ordures ménagères.

Le **cuivre** est apporté principalement par les métaux (86 %). Il peut se présenter sous forme d'alliages avec le zinc (laitons) ou l'étain (bronzes) dans des pièces décoratives, des douilles de lampe, des médailles et autres pièces mécaniques.

Le contenu en **zinc** des ordures ménagères provient principalement des piles (40 %) et des métaux (29 %). Les piles contiennent de 3 à 30 % de zinc (les plus riches en zinc étant les piles alcalines) sous forme métallique. Le zinc est également apporté dans les ordures ménagères par des déchets d'articles métalliques sous forme d'alliages tels le laiton (zinc-cuivre) ou le zamak (zinc-aluminium) dans des pièces mécaniques de toutes sortes.

L'origine du **cobalt** des ordures ménagères est diverse si l'on en juge d'après les résultats de la campagne de caractérisation de l'ADEME, puisque l'on retrouve cet élément dans la quasi-totalité des catégories triées. Néanmoins, ce sont principalement les plastiques (avec 30 % de l'apport total en cobalt) et les papiers-cartons (29 %) qui en apportent la majeure partie. Le cobalt intervient dans la fabrication des plastiques comme pigment bleu sous la forme d'aluminate de cobalt (CoO , Al_2O_3). Le cobalt des papiers-cartons peut être raisonnablement attribué aux encres d'imprimerie dans lesquelles il est incorporé comme pigment ou siccatif sous forme de complexe.

Le **nickel** des ordures ménagères provient surtout des métaux (43 % de l'apport total) et des accumulateurs nickel/cadmium (24 %). Il est largement utilisé sous forme d'oxyde NiO dans la fabrication d'aciers inoxydables. Il est présent dans les accumulateurs sous forme d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et représente 25 à 32 % de leur masse.

Le **bore** est présent dans presque toutes les catégories des ordures ménagères, mais surtout dans les cartons (20 % de l'apport total) et les plastiques (19 %). Il provient principalement des détergents dans lesquels il est utilisé sous forme de borax et contamine facilement les plastiques et cartons d'emballage.

Tableau 1 – Principaux métaux des ordures ménagères

Élément	Teneur moyenne dans les ordures ménagères (mg/kg de déchet sec)	Principale origine	Forme chimique majoritaire
Mercure.....	1	Piles	HgO
Cadmium.....	16	Accumulateurs	Cd métal
Plomb.....	800	Métaux	Oxydes et alliages
Cuivre.....	1 048	Métaux	Alliages
Zinc.....	1 000	Piles	Zn métal
Manganèse.....	412	Piles, métaux	MnO_2
Chrome.....	183	Verres	Cr_2O_3 ; CrO_3
Cobalt.....	113	Plastiques, papiers, cartons	CoO , Al_2O_3 ; complexes
Nickel.....	48	Métaux	Alliages ferreux
Bore.....	14	Cartons	Borax

Tout comme le zinc, le **manganèse** des ordures ménagères provient principalement des piles (34 %) et des métaux (32 %), mais aussi, dans une moindre mesure, des verres (10 %) et des autres combustibles (10 %). La teneur en manganèse des piles serait comprise entre 130 et 240 mg/kg, les plus riches en manganèse (MnO_2) étant les piles alcalines. Le manganèse est présent dans les déchets de divers articles métalliques sous forme d'alliages ferreux dans des aciers (lames, boîtes, diverses pièces mécaniques...). Enfin les verres contiennent différents oxydes de manganèse (MnO ; Mn_2O_3 ; MnO_2 ; Mn_3O_4) utilisés dans leur fabrication pour leur action colorante ou décolorante.

La teneur en **chrome** des ordures ménagères vient essentiellement des verres (59 % de la teneur en chrome des ordures ménagères). Le chrome est ajouté sous forme d'oxyde chromeux (Cr_2O_3) ou chromique (CrO_3) dans la fabrication des verres pour leur donner une couleur verte.

2.1.5 Synthèse

Les principaux métaux et métalloïdes contenus dans les déchets ménagers sont donc apportés en grande partie sous forme de déchets d'articles métalliques, de piles et d'accumulateurs, mais aussi, dans une moindre mesure parmi les catégories plastiques, verres, papiers et cartons. Le tableau 1 rassemble ces principaux résultats.

Ces résultats d'analyse de catégories de déchets issues du tri d'ordures ménagères n'excluent pas la possibilité de contamination en certains éléments entre les différentes catégories. Néanmoins, ces conclusions, extraites des documents très complets de l'ADEME [3] et [4] apportent des informations importantes pour estimer le gisement de métaux et métalloïdes entrant dans les installations de traitement et de valorisation des déchets ménagers.

2.2 Devenir des métaux lourds

2.2.1 Métaux lourds dans les rejets

2.2.1.1 Rejets d'usines d'incinération

Lors de la combustion, les métaux se comportent chacun en fonction de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques (températures de fusion et de vaporisation) qui elles-mêmes varient en fonction de la forme chimique de l'élément considéré.

D'après le travail de synthèse effectué par POLDEN pour l'ADEME sur les rejets des principales techniques de traitement des déchets municipaux [6], les métaux issus des **usines d'incinération d'ordures ménagères** (UIOM) se répartissent comme suit :

- le mercure, élément le plus volatil, se retrouve presque totalement dans les **résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères** (REFIOM) ou à l'émission ;
- le fer, le cuivre, le chrome, le nickel, éléments lithophiles, restent pour l'essentiel dans les mâchefers ;
- la moitié environ du zinc et du cadmium, et une partie non négligeable du plomb se retrouvent dans les résidus d'épuration des fumées ou les cendres volantes.

De tels bilans sont désormais classiques, néanmoins il existe d'importants facteurs de variation au niveau quantitatif de ces rejets, compte tenu :

— de la nature même des déchets incinérés, elle-même fonction des habitudes locales de consommation, de la présence, en proportions non négligeables parmi les déchets incinérés, de DIB (**déchets industriels banaux**), de certains déchets hospitaliers, de déchets verts, ou encore de l'importance qu'occupe la collecte sélective dans la zone de collecte des déchets municipaux ;

— des technologies mises en œuvre pour l'incinération et le traitement des fumées, elles-mêmes liées en partie à la capacité de traitement de l'installation, les plus petites unités n'étant pas soumises aux mêmes obligations réglementaires de traitement des fumées que les plus grosses ;

— des pratiques de mélange de résidus de traitement, comme par exemple le mélange des cendres sous grilles (fines particules passées au travers des grilles de combustion lors du cheminement des déchets dans le four) ou même des cendres volantes avec les mâchefers.

Les données dont il est fait état dans ce paragraphe concernent surtout les rejets des UIOM françaises, suisses, italiennes et allemandes de moyenne et forte capacité, installations qui ont le mieux intégré les impératifs technologiques et qui connaissent le mieux leurs rejets.

2.2.1.1.1 Mâchefers

Les **mâchefers d'incinération des ordures ménagères** (MIOM), après élimination des ferrailles, constituent la masse principale (80 à 90 %) des résidus solides issus de la combustion, soit 23 à 27 % du tonnage des ordures ménagères en entrée.

D'après une compilation d'analyses de mâchefers [6], les principaux métaux contenus dans les mâchefers, exempts de cendres volantes et provenant d'UIOM de fortes capacités, sont donnés dans le tableau 2.

Ces éléments sont contenus sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et de quelques sels (sulfates, carbonates et chlorures) dans une matrice silico-alumineuse.

Tableau 2 – Composition des MIOM et de leurs lixiviats

Élément	Teneur (en mg/kg de déchet sec)	
	Mâchefers	Lixiviats (1)
Mercure.....	< 0,04 à 2,7	< 0,003 à 0,2
Cadmium.....	< 2 à 37	< 0,02 à 8,2
Plomb.....	< 20 à 3 763	< 0,41 à 341
Cuivre.....	555 à 5 041	0,4 à 38,3
Zinc.....	503 à 7 075	< 0,37 à 5,6
Manganèse.....	300 à 1 118	
Chrome.....	150 à 831	< 0,05 à 1,2 (2)
Cobalt.....	11 à 58	
Nickel.....	62 à 250	< 1,8 à 2,3
Bore.....	184 à 5 300	

(1) Selon la norme XP X 31-210.
(2) Chrome VI.

Lorsque les cendres volantes sont mélangées aux mâchefers, les taux de sulfates, de chlorures et de certains métaux lourds comme le mercure, le cadmium et, dans une moindre mesure, le zinc, le plomb et le cuivre, ont tendance à être plus élevés.

À leur sortie de l'extracteur, les mâchefers refroidis présentent des phases thermodynamiquement incompatibles, les rendant particulièrement instables. En deux mois de stockage à l'air libre, des réactions exothermiques d'oxydation, de carbonatation et de dévitrification se produisent et ont pour effet de durcir les mâchefers et de rendre leur fraction soluble en métaux lourds beaucoup plus faible. Seuls les sulfates sont devenus plus disponibles à la lixiviation et le relargage du plomb doit être surveillé (tableau 2).

Selon leur potentiel polluant, approché au moyen du test de lixiviation XP X 31-210, les mâchefers pourront suivre l'une des trois destinations prévues par la circulaire du 9 mai 1994 :

- valorisation en technique routière ;
- prétraitement ou maturation avant valorisation ;
- élimination en centre de stockage de déchets ménagers et assimilés.

Parmi les paramètres caractérisant ce potentiel polluant figurent les fractions lixiviables de mercure, plomb, cadmium et chrome hexavalent.

2.2.1.1.2 Résidus d'épuration des fumées

Parmi les résidus d'épuration des fumées, trois types de résidus de composition très différente doivent être distingués, selon la technologie employée pour le traitement des fumées :

— les **cendres volantes** sont des résidus solides fins entraînés dans le circuit des fumées d'usines ne disposant pas de dispositif de traitement des fumées, ou utilisant un procédé humide de traitement, et récupérés par des dépoussiéreurs électrostatiques ou des filtres à manche ;

— les **résidus des procédés secs, semi-secs et semi-humides** de traitement des fumées sont généralement composés d'un mélange de cendres volantes, d'un produit formé lors de la neutralisation des gaz et d'un excès de réactif de neutralisation, le plus souvent à base de chaux. Ces résidus sont récupérés par les mêmes types de dépoussiéreurs que les cendres volantes. Ils sont appelés REFIOM (résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères) pour les distinguer des cendres volantes ;

— les **gâteaux de filtration** sont les résidus solides des procédés humides de traitement des fumées. Ils sont constitués par les boues déshydratées de traitement des eaux de lavage des gaz à l'eau, au lait de chaux ou à la soude.

Les cendres volantes représentent entre 5 et 12 % des résidus solides de l'incinération, soit 1,4 à 3,7 % du tonnage des ordures ménagères en entrée. Une part importante de la charge polluante des déchets incinérés se trouve concentrée dans ces cendres. Les principaux métaux contenus dans les cendres volantes [6] sont donnés dans le tableau 3.

La minéralogie des cendres volantes est particulièrement complexe et leur stabilité thermodynamique très faible. Il est par conséquent très difficile de donner une définition minéralogique précise de ces résidus et les formes sous lesquelles se trouvent en particulier les métaux lourds font encore l'objet d'investigations importantes. Néanmoins, le contenu en métaux des cendres volantes apparaît beaucoup plus fortement lixiviable que celui des mâchefers, du fait de leurs teneurs plus élevées en sels, essentiellement des chlorures et des sulfates (tableau 3).

Selon Derie [7], le cadmium serait l'élément le plus facilement mobilisable par simple dissolution de ses sels (pour 20 à 40 % du contenu en cadmium), alors que la mise en solution du zinc, du plomb et du cadmium restant serait effectuée à plus long terme par redissolution des hydroxydes et sulfates précipités.

Les REFIOM représentent entre 7 et 14 % des résidus solides de l'incinération, soit 2,0 à 4,2 % du tonnage des ordures ménagères en entrée. Leurs teneurs en métaux sont assez proches de celles des cendres volantes bien que légèrement plus faibles, ne serait-ce que par l'effet de dilution dû à l'ajout de réactif (tableau 4).

Tableau 3 – Composition des cendres volantes et de leurs lixiviats

Élément	Teneur (en mg/kg de déchet sec)	
	Cendres volantes	Lixiviats (1)
Mercure.....	4 à 82	< 0,012 à 0,18
Cadmium.....	110 à 521	< 0,6 à 2,2
Plomb.....	2 900 à 13 000	3 à 30,1
Cuivre.....	380 à 5 600	
Zinc.....	910 à 66 950	2,3 à 17,3
Manganèse.....	100 à 718	
Chrome.....	91 à 650	5,3 à 27,1 (2)
Cobalt.....	< 5 à 41	
Nickel.....	19 à 220	
Bore.....	1 100 à 14 000	

(1) Selon la norme XP X 31-210.
(2) Chrome VI.

Tableau 4 – Composition des REFIOM issus de procédés secs et semi-secs et de leurs lixiviats

Élément	Teneur (en mg/kg de déchet sec)	
	REFIOM	Lixiviats (1)
Mercure.....	8 à 76	0,026 à 1,0
Cadmium.....	96 à 584	0,3 à 1,7
Plomb.....	1 380 à 9 556	431 à 2 656
Cuivre.....	277 à 1 148	6 à 6
Zinc.....	2 620 à 36 778	58 à 127
Chrome.....	18 à 76	2 à 8 (2)
Nickel.....	41 à 92	3 à 5

(1) Selon la norme XP X 31-210.
(2) Chrome VI.

Du fait de l'ajout de chaux, et des réactions de neutralisation des fumées, les REFIOM ont des teneurs en calcium (portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès, CaCl_2 , CaSO_4) et en chlorures (KCl , NaCl , CaCl_2) supérieures à celles des cendres volantes. Leur fraction soluble est par conséquent plus importante.

Enfin, pour les cendres volantes comme pour les REFIOM, les métaux seraient soit inclus dans des particules vitreuses constituées d'alumino-silicates calciques de composition complexe, soit associés (zinc, cuivre, fer et/ou plomb) dans de petites particules d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre, sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

Les résultats d'analyse de lixiviats de REFIOM d'UIOM françaises [6] montrent que les métaux sont assez peu relargués dans les conditions de la norme XP X 31-210, à l'exception du plomb, métal amphotère, dont le domaine de stabilité correspond à la gamme de pH comprise entre 9 et 11, qui devient facilement mobilisable (sous

la forme $\text{Pb}(\text{OH})_3$) dans les conditions de pH extrêmes (pH 13) des lixiviats de REFIOM (tableau 4).

Les cendres volantes et les REFIOM sont concernés par l'arrêté du 18 décembre 1992 et doivent être orientés de ce fait en centre de stockage de déchets ultimes, leur admission pouvant nécessiter leur stabilisation préalable selon leur potentiel polluant, approché au moyen du test de lixiviation XP X 31-210. Parmi les paramètres caractérisant ce potentiel polluant figurent les fractions lixiviables de mercure, plomb, cadmium, chrome, zinc, et nickel.

Au même titre que les cendres volantes et les déchets de neutralisation des gaz (appelés ici REFIOM), les gâteaux de filtration des boues de traitement des eaux de lavage des gaz sont concernés par les dispositions de l'arrêté du 18 décembre 1992 définissant leurs conditions d'admission en centre de stockage de déchets ultimes.

Les gâteaux de filtration sont les plus concentrés des résidus d'épuration des fumées. Ils représentent entre 0,3 et 0,8 % des résidus solides de l'incinération, soit 0,1 à 0,2 % du tonnage des ordures ménagères en entrée. Leurs teneurs en métaux [6] sont données dans le tableau 5.

Tableau 5 – Composition des gâteaux de filtration et de leurs lixiviats

Élément	Teneur (en mg/kg de déchet sec)	
	Gâteaux de filtration	Lixiviats (1)
Mercure.....	536 à 2 323	1,5 à 15
Cadmium.....	106 à 780	< 1,15 à 3,7
Plomb.....	4 700 à 13 800	4 à 28
Cuivre.....	460 à 2 297	
Zinc.....	510 à 43 730	
Manganèse.....	910 à 1 900	
Chrome.....	16 à 881	
Cobalt.....	9 à 121	
Nickel.....	55 à 429	
Bore.....	1 900 à 9 600	

(1) Selon la norme XP X 31-210.

Du fait de leur pH moins alcalin que celui des REFIOM et des cendres volantes, les gâteaux de filtration placés dans des conditions de lixiviation à court terme à l'eau relarguent seulement une très faible partie de leur contenu en plomb. En revanche les quantités de mercure et de cadmium mises en solution dans les conditions du test XP X 31-210 sont supérieures à celles trouvées dans les lixiviats de cendres volantes et de REFIOM.

2.2.1.1.3 Rejets atmosphériques

Bien que la réglementation place les exploitants d'UIOM dans l'obligation de mesurer la teneur en polluants des gaz à l'émission, les résultats de ces mesures ne sont pas aisément disponibles. Néanmoins, à titre indicatif, des teneurs en métaux rejetés dans les fumées non traitées (faisant uniquement l'objet d'un dépoussiérage par électrofiltre) et dans des fumées lavées sont présentées dans le tableau 6, d'après [6].

Du fait de sa grande volatilité, le mercure (sous forme métallique ou de chlorure HgCl_2) passe principalement, voire dans sa presque totalité, dans les fumées avant traitement. D'après deux exemples

Tableau 6 – Composition des fumées non traitées et des fumées lavées

Élément	Teneur (en mg/Nm ³)	
	Fumées non traitées	Fumées lavées
Mercure..... + cadmium.....	1,41	0,14 à 0,23
Plomb..... + cuivre..... + manganèse..... + chrome.....	3,28	0,73 à 1,24

français, le traitement humide des fumées ramènerait à une valeur comprise entre 5 et 10 % du contenu des ordures ménagères entrant, la part de mercure rejeté dans les fumées.

La part des autres métaux des ordures ménagères rejetés par les fumées ne dépasse généralement pas 5 % de la quantité introduite dans le four lorsque l'on fait abstraction du traitement des fumées, les plus abondants étant le zinc et le plomb, sous forme d'oxydes (ZnO ; PbO) ou de chlorures (ZnCl₂ ; PbCl₂).

Selon une étude allemande [8] portant sur l'évaluation des risques liés aux émissions des incinérateurs de déchets, en tenant compte de toutes les voies d'exposition possibles, seul le chrome paraît véritablement poser un problème en terme d'excès de cancer dans la population exposée. Cette même étude nuance cependant ces conclusions en montrant que les installations récentes ne devraient pas poser de problèmes sanitaires majeurs.

2.2.1.2 Rejets de décharges

Les centres de stockage de déchets ménagers et assimilés sont exploités comme des réacteurs biologiques et physico-chimiques complexes caractérisés par une entrée d'eau et deux sorties :

- le lixiviat, constitué par l'eau des déchets et par les eaux de pluie et de ruissellement qui ont traversé la décharge ;
- le biogaz issu de la fermentation des composants organiques fermentescibles des déchets ménagers.

Les métaux présents dans les déchets admis en décharge sont retrouvés, à plus ou moins brève échéance en fonction de leur solubilité, dans les lixiviats. Le tableau 7 indique les concentrations en métaux des lixiviats de décharges françaises et anglaises [6].

Tableau 7 – Composition des lixiviats de décharge

Élément	Teneur dans les lixiviats (mg/L)
Mercure.....	0,000 15 à 0,002 9
Cadmium.....	< 0,000 2 à 0,072
Plomb.....	< 0,001 à 0,7
Cuivre.....	< 0,01 à 0,64
Zinc.....	0,032 à 40,1
Manganèse.....	< 0,05 à 3 895
Chrome.....	< 0,001 à 0,99
Nickel.....	< 0,05 à 1,78

La composition des lixiviats de décharge est très variable car elle dépend de facteurs caractéristiques du site comme la nature des déchets enfouis, le mode d'exploitation de la décharge ou encore les conditions climatiques du site. De plus, pour un même site, la composition des lixiviats évolue aussi dans le temps, les plus jeunes lixiviats étant généralement les plus riches en métaux.

Parmi les métaux en solution dans les lixiviats, le fer, le plomb et le zinc se trouvent en partie complexés dans des matières organiques de haute masse moléculaire. Les autres métaux en solution sont présents sous forme de sels comme les sulfates et les chlorures.

Les lixiviats doivent faire l'objet d'un traitement avant leur rejet dans le milieu naturel. Les procédés biologiques sont les plus couramment employés pour éliminer la matière organique dissoute. Les métaux peuvent être alors en partie précipités avec les boues lorsqu'ils sont sous forme de complexes organiques stables. La fraction métallique soluble, quant à elle, peut être précipitée à la chaux ou par coagulation-floculation, voire éliminée par un procédé membranaire lorsqu'elle dépasse les normes de rejets.

Les métaux des déchets ménagers aboutissent donc dans des boues biologiques ou physico-chimiques, déchets industriels dont les conditions de stockage et, éventuellement, de valorisation dépassent le cadre de cet article.

En temps normal, de très faibles concentrations en métaux devraient être rejetées dans le milieu naturel. Leur accumulation dans le milieu récepteur doit néanmoins être surveillée.

2.2.1.3 Rejets d'usines de compostage

Le compostage est un procédé de traitement qui ne concerne que la partie fermentescible des déchets ménagers. L'obtention d'un compost de qualité satisfaisante pour un usage agricole nécessite donc un tri des déchets ménagers avant que le processus de dégradation soit mis en œuvre. Ainsi, selon la composition des déchets admis en usine de compostage et selon la chaîne de traitement qu'ils subissent, le compostage des déchets ménagers aboutit à trois sous-produits dans les proportions suivantes (% en masse) :

- compost : 25 à 55 % ;
- pertes (CO₂, H₂O) : 8 à 25 % ;
- refus de tri : 40 à 65 %.

La présence de métaux en traces dans les composts peut présenter un véritable intérêt agronomique pour un certain nombre d'éléments, néanmoins les teneurs en métaux des composts peuvent susciter des inquiétudes quant aux risques de phytotoxicité ou de contamination de la chaîne alimentaire.

Ces teneurs sont largement dépendantes du substrat composté et du procédé de traitement. La meilleure solution, qui permette de limiter l'apport en métaux, est d'assurer une collecte sélective des déchets fermentescibles admissibles en usine de compostage.

À titre indicatif, une compilation de résultats d'analyse de composts [6], effectuée à partir de données françaises et européennes, permet de présenter les intervalles de moyennes, auxquels ont été joints des résultats d'analyses des composts de Vienne (Autriche), où le compostage est réalisé sur la fraction fermentescible des déchets ménagers collectés sélectivement [9], et des résultats d'analyse de l'usine de tri-compostage de Triel-sur-seine [10] qui a fait l'objet des études les plus complètes à notre connaissance (tableau 8).

Contrairement à la plupart des autres usines, une étude complète des flux de matière organique, d'incombustibles (verres, cailloux-calcaires seulement) et de métaux lourds dans les différents sous-produits a été réalisée en 1994 sur l'installation de Triel-sur-Seine [10]. Le devenir d'une tonne de déchets ménagers à laquelle ont été ajoutés 23 kg d'eau est le suivant (% en masse) :

- pertes : 27 % ;
- compost : 29 % ;
- refus de tri : 44 %.

Tableau 8 – Composition de composts

Élément	Teneur dans des composts urbains français (mg/kg de matière sèche)	Teneur dans un compost de Triel-sur-Seine (mg/kg de matière sèche)	Teneur dans un compost de Vienne (Autriche) (mg/kg de matière sèche)
Mercure	3,4 à 4,5	1,3	0,5
Cadmium.....	4,3 à 8,5	2	0,48
Plomb	320 à 599	283	87
Cuivre	230 à 445	166	66
Zinc	630 à 1 525	481	259
Manganèse	290 à 854	166	–
Chrome.....	40 à 219	79	40
Nickel.....	34 à 196	29	28
Bore total.....	64 à 245	20	–
Bore soluble...	10 à 32	–	8,75

La répartition des métaux entre les différents refus de tri et le compost est résumée dans le tableau 9.

Tableau 9 – Répartition des métaux dans les produits et rejets de l'usine de compostage de Triel-sur-Seine

Élément	Part dans les refus légers (% en masse)	Part dans les refus lourds (% en masse)	Part dans les composts (% en masse)
Mercure	29,3	59,5	11,2
Cadmium.....	62,1	24,1	13,8
Plomb	11,2	69,7	19,0
Cuivre	57,4	31,1	11,5
Zinc	57,4	30,5	12,1
Manganèse	37,5	53,7	8,8
Chrome.....	45,7	47,6	6,6
Nickel.....	39,4	37,8	22,8
Bore	12,8	60,4	26,8

Les refus de compostage doivent être acheminés en centre d'élimination de déchets ménagers.

2.2.1.4 Rejets d'usines de méthanisation

La méthanisation industrielle utilise le même procédé d'évolution biologique de la matière organique fermentescible que celui qui prédomine dans les décharges de déchets ménagers et assimilés : la digestion anaérobie. La différence fondamentale entre ces deux types d'installation tient au fait que, dans le cas de la méthanisation industrielle, le métabolisme est contrôlé et a lieu dans des réacteurs biologiques clos. Cette filière est très peu développée.

2.2.2 Métaux lourds dans l'environnement

2.2.2.1 Sol

La contamination des sols par des métaux provenant d'installations de traitement des déchets ménagers n'affecte généralement pas les terrains sur des profondeurs très importantes et concerne surtout les couches superficielles.

L'épandage des composts urbains constitue, avec celui des boues de station d'épuration, une source non négligeable de contamination des sols de surface par des métaux lourds.

Néanmoins, une étude bibliographique sur l'utilisation des composts urbains et le problème des métaux lourds, rassemblant 125 documents [11], a permis à l'auteur de conclure que les expériences où un effet phytotoxique des composts a été observé sont minoritaires. Une action phytotoxique vis-à-vis de certaines légumineuses a cependant été clairement établie pour le bore (dont l'apport par les papiers et cartons est important).

Le zinc, le cuivre, le bore et, dans une moindre mesure, le plomb s'accumulent dans les végétaux et présentent une certaine biodisponibilité, allant souvent de pair avec leur mobilité dans le sol. Le mercure donne lieu à une accumulation dans les champignons comestibles. Une relative incertitude existe en revanche pour l'accumulation du cadmium (considéré comme plus biodisponible), du nickel et du chrome. L'état d'oxydation du chrome dans les sols a une grande influence sur les risques qu'il présente : facilement soluble, le chrome hexavalent dans les sols est toxique pour les plantes et les animaux.

2.2.2.2 Eau

La principale source potentielle de contamination des eaux par des métaux issus d'ordures ménagères est constituée par les lixiviats de décharge de déchets ménagers.

Du fait de leur solubilité relativement faible en règle générale, les métaux lourds rejetés dans les eaux sont plus fréquemment retrouvés après adsorption sur des particules et déposés avec les sédiments. Il en va ainsi du mercure dont une partie se trouve transformée, sur les matières en suspension et dans les sédiments, en méthylmercure par l'action de bactéries. Ce composé, de plus grande liposolubilité traverse facilement les membranes biologiques, s'accumule dans les organismes aquatiques, et atteint des concentrations de plus en plus importantes en suivant la chaîne alimentaire.

2.2.2.3 Air

L'émission dans l'atmosphère de métaux provenant de déchets ménagers est surtout le fait d'unités d'incinération dont les rejets ne sont pas suffisamment maîtrisés. Leur impact peut être mesuré sur la végétation comme en témoignent les résultats de chercheurs américains. Ceux-ci ont en effet mis en évidence l'accumulation de mercure dans certains végétaux (mousses) au voisinage d'un incinérateur du New Jersey [12]. Ces résultats mettent en évidence la valeur pratique des bio-indicateurs pour identifier la distribution spatiale des polluants, ainsi que le risque de contamination de la chaîne alimentaire.

Une autre étude utilisant le feuillage de hêtres placés sous le vent d'un incinérateur comme bio-indicateur [13] présente des résultats plus rassurants en terme de teneur en nombreux éléments (aluminium, calcium, cadmium, chrome, cuivre, fer, potassium, magnésium, manganèse, nickel, phosphore, plomb, soufre, vanadium et zinc), celles-ci restant inférieures aux seuils de toxicité (même lorsque la filtration des fumées était défectueuse) et le feuillage n'ayant montré aucun symptôme d'effet toxique. Les résultats de ce type d'études sont néanmoins très dépendants de la nature et des paramètres de fonctionnement de l'incinérateur.

2.3 Toxicité

2.3.1 Mercure

Si l'on excepte les sels mercuriques (et en particulier le chlorure mercurique), les composés du mercure sont très peu solubles. Le tableau 10 permet de comparer les DL50 et CL50 (dose et concentration létales, induisant la mort de 50 % de la population testée) des composés minéraux mercureux (oxyde, chlorure, nitrate, sulfate) et mercuriques chez le rat.

En tant que métal, le mercure présente comme propriété physique remarquable de se trouver à l'état liquide à la température ambiante ordinaire, avec une faible tension de vapeur. Or, les vapeurs de mercure sont toxiques et peuvent engendrer des troubles graves.

Les expérimentations ont montré que l'inhalation quotidienne (8 h/j pendant 6 semaines) de vapeur à 1 mg de mercure par m³ entraîne chez le chien des lésions cérébrales et rénales. De plus, le mercure traverse aisément la barrière placentaire et peut entraîner une diminution du poids des nouveau-nés ainsi que des malformations du squelette ou du système musculaire.

La valeur limite moyenne d'exposition humaine au mercure sous forme de vapeur est fixée, en France, par le ministère du Travail à 0,05 mg/m³.

Pour les personnes qui ne sont pas exposées professionnellement aux vapeurs de mercure, le risque toxique associé au mercure provient essentiellement de la présence de méthylmercure dans l'alimentation. La formation de méthylmercure résulte de l'action de bactéries qui se produit sur les matières en suspension et dans les sédiments des eaux naturelles polluées par le mercure. Du fait de sa liposolubilité, le méthylmercure traverse facilement les membranes biologiques et s'accumule dans les organismes aquatiques.

L'accident de Minamata (Japon 1950-1960) est un cas tristement célèbre d'intoxication au méthylmercure ayant entraîné la mort de plusieurs dizaines de personnes ayant consommé des poissons contaminés et de graves séquelles pour de nombreux enfants.

Les premiers symptômes d'une intoxication chronique (hydrargyrisme) par le méthylmercure ou par des vapeurs de mercure sont, chez les adultes :

- la diminution de la sensibilité des extrémités (paresthésie) ;
- des tremblements ;
- une incoordination des mouvements (ataxie) ;
- le rétrécissement du champ visuel.

Le fœtus et éventuellement le nouveau-né réagissent de manière plus sensible au méthylmercure que les adultes.

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé la « dose tolérable provisoire » d'absorption pour un adulte à 0,2 mg de méthylmercure par semaine.

2.3.2 Cadmium

Du fait de leur difficulté d'assimilation par l'organisme, le cadmium métallique, le sulfure et le séléniure de cadmium ont une toxicité nettement plus faible que le chlorure de cadmium comme en témoignent les DL50 chez le rat (tableau 11).

Le cadmium absorbé est transporté par le sang et s'accumule dans le foie et les reins. Sa demi-vie biologique est très longue (10 à 30 ans).

L'ingestion de sels minéraux de cadmium est rapidement suivie chez l'homme de troubles digestifs intenses. Des effets pulmonaires, cérébro-méningés et testiculaires ont également été observés chez le rat.

L'intoxication chronique professionnelle a été décrite essentiellement chez des sujets exposés à des fumées d'oxyde ou à des poussières respirables de cadmium ou de ses composés. Les principaux organes atteints sont les reins, les poumons et le tissu osseux. Le cadmium est un toxique cumulatif.

La toxicité chronique du chlorure de cadmium absorbé par voie orale a été étudiée chez le rat, le singe et le chien ; elle se traduit principalement par des lésions rénales.

L'effet cancérigène du cadmium et de ses composés n'a pu être ni démontré ni exclu chez l'homme du fait de la difficulté de séparer dans les enquêtes épidémiologiques, les effets éventuels du cadmium de ceux d'autres facteurs appelés « facteurs de confusion », tels le tabagisme, la pollution atmosphérique et l'exposition professionnelle à d'autres substances toxiques. Les études de cancérogenèse du cadmium absorbé par voie orale chez le rat ou la souris se sont révélées négatives. Le cadmium entre dans la classification du **Centre international de recherche sur le cancer** (CIRC) en terme de « cancérigène possible » (classe 2B).

Tableau 10 – Toxicité aiguë du mercure

Dose ou concentration létale	Vapeurs de mercure	Composés (1) minéraux mercuriques	Composés minéraux mercureux
CL 50 rat/inhalation pendant 24 heures.....(mg/m ³)	> 7,5	–	–
DL 50 rat/orale.....(mg/kg)	10 à 40	150 à 200
DL 50 rat/cutanée.....(mg/kg)	40 à 600	1 200 à 2 300

(1) Oxyde, chlorure, nitrate, sulfate.

Tableau 11 – Toxicité aiguë du cadmium

Dose ou concentration létale	Composés (1) minéraux de cadmium	Cadmium métal	Sulfure et séléniure de cadmium	Fumées d'oxyde de cadmium
DL 50 rat/orale.....(mg/kg)	53 à 260	2 330	5 000	–
CL 50 rat/inhalation pendant 10 min.....(mg/m ³)	50 à 130

(1) Oxyde, chlorure, nitrate, sulfate.

La valeur moyenne d'exposition (VME) au cadmium à ne pas dépasser dans les atmosphères de travail est de 0,05 mg/m³.

2.3.3 Plomb

Les risques toxiques dus au plomb relèvent essentiellement de l'intoxication chronique pouvant provoquer des troubles graves désignés par le terme général de « saturnisme ». Les principales voies d'absorption du plomb par l'organisme humain sont :

- l'inhalation : pénétration respiratoire de poussières très fines et surtout de vapeurs ;
- l'ingestion : pénétration digestive de grosses poussières imputables aux souillures des doigts, aux boissons ou aliments contaminés ;
- l'absorption percutanée possible quand la peau est lésée.

La plupart des vapeurs ayant pénétré dans les voies respiratoires sont rejetées au cours de l'expiration. Le plomb ingéré est essentiellement éliminé par l'urine et les matières fécales, mais il traverse aussi les muqueuses intestinales et pulmonaires pour se retrouver dans le sang, où il se répartit très inégalement entre les globules rouges (95 %) et le plasma (5 %) [14]. Deux grandes zones, les tissus mous et les os, accumulent ensuite le plomb.

Les manifestations cliniques de saturnisme professionnel sont habituellement précédées d'une période plus ou moins longue d'imprégnation saturnine latente, qui est habituellement réversible [15]. Ces manifestations sont :

- digestives : coliques de plomb ;
- sanguines : anémie plus ou moins grave ;
- nerveuses ;
- rénales.

2.3.4 Autres métaux et métalloïdes

2.3.4.1 Cuivre

Les sels de cuivre solubles sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des intoxications graves avec vomissements et syndrome dysentérique entraînant un collapsus. L'inhalation des fumées de cuivre est responsable de la « fièvre du fondeur » (frissons, nausées et parfois vomissements et courbatures) qui s'accompagne d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête.

L'exposition prolongée aux fumées de soudure entraîne des conjonctivites et rhinites atrophiques. Leur valeur limite moyenne d'exposition (VME) fixée par le ministère du Travail est de 0,2 mg/m³. La VME des poussières de cuivre est de 1 mg/m³.

2.3.4.2 Zinc

Les sels solubles de zinc sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des irritations des muqueuses gastro-intestinales (chlorure de zinc). L'inhalation de leurs fumées peut également provoquer des irritations des muqueuses respiratoires (chlorure de zinc), des dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale (chromate de zinc).

L'inhalation des fumées d'oxyde de zinc peut entraîner les effets connus sous le terme de « fièvre du fondeur ».

Le chromate de zinc est aussi soupçonné d'avoir une action cancérigène pour l'homme.

Les valeurs limites moyennes d'exposition des différents composés du zinc, pouvant être admises par le ministère du Travail dans l'air des locaux de travail, sont indiquées dans le tableau 12.

Tableau 12 – VME des composés du zinc

Sels de zinc	Valeurs moyennes d'exposition (mg/m ³)
Chromate de zinc	0,05 (en chrome)
Chlorure de zinc (fumées)	1
Oxyde de zinc (fumées)	5
Oxyde de zinc (poussières) et stéarate de zinc	10

2.3.4.3 Manganèse

La toxicité aiguë des poussières et fumées de manganèse absorbées par inhalation est caractérisée par l'apparition d'une pneumopathie par irritation intense, voire un effet caustique avec toux, expectoration visqueuse, pouvant évoluer vers une pneumopathie fibreuse.

L'exposition prolongée à des doses de poussières et fumées de manganèse peut entraîner l'apparition de troubles du comportement (hyperémotivité, irritabilité, instabilité d'humeur, céphalées, troubles de la sexualité et du sommeil) précédant le syndrome strié manganique (syndrome extrapyramidal parkinsonien). Des allergies cutanées et respiratoires (rhinite et asthme), des troubles hématologiques (anémie, polyglobulie) et des neuropathies périphériques ont également été relevés parmi les effets toxiques chroniques du manganèse. La VME des fumées de manganèse est de 1 mg/m³.

2.3.4.4 Chrome

Des effets de la toxicité aiguë du chrome ont été relevés dans des cas d'ingestion de chromates et bichromates (brûlures de l'appareil digestif, ulcérations) ou de contact (vives irritations).

La toxicité chronique des fumées et vapeurs de chrome est caractérisée par l'apparition de rhinites, sinusites, pharyngites et bronchites chroniques.

Enfin le chrome hexavalent peut être responsable de cancers des poumons, le mécanisme proposé pour expliquer cet effet repose sur la conversion du chrome VI, facilement capté par les cellules, en chrome III à l'intérieur de cellules. Le chrome VI figure dans la classification du CIRC en tant que « cancérigène » (classe 1).

La VME pour le chrome hexavalent dans l'atmosphère de travail est fixée à 0,05 mg/m³.

2.3.4.5 Cobalt

L'inhalation d'une forte dose (supérieure à 10 g pour un adulte) de fines particules de cobalt métallique provoque une irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire.

Chez les populations régulièrement exposées à des doses plus faibles de cobalt ou de ses composés minéraux, deux types de manifestations pathologiques ont été remarquées : des manifestations cutanées eczématiformes de mécanisme allergique et des atteintes respiratoires de type irritatif.

Aux États-Unis, la valeur limite moyenne d'exposition aux fumées et poussières de cobalt dans l'air des locaux de travail a été fixée par l'ACGIH (Association des hygiénistes de l'environnement) en 1991 à 0,05 mg/m³.

2.3.4.6 Nickel

La toxicité aiguë du nickel a été étudiée chez le rat, et les valeurs de DL50 obtenues après ingestion par voie orale mettent en évidence l'importance de la forme chimique. En particulier, le

chlorure de nickel et le sulfate de nickel hexahydraté présentent une toxicité aiguë nettement supérieure (avec une DL50 de 100 à 300 mg/kg chez le rat) à celle de l'oxyde de nickel (DL50 > 5 000 mg/kg chez le rat) et du nickel métallique en poudre (DL50 > 9 000 mg/kg chez le rat).

Chez l'homme, l'ingestion accidentelle de nickel par voie orale provoque essentiellement des troubles digestifs, des céphalées et une asthénie parfois associée à une bradycardie et à une légère hypothermie. Ces signes disparaissent souvent assez rapidement.

Le nickel est connu depuis longtemps comme l'allergène le plus courant pour la peau, dans le cas de contact journalier avec des objets usuels tels que bijoux, boutons, pièces de monnaie... Par ailleurs, l'exposition à des composés solubles du nickel peut entraîner des cas d'asthme.

Enfin, différentes études à travers le monde montrent que certaines opérations de raffinage du nickel comportent, pour les travailleurs, un risque accru de cancers de la cavité nasale, des poumons voire du larynx. En revanche, il n'est pas possible actuellement de se prononcer sur la responsabilité éventuelle d'autres composés du nickel dans le développement de cancers. Le nickel est répertorié dans la classe 2B (« cancérogène possible ») du CIRC.

En France, la VME du nickel sous forme de poussières de métal admise dans l'air des locaux de travail est de 1 mg/m³.

2.3.4.7 Bore

La toxicité aiguë des composés du bore est reconnue principalement pour l'acide borique dont l'ingestion ou le contact cutané peut entraîner des éruptions érythémateuses puis une desquamation. Cette forme d'intoxication provoque, de plus, des troubles digestifs, des nausées, vomissements, diarrhées ainsi que des douleurs abdominales. Une intoxication massive peut aller jusqu'à provoquer une déshydratation et un coma convulsif. Par inhalation, des doses importantes d'acide ou de sels de bore entraînent des toux ainsi que des risques d'œdèmes pulmonaires.

Quant aux autres composés du bore, l'inhalation de diborane entraîne des gênes respiratoires passagères et l'exposition aux vapeurs de trifluorure de bore et de borane provoque des irritations oculaires.

Du fait de son action dans la déplétion de la riboflavine (vitamine B1), le bore, ainsi que ses acides et ses sels, provoque chez l'homme une altération de l'état général se traduisant par anorexie, amaigrissement, troubles digestifs et cutanés, perturbations des fonctions supérieures (atteinte intellectuelle et des fonctions reproductives).

Enfin l'exposition professionnelle à des poussières de borax est la cause de dermatites, de toux, d'irritations des muqueuses et de gênes respiratoires.

3. Principaux polluants minéraux non métalliques

3.1 Origine et forme chimique

Parmi les procédés de traitement des déchets ménagers, l'incinération est la principale source potentielle d'émission de polluants minéraux non métalliques dans l'atmosphère. Ce sous-paragraphe est exclusivement consacré à ce problème.

Nous ne ferons que citer pour mémoire le sulfure d'hydrogène (H₂S) présent dans le biogaz de décharges et d'usines de méthanisation, ou encore (en concentration généralement inférieure aux normes) dans l'ambiance de travail d'usines de compostage. Bien

qu'il ait un pouvoir toxique (il peut provoquer des troubles du système nerveux à fortes doses), le sulfure d'hydrogène ne génère le plus souvent qu'une gêne due à son caractère très odorant.

Signalons également l'impact toxique majeur engendré par l'azote ammoniacal (NH₄⁺ ; NH₃) des lixiviats de décharge sur la faune aquatique du milieu récepteur et son rôle dans l'apport de nitrates potentiellement responsables d'eutrophisation des eaux de surface et de contamination des nappes phréatiques.

3.1.1 Chlore

La concentration moyenne nationale des ordures ménagères en chlore, déterminée par l'ADEME lors de sa dernière campagne de caractérisation des ordures ménagères [4], est de 14 g/kg d'ordures ménagères sèches, dont les trois quarts proviennent des plastiques PVC qui ne représentent pas plus de 1,6 %, au niveau national, de la masse humide des ordures ménagères (soit près de 7 kg · hab⁻¹ · an⁻¹).

Une grande partie du chlore s'échappe du four sous la forme stable d'acide chlorhydrique gazeux. Mais une certaine fraction du chlore est susceptible de former des chlorures stables de métaux lourds avec, par exemple, le zinc, le cadmium, le mercure ou le plomb. Des quantités très faibles de chlore peuvent aussi se combiner aux particules organiques imbrûlées pour former des dioxines, furanes et autres molécules organiques chlorées.

Il est généralement admis que la combustion d'une tonne d'ordures ménagères conduit à l'émission d'un peu plus de 7 kg d'acide chlorhydrique (HCl) à la sortie du four, soit une concentration d'environ 1 000 à 1 400 mg d'HCl par Nm³ de gaz émis (à 7 %, en volume, de CO₂ sur gaz humide) avant traitement [16].

Il est convenu d'exprimer les **teneurs en polluants** par rapport à l'émission d'un volume de gaz sec contenant 9 %, en volume, de CO₂ (9 %, en volume, de CO₂ sur gaz sec) ou d'un volume de gaz humide contenant 7 %, en volume, de CO₂ (7 %, en volume, de CO₂ sur gaz humide), l'eau étant supposée rester sous forme de vapeur).

Le chlore issu des ordures ménagères est réparti pour 20 % dans les mâchefers, 3 % dans les cendres volantes et 77 % dans les fumées avant traitement [6].

Les procédés d'épuration des fumées sont généralement d'une efficacité satisfaisante quant à la neutralisation et au captage d'acide chlorhydrique, compte tenu de la valeur limite d'émission, fixée à 50 mg/Nm³ pour les installations de forte capacité. Dans de telles conditions de traitement, les fumées ne constituent pas un risque toxique direct par inhalation de vapeurs pour la population située à proximité des usines de traitement des ordures ménagères.

3.1.2 Oxydes d'azote (NO, NO₂, N₂O)

Contrairement à la quasi-totalité des polluants émis par les usines d'incinérations, les oxydes d'azote NO et NO₂ (NO_x) ne sont pas directement des produits de combustion des déchets ménagers. Ils résultent en effet de l'oxydation de l'azote de l'air utilisé comme comburant, et leur formation est d'ailleurs fortement influencée par la vitesse d'entrée de l'air secondaire dans le foyer.

Si l'on fait abstraction de la récupération des cendres et du traitement des fumées, un incinérateur d'ordures ménagères émet en moyenne 250 mg/Nm³ de NO_x (à 7 %, en volume, de CO₂ sur gaz humide), les valeurs étant comprises entre 150 et 450 mg/Nm³ [6].

L'**Organisation mondiale de la santé** recommande une valeur de référence de 50 µg/m³ (valeur révisée en novembre 1995) comme objectif de qualité dans l'air pour la protection des personnes

sensibles. Les seuils de précaution (au-delà duquel les populations les plus sensibles doivent être informées) et d'alerte (au-delà duquel l'information de la population générale doit être accompagnée de mesures visant à réduire les principales sources d'émissions) recommandés par l'OMS sont respectivement de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

On notera cependant que ces recommandations concernent également les autres sources importantes d'émission d'oxydes d'azote que sont les moteurs des véhicules, l'utilisation des combustibles fossiles et certains processus industriels (fabrication d'acide nitrique...).

3.1.3 Oxydes de soufre (SO_2 , SO_3)

La concentration moyenne nationale des ordures ménagères en soufre, déterminée par l'ADEME lors de sa dernière campagne de caractérisation des ordures ménagères [4], est de 2,8 g/kg d'ordures ménagères sèches, dont plus d'un tiers (37 %) provient des combustibles non classés et le reste étant réparti, par ordre décroissant, entre les déchets putrescibles, les papiers, les plastiques, les cartons et le reste des composants des ordures ménagères.

L'incinération des déchets contenant du soufre entraîne une oxydation du soufre en dioxyde (SO_2), dégagé avec les fumées, mais aussi en sulfates, dans les résidus solides, le reste du soufre restant lié à la matière organique imbrûlée. Si l'on prend pour référence l'étude menée dans deux UIOM suisses [17], le flux de soufre est réparti en proportions à peu près équivalentes entre les mâchefers (23 à 34 %), les cendres volantes (26 à 37 %) et les fumées avant traitement (40 %).

À la sortie de la chaudière, les émissions de SO_2 - SO_3 sont de l'ordre de 150 à 300 mg/Nm^3 (à 7 %, en volume, de CO_2 sur gaz humide) [18]. Ces valeurs atteindraient, en sortie de cheminée, de 50 à 200 mg/Nm^3 de SO_2 avec ou sans épuration des fumées [6]. La valeur limite à l'émission imposée spécifiquement aux UIOM par l'arrêté du 25 janvier 1991 est de 300 mg/Nm^3 de SO_2 .

3.1.4 Oxydes de carbone (CO , CO_2)

La concentration moyenne nationale des ordures ménagères en carbone, déterminée par l'ADEME lors de sa dernière campagne de caractérisation des ordures ménagères [4], est de 33,4 % de la masse sèche d'ordures ménagères. Les principales sources de carbone sont les plastiques, les déchets putrescibles et les papiers-cartons.

Lors de la combustion, le carbone est transformé en dioxyde puis évacué dans les effluents gazeux. Lorsque les conditions de combustion sont satisfaisantes, une petite partie reste sous forme d'imbrûlés dans les résidus solides (mâchefers, cendres volantes, gâteau de filtration, REFIO) et seule une faible fraction du carbone gazeux est sous forme de monoxyde, produit intermédiaire de l'oxydation du carbone.

Indépendamment du mode de traitement des fumées, la teneur en CO des gaz résiduels est comprise entre 20 et 40 mg/Nm^3 , teneur satisfaisante au regard de l'arrêté du 25 janvier 1991 qui en exige moins de 100 mg/Nm^3 .

3.1.5 Poussières

En l'absence de tout traitement, procédé de filtration compris, les rejets de poussières peuvent être estimés par la somme des différents types de cendres recueillis dans l'incinérateur (cendres volantes, cendres sous chaudière, une fraction des REFIO) et ce qui reste dans les fumées à l'émission). La quantité de poussières émises par l'incinération d'une tonne d'ordures ménagères serait de l'ordre de 20 à 30 kg [6] [16].

Les procédés de filtration (électrofiltres et filtres à manche) retiennent l'essentiel de ces particules. Dans le cas du traitement humide, le laveur placé après l'électrofiltre affine le captage de ces poussières pour n'atteindre que 18 à 45 mg/Nm^3 contre environ 100 mg/Nm^3 dans les fumées non traitées, la valeur limite d'émission de poussières totales étant de 30 mg/Nm^3 pour les installations de plus forte capacité.

3.2 Toxicité

3.2.1 Chlore

L'exposition à des fumées de chlore entraîne une irritation des muqueuses, des yeux et des voies respiratoires. À fortes doses, les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînent de graves lésions respiratoires.

3.2.2 Oxydes d'azote

Le dioxyde d'azote peut entraîner dès 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, une altération de la fonction respiratoire et une hyperactivité bronchique chez l'asthmatique, et augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes chez l'enfant.

Les oxydes d'azote participent notamment à la pollution acide de l'air en se transformant en acide nitrique (HNO_3). De plus les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère sont susceptibles d'engendrer une pollution dite secondaire du fait de l'action photochimique du rayonnement solaire ultraviolet produisant de l'ozone connu pour ses propriétés irritantes. En effet, l'exposition prolongée à des teneurs de 150 à 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ provoque, surtout chez les enfants et les asthmatiques, des irritations oculaires, de la toux et une altération pulmonaire.

3.2.3 Oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre est un gaz irritant. Le mélange acido-particulaire peut déclencher, selon les concentrations des différents polluants, des effets bronchopathiques chez l'asthmatique, augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire) et altérer la fonction chez l'enfant (baisse de la capacité respiratoire, excès de toux ou de crises d'asthme).

Le dioxyde de soufre contribue à la pollution acide de l'air : en présence d'humidité, il se forme de l'acide sulfurique qui contribue au phénomène des pluies acides et à la dégradation de la pierre et des matériaux de certaines constructions.

3.2.4 Oxydes de carbone

Dans le sang, le monoxyde de carbone se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine, ce qui conduit à un manque d'oxygénation du système nerveux, du cœur et des vaisseaux sanguins. À des taux importants et selon des doses répétées, il peut être à l'origine d'une intoxication chronique avec céphalées, vertiges, asthénies et vomissements. En cas d'exposition très élevée et prolongée, il peut être mortel ou laisser des séquelles neuropsychiques irréversibles.

3.2.5 Poussières

Les particules en suspension émises par l'incinération des ordures ménagères sont constituées d'un complexe de substances organiques ou minérales. Même à des concentrations relativement basses, les plus fines particules peuvent, surtout chez l'enfant, irriter les voies respiratoires ou altérer la fonction respiratoire.

Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérogènes (en particulier celles qui contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques).

3.3 Synthèse sur la toxicité

Bon nombre des principaux polluants atmosphériques faisant l'objet de programmes de surveillance de la qualité de l'air sont générés par les usines d'incinération des ordures ménagères. Les UIOM ne constituent pas la source principale d'émission de ces polluants, néanmoins des mesures réglementaires visant la limitation de la pollution atmosphérique en provenance des installations d'incinération des déchets ménagers ont été prises au niveau européen (directives du 8 et du 21 juin 1989) au même titre que d'autres installations industrielles susceptibles d'engendrer ces polluants.

Ces directives concernent les émissions d'acide chlorhydrique, de dioxyde de soufre, de monoxyde de carbone, de poussières totales et sont appliquées en France par l'arrêté du 25 janvier 1991.

Dans la mesure où les seuils fixés par la réglementation sont correctement respectés, l'incinération apparaît comme un moyen d'élimination des déchets ménagers satisfaisant en terme de rejets de polluants minéraux non métalliques.

Cependant, il convient de ne pas négliger la contribution apportée par ces installations à la pollution atmosphérique des zones à forte densité de population via notamment l'apport de polluants secondaires, tels que les NO_x , qui n'apparaissent pas dans la réglementation spécifique des émissions d'UIOM et qui seraient responsables d'affections respiratoires chez les sujets sensibles.

4. Micropolluants organiques

4.1 Origine et forme chimique

4.1.1 Dioxines

Les **polychlorodibenzoparadioxines** (PCDD) et les **polychlorodibenzofurannes** (PCDF) sont deux séries de molécules planaires faisant partie des hydrocarbures aromatiques polychlorés et que l'on désigne par le terme générique de dioxines. Les sources essentielles de PCDD et PCDF sont des réactions d'ordre chimique et thermique.

Ces molécules sont classées selon leur nombre d'atome de chlore (préfixe mono- à octo-) et selon la place occupée par cet élément dans la molécule (figure 3). Du grand nombre de combinaisons différentes, il résulte l'existence de 75 isomères de PCDD et de 135 isomères de PCDF.

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, tous les PCDD et tous les PCDF sont des composés organiques solides et thermodynamiquement stables. Leurs tensions de vapeur sont très faibles [10^{-12} à 10^{-6} mmHg ($\approx 10^{-10}$ à 10^{-4} Pa) à 25 °C]. Leur solubilité dans l'eau est faible (de 1 ng à 0,1 µg/L) et va en diminuant avec le nombre d'atomes de chlore. Leur point de fusion à la pression atmosphérique varie entre 200 et un peu plus de 300 °C suivant la molécule considérée. De plus, les études sur le 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine), isomère ayant le plus focalisé l'attention du fait de sa toxicité, ont montré que ce type de molécule était relativement inerte vis-à-vis des acides, des bases, des oxydants et réducteurs. Sous atmosphère inerte, pour obtenir une destruction totale de la dioxine 2,3,7,8-PCDD, il faut plus de six mois à 300 °C, moins de une seconde à 1 000 °C et de l'ordre de la milliseconde à 1 200 °C [19].

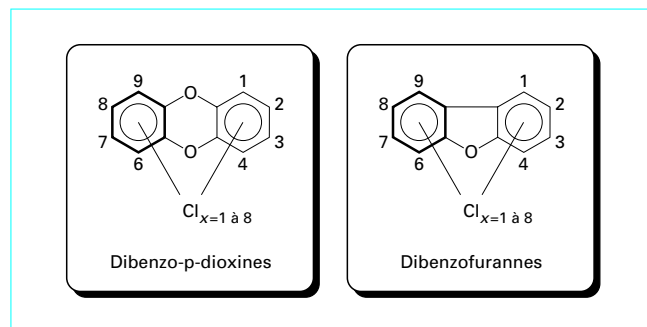


Figure 3 – Structure de base des dioxines et furannes

4.1.1.1 Incinération des déchets

Les dioxines peuvent être formées lors de réactions thermiques mettant en jeu une source de carbone organique et du chlore. Lors de l'accident de Seveso, la formation de dioxines était due à la condensation de trichlorophénol. Il semble admis par la majorité des auteurs que la provenance des dioxines et furannes en sortie des UIOM soit générée de trois manières différentes.

■ Les dioxines préexistent dans les déchets et ne seraient pas détruites lors de la combustion

Cette hypothèse n'a pas été clairement vérifiée par la comparaison des quantités de dioxines contenues dans les déchets urbains et les résultats d'analyse des fumées correspondantes, puisque bien qu'étant quantitativement du même ordre de grandeur, les dioxines rejetées seraient plus toxiques (les atomes de chlore étant en position 2,3,7,8) que celles existant dans les ordures ménagères [20].

■ Les dioxines se forment dans le foyer lors de la combustion

Les paramètres de combustion sont déterminants dans la formation et/ou la destruction des dioxines. En théorie, les dioxines et les furannes devraient être détruits pour une large part lors de la combustion si celle-ci est maîtrisée de manière à respecter les conditions réglementaires permettant une combustion complète des déchets (850 °C minimum ; au moins 2 secondes de temps de séjour ; concentration locale en oxygène supérieure aux minima stœchiométriques grâce à une bonne turbulence).

Néanmoins, il est particulièrement difficile de contrôler que ces conditions se réalisent aussi bien au niveau macroscopique que microscopique compte tenu de l'hétérogénéité des déchets et de la régularité des apports à la combustion. Il résulte d'un tel manque de contrôle, des produits de combustion incomplète dont les dioxines font partie.

■ Les dioxines se forment après le foyer au cours du refroidissement

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de dioxines lors du refroidissement des fumées.

Des PCDD seraient formés par réaction homogène, en phase gazeuse, à partir de précurseurs aromatiques polychlorés tels que des polychlorophénols, mais, au-delà de 930 °C, la formation de dioxines et de furannes en phase gazeuse serait très faible.

Des réactions hétérogènes, faisant intervenir des particules de poussières (et notamment du cuivre comme catalyseur), pourraient être à l'origine de plusieurs mécanismes possibles : des chlorophénols seraient adsorbés sur les particules, la synthèse de la dioxine serait alors réalisée en présence d'oxygène, puis une partie des dioxines formées serait désorbée ; une autre possibilité de synthèse sans précurseurs, classiquement appelée « *de novo* », est décrite dans la littérature, les conditions d'un tel processus étant la

présence de particules, d'oxygène, d'imbrûlés et une température comprise entre 250 et 400 °C. Dans ce cas, la chloration des molécules organiques se ferait *in situ*, les cendres jouant le rôle de catalyseurs. Cette synthèse « *de novo* » conduirait directement aux isomères les plus substitués en chlore.

Toutes les unités d'incinération d'ordures ménagères sont susceptibles de produire les nombreuses formes possibles de PCDD et PCDF. Les quantités émises varient énormément d'un incinérateur à l'autre, en fonction des conditions d'exploitation, du type d'incinérateur et de la teneur en chlore des déchets incinérés.

Un bilan des rejets de PCDD et de PCDF dans les résidus solides de l'incinération ainsi que dans les effluents gazeux, réalisé en 1988 par une équipe japonaise sur plusieurs unités d'incinération, a été rapporté par le CITEPA (Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique) [21] : les valeurs moyennes rapportées dans le tableau 13, en teneur massique de PCDD et PCDF totaux, montrent que les dioxines se trouvent essentiellement concentrées dans les cendres volantes et les fumées.

pentachlorés 1,2,3,7,8 et 2,3,4,7,8 PeCDD (pentachlorodibenzoparadioxine) [22].

4.1.2 Autres micropolluants organiques

4.1.2.1 Incinération

Les composés organiques les plus souvent dosés dans les fumées d'incinération sont les hydrocarbures totaux, les COV (composés organiques volatils) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Une plus large gamme de composés est parfois recherchée au cours des campagnes de mesures :

- les hydrocarbures aliphatiques chlorés et non chlorés ;
- les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) ;
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ;
- les phénols et les chlorophénols ;
- les esters sous forme de phtalates ;
- les aldéhydes.

Toutefois, la contribution du traitement des déchets aux émissions anthropiques totales de ces composés est faible. D'après les derniers résultats de l'inventaire Corinair France 1990, le traitement et l'élimination des déchets ne représenteraient que 0,66 % des émissions de COV non méthaniques, dont 0,28 % pour l'incinération.

Les COV et particulièrement les HAP émis résulteraient notamment de la combustion des plastiques. Selon d'autres auteurs, il existerait une relation entre la teneur des gaz en carbone organique et la formation des HAP dont la quantité formée dépendrait également pour beaucoup de la température de combustion.

Certains auteurs ont publié en 1991 une compilation de données relatives à des incinérateurs d'ordures ménagères de plusieurs pays de l'OCDE [23]. Nous avons résumé les principales informations concernant l'émission des composés organiques dans le tableau 14.

La teneur des fumées d'incinération des ordures ménagères en composés organiques est limitée en France par l'arrêté du 25 janvier 1991 à 20 mg/Nm³ exprimé en carbone total.

4.1.2.2 Décharges

Un certain nombre de composés organiques ont également été identifiés dans des lixiviats de décharge [24]. Parmi ceux-ci, les composés suivants seraient présents en concentration excessive au vu des valeurs limites proposées par l'organisme américain de protection de l'environnement EPA :

- dichlorométhane ;
- 1,1-dichloroéthane ;
- éthylbenzène ;
- toluène ;
- trans 1,2-dichloréthylène ;
- 1,1,2-trichloréthane ;
- trichloréthylène.

Tableau 13 – Teneur en dioxines des résidus d'UIOM japonaises

Dioxine	Teneur dans les mâchefers (ng/g)	Teneur dans les cendres volantes (ng/g)	Teneur dans les fumées (ng/m ³)	Teneur dans l'atmosphère (pg/m ³)
PCDD	19,1	624	527	26,8
PCDF	2,74	491	511	non détecté

La limite (valeur guide) d'émission de dioxines dans les fumées d'incinération en France est de 0,1 ng/Nm³ d'équivalent TCDD (TEQ : Toxicity Equivalent Quantity, cf. § 4.2.1).

4.1.1.2 Décharges et installations de compostage

Les émissions de dioxines et furannes dans les fumées issues de la combustion du biogaz de décharges et dans l'air des stations de compostage des déchets ménagers font actuellement l'objet d'une attention certaine de la part de quelques pays, mais les résultats trop fragmentaires et peu nombreux ne permettent pas d'évaluer sérieusement ces phénomènes.

Toutefois, une expérience consistant à déclencher un incendie sur une décharge expérimentale a mis en évidence une contamination en dioxines de l'air ambiant avec une concentration de 113 pg TEQ/m³ le premier jour et de 427 pg TEQ/m³ le jour suivant. La plus grande contribution à la toxicité revenant aux isomères

Tableau 14 – Teneur en composés organiques émis par quelques incinérateurs d'ordures ménagères

Composés	Teneur (en µg/Nm ³ de gaz sec émis à 12 % de CO ₂)			Nombre d'échantillons (UIOM)
	Moyenne	Minimale	Maximale	
HAP	1,234	0,0244	12,032	10
PCB	0,478	0,053	2,620	7
Aldéhydes	417,5	213,6	617,1	3
Chlorobenzènes	1,878	0,555	4,717	4
Chlorophénols	3,599	1,260	5,466	4

Leur origine se trouve dans des produits de consommation usagers très divers, tels des produits pharmaceutiques, des cosmétiques, des pesticides, des vernis, des laques, des plastiques, des résines, des lubrifiants, des cirages, des plastifiants, des solvants... Ces polluants peuvent aussi être le résultat de transformations biologiques ou de dégradations abiotiques.

Les composés organochlorés aliphatiques sont relativement solubles dans l'eau, denses et peu biodégradables en aérobiose dans les conditions normales du sol. C'est ainsi que l'on peut expliquer des cas de contamination d'eaux souterraines allant jusqu'à 1 mg/L en trichloréthylène et perchloréthylène, et 500 µg/L en trichloroéthane et tétrachlorure de carbone [25].

L'OMS recommande de ne pas dépasser les valeurs moyennes annuelles données dans le tableau 15 pour les eaux destinées à la consommation.

Tableau 15 – Recommandations de l'OMS concernant les COV dans les eaux de consommation	
COV	Concentration moyenne annuelle (µg/L)
Trichloréthylène	30
Perchloréthylène	0
1,1-dichloréthylène.....	0,3
1,2-dichloréthane.....	0
Tétrachlorure de carbone	3

4.1.2.3 Compostage

Les études menées sur les teneurs en COV dans l'ambiance de travail d'installations de compostage d'ordures ménagères s'accordent pour montrer que celles-ci sont toujours inférieures aux valeurs limites d'exposition admises dans les lieux de travail. Parmi les plus récentes études, les travaux d'une équipe américaine [26] ont permis d'identifier 67 composés ayant un effet sur la santé humaine dans des échantillons d'air prélevé dans huit usines disposant de techniques différentes de compostage. La concentration totale en COV varie de moins de 10 mg/m³ à plus de 150 mg/m³, les plus fortes concentrations apparaissant dans les tas de déchets en entrée de process.

4.2 Toxicité

4.2.1 Dioxines

Les PCDD et PCDF font l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le cadre des risques sanitaires liés à l'incinération des déchets ménagers. Nombre de ces travaux ont été initiés dans les années suivant l'accident de Seveso où une unité de production de chlorophénols laissa s'échapper le 10 juillet 1976 des vapeurs toxiques contenant des dioxines comme sous-produits de réaction.

Ces travaux ont notamment permis de caractériser le potentiel toxique des différents isomères de chlorodioxine, et de montrer que, parmi les 75 isomères de dioxine et les 135 isomères de furanne, seuls les 17 isomères contenant des atomes de chlore en position 2,3,7,8 sont toxiques, la **2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine** (2,3,7,8-TCDD) étant recensée comme la plus toxique. Or ces isomères, généralement présents en mélange et en proportions différentes dans les prélèvements d'air pollué, n'ont pas le même potentiel toxique, ce qui a conduit à proposer l'unité d'équivalent toxique pour caractériser le potentiel polluant de tels mélanges.

Le principe de calcul de l'équivalent toxique repose sur la définition de facteurs équivalents que l'on affecte aux isomères correspondants. La somme des concentrations en isomères pondérés de leur facteur équivalent donne la concentration en gramme d'équivalent toxique par volume ou par masse (TEQ : *Toxicity Equivalent Quantity*). Les facteurs équivalents les plus utilisés sont ceux définis par la formule internationale Nato, donnés et notés **I-TEF** ou **NATO-CCMS** dans la littérature [27].

Comme la plupart des substances organochlorées, les PCDD et les PCDF présentent une forte stabilité chimique (qui leur confère une faible biodégradabilité) et une forte liposolubilité, ce qui explique leur fort pouvoir bioaccumulatif. Ils s'accumulent dans les êtres vivants à partir du milieu naturel et sont concentrés fortement par les chaînes alimentaires. L'exposition la plus importante pour l'homme s'effectue par la voie alimentaire, notamment par la consommation de denrées d'origine animale telles que le lait, la viande ou le poisson [27]. Les spécialistes s'accordent pour estimer ces apports à 95 % des quantités totales de chlorodioxines auxquelles l'homme est exposé toutes voies confondues.

Les résultats des travaux visant à déterminer la teneur en dioxines (exprimée en TEQ) dans le lait de vaches vivant à proximité d'incinérateurs tendent à montrer que les technologies utilisées sont un élément déterminant. De plus les sources potentielles des dioxines mesurées dans l'environnement et dans des produits de consommation sont nombreuses (installations d'incinération et de récupération de métaux, fabrication et manipulation de pesticides, combustion de charbon, de mazout, volcanisme...) et certains auteurs affirment que les quantités de PCDD et de PCDF émises dans les fumées d'incinérateur ne représentent au maximum que 25 % des quantités présentes dans les retombées atmosphériques [28].

La toxicité aiguë de la 2,3,7,8-TCDD chez les rongeurs est très élevée si l'on en juge par sa DL50, de l'ordre de quelques µg/kg de poids corporel. Les autres isomères sont environ 100 fois moins toxiques et d'importantes variations de sensibilité sont observées d'une espèce à l'autre.

Des effets de toxicité subaiguë de la TCDD ont pu être observés chez l'homme lors d'expositions professionnelles et lors de l'accident de Seveso où des quantités importantes de TCDD ont été émises brutalement (les chiffres contestés vont de 165 g à 2 kg de dioxines émises). Leur manifestation s'est traduite par des troubles cutanés de type acné.

Mais les effets les plus spectaculaires de la 2,3,7,8-TCDD ont été observés à long terme sur des animaux de laboratoire exposés à des doses très faibles de l'ordre de 0,1 µg/kg de poids corporel et par jour. La toxicité chronique se traduit alors par les manifestations suivantes [27] :

- induction enzymatique (hypertrophie hépatique, augmentation des enzymes à cytochrome P450) ;
- effets sur la reproduction : stérilité, malformations fœtales ;
- effets cancérogènes par fixation spécifique sur des récepteurs cellulaires, transfert jusqu'au noyau et activation de certaines portions d'ADN.

La sensibilité de l'espèce humaine semble plus faible que celle des animaux de laboratoire, si l'on en croit les résultats d'études épidémiologiques sur ce sujet.

En effet, les études portant sur la population située dans la région de Seveso [29] montrent une légère augmentation de certains cancers rares (hématopoïétique, tissus mous) dans la zone la plus touchée, mais pas des cancers les plus fréquents comme celui du poumon par exemple.

Il convient donc de ne pas négliger le risque d'accumulation de ces dioxines dans la chaîne alimentaire, susceptible d'exposer de manière insidieuse une population beaucoup plus large que les seules personnes exposées professionnellement ou à proximité immédiate de sites industriels.

4.2.2 Autres micropolluants organiques

Les composants organochlorés, qu'ils soient du type hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, sont fréquemment rencontrés parmi les micropolluants organiques générés par des installations de traitement ou d'élimination des ordures ménagères. Leurs propriétés caractéristiques sont essentiellement leur liposolubilité et leur rémanence ce qui en fait des toxiques biocumulatifs. Leurs effets portent généralement sur le système nerveux et leur stockage dans les graisses (sans effet direct) leur permet une action prolongée. Certaines de ces molécules organochlorées engendrent un impact sur la reproduction du fait d'une induction enzymatique du catabolisme des œstrogènes et d'une interaction avec les récepteurs hormonaux ; on les qualifie de « perturbateurs endocriniens ».

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont reconnus parmi les principaux agents cancérigènes, le benzo(a)pyrène étant le plus toxique d'entre eux. Leur analogie de structure avec des hormones stéroïdes leur permet de se fixer sur les récepteurs cellulaires de ces hormones pour atteindre le noyau et induire des altérations de l'ADN.

Enfin, le cas des solvants benzéniques et nitrobenzéniques mérite d'être évoqué pour leur effet d'aplasiant médullaire. Du fait de leur interaction avec les cellules de la moelle osseuse, ces composés, bien que rapidement éliminés, affectent la synthèse des plaquettes, des globules blancs et des globules rouges.

4.3 Synthèse sur la toxicité

La diversité des micropolluants organiques émis par les installations de traitement et d'élimination des ordures ménagères est très grande. De tels polluants apparaissent dès la mise en tas des ordures ménagères dans les installations de compostage. Parmi ces micropolluants, les dioxines font l'objet d'une attention toute particulière.

Des dioxines sont présentes dans les ordures ménagères, mais les isomères les plus toxiques sont générés par la combustion, trop incomplète semble-t-il, de ces déchets. Leur émission dans les fumées d'UIOM est d'ores et déjà limitée en France en terme d'équivalent toxique à $0,1 \text{ ng/Nm}^3$. Des quantités atteignant et dépassant cette très faible limite peuvent aussi être produites lors de l'incendie accidentel de décharges.

L'exposition aux dioxines la plus importante pour l'homme se fait par la voie alimentaire : le lait, la viande ou le poisson sont susceptibles de contenir des quantités importantes de dioxines du fait des concentrations successives accumulées tout au long de la chaîne alimentaire.

Des effets toxiques très graves, observés sur des animaux de laboratoires, ont été attribués à la 2,3,7,8-TCDD (dite « dioxine de Seveso ») ce qui a conduit les autorités sanitaires européennes à prendre d'importantes mesures de précautions quant à l'émission de dioxines par des installations industrielles, avant que les études épidémiologiques aient pu clairement établir le risque qu'elles engendrent pour la santé publique.

Des composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'autres hydrocarbures alipha-

tiques ou aromatiques chlorés ou non sont émis directement par les ordures ménagères, après leur transformation en décharge, ou après leur combustion en UIOM.

L'émission de COV par les fumées d'incinération et dans l'ambiance de travail des installations de compostage ne paraît pas constituer un danger imminent pour la santé publique. Des composés organochlorés aliphatiques relativement solubles dans l'eau peuvent être retrouvés dans des eaux destinées à la consommation humaine après contamination par des lixiviats de décharge incorrectement collectés et traités.

Bon nombre de ces polluants, de type organochloré, ont les propriétés des toxiques biocumulatifs pouvant faire l'objet d'une concentration dans la chaîne alimentaire. Les effets toxiques recensés sont des atteintes du système nerveux, de la reproduction (organochlorés), de la synthèse des cellules sanguines (solvants benzéniques) voire une activité cancérigène (benzo(a)pyrène).

5. Conclusion

Les déchets ménagers apportent, avant et après transformation, des polluants minéraux et organiques, retrouvés parmi les rejets de décharge, les produits et refus de compostage et de méthanisation ainsi que dans les résidus et les fumées d'incinération.

Pour l'ensemble des installations conçues (ou modifiées) conformément à la réglementation, les risques toxiques directs pour la santé publique sont faibles. Toutefois, la prudence est de rigueur lorsqu'il s'agit d'apprécier l'impact de polluants à pouvoir biocumulatif (mercure, cadmium, dioxines et autres composés organochlorés) dont les émissions diffuses, générées pour partie par des installations de traitement et d'élimination de déchets ménagers, peuvent engendrer à plus ou moins long terme une exposition directe de l'homme à des concentrations significatives dans son alimentation.

Les facteurs associés au stress (odeurs, bruit, présence même de l'installation et du trafic engendré) n'ont pas non plus été pris en compte parmi les effets de ces installations, étant donné le manque de données disponibles sur ce sujet et la diversité des situations en cause.

Un tel travail de recensement des sources toxiques possibles à partir du traitement et de l'élimination des déchets ménagers et d'évaluation de leurs effets ne peut être prétendu exhaustif et définitif compte tenu de la disparité et de l'évolution des techniques de traitement et d'élimination et des découvertes récentes (et probablement à venir) de nouveaux composés dont on ignore encore les effets sur la santé (cas des polybromo-dibenzodioxines et -dibenzofurannes, analogues de structure des PCDD/PCDF).

Le lecteur particulièrement concerné par l'impact d'installations de traitement ou d'élimination de déchets ménagers pourra suivre attentivement les résultats des études épidémiologiques qui se développent depuis les dix dernières années. Il lui restera toutefois à interpréter avec rigueur et vigilance les conclusions de ces travaux comme le font, en particulier, les experts du Réseau Santé Déchets qui éditent un bulletin intitulé « **Info Santé Déchets** » largement utilisé pour la rédaction de cet article.