#Dioxines Août 2018



# Étude des dioxines chlorées et bromées dans l'air ambiant

À PROXIMITÉ DE SOURCES DIFFUSES





# ÉTUDE DES DIOXINES CHLORÉES ET BROMÉES DANS L'AIR AMBIANT À PROXIMITÉ DE SOURCES DIFFUSES

**Août 2018** 

# **SOMMAIRE**

SOMN	MAIRE	3
GLOS	SAIRE	5
SYNTH	IESE DE L'ETUDE	6
1. 11	NTRODUCTION	8
2.	QUE SAIT-ON SUR LES DIOXINES ?	10
2.1.	LES DIOXINES : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	10
Dic	oxines chlorées et bromées : propriétés physico-chimiques	
2.2.	LES RISQUES LIES A UNE EXPOSITION AUX DIOXINES	
Tox	iicité chez l'homme	
Evo	aluation de la toxicité d'un mélange	13
Vo	ies de contamination	14
2.3.	LES SOURCES	16
Les	émissions de dioxines (chlorées) en France	17
2.4.	REGLEMENTATION	20
Au	niveau international	20
Au	niveau communautaire	20
Αυ	niveau national	21
Red	commandations sanitaires (dioxines chlorées)	22
2.5.	MESURE DES DIOXINES	23
	sures à l'émission	
	sures dans l'environnement	
	sures d'imprégnation	
2.6.	LES NIVEAUX DE REFERENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	25
3.	DESCRIPTIF DE L'ETUDE	30
3.1.	CHOIX DES SITES DE MESURES	30
3.2.	DISPOSITIF DE MESURE	32
3.3.	PERIODE DE MESURE	34
3.4.	Analyse des conditions meteorologiques et autres facteurs d'influence	34
4. F	RESULTATS	41
4.1.	RESULTATS MOYENS ET HEBDOMADAIRES	41
Niv	eaux moyens sur la campagne	44
Niv	eaux hebdomadaires	46
4.2.	ETUDE DES PROFILS DE CONGENERES : RECHERCHE DES SOURCES DE DIOXINES	48
	fils moyens de chaque site de mesure sur la campagne	
Pro	fils hebdomadaires de congénères, par site	
4.3.	COMPARAISON AVEC D'AUTRES ETUDES	
	mparaisons avec des études d'autres AASQAs, de 2004 à 2017	
Co	mparaison à la campagne Airparif de 2004	66

CONCLUSION	68
REFERENCES	
ANNEXES	
Annexe 1 : Sites de mesure	
Site n°1 : référence Paris 18ème	
Site n°2 : centre d'incinération d'Ivry-sur-Seine	73
Site n°3 : centre d'incinération de Saint-Ouen	74
Site n°4 : brûlages non maîtrisés de Villeneuve-Saint-Georges	75
Site n°5 : brûlages non maîtrisés de Montreuil	76
Annexe 2 : Resultats bruts de la Campagne	77

### **GLOSSAIRE**

PCDD/Fs: polychlorodibenzoparadioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofurannes (PCDF). Ces deux familles appartiennent à la classe des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Halogénés (HPAH). Leur structure moléculaire est très proche: ils sont constitués de deux cycles aromatiques liés par deux (PCDD) ou un (PCDF) pont(s) oxygène. Les positions des cycles aromatiques peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou de chlore, ces derniers étant au maximum aunombre de huit.

**PBDD/Fs**: même définition que pour les PCDD/Fs, ce sont les polybromodibenzoparadioxines (PCDD) et les polybromodibenzofurannes (PCDF). Les positions numérotées peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou de brome.

dI-PCBs: (dioxin-like-)polychlorobiphényles, produits chimiques organiques chlorés connus pour leur grande stabilité thermique et leurs caractéristiques électriques. Ces produits sont toxiques, écotoxiques et reprotoxiques et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Leur fabrication ou utilisation en France est interdite depuis 1987.

RFBs: retardateurs de flamme bromés, produits chimique utilisés comme additifs dans des matériaux (plastiques, textiles, équipements électroniques notamment) les rendant moins inflammables, utilisés à partir de 1978 en remplacement des PCBs. Les quatre groupes de RFBs principaux sont les polybromodiphényléthers (PBDE), les hexabromocyclododécanes (HBCDD), le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et autres phénols, et les polybromobiphényles (PBB). L'utilisation de certains RFBs est aujourd'hui interdite ou limitée en Europe.

**PBDEs**: polybromodiphényléthers, ensemble de 209 produits chimiques bromés. Certains sont utilisés comme retardateurs de flamme dans nombre des produits du quotidien actuel (plastiques, textiles...).

ATMO AURA: observatoire de la qualité de l'air d'Auvergne-Rhône-Alpes

**pg**: picogramme, 10<sup>-12</sup> g **fg**: femtogramme, 10<sup>-15</sup> g

I-TEQ fg/m³: concentration totale en PCDD/Fs ou PBDD/Fs après pondération des concentrations de chaque congénère par leur facteur équivalent toxique (I-TEF)

### SYNTHESE DE L'ETUDE

Une étude Airparif de 2004 sur les dioxines avait montré que des combustions non maîtrisées (brûlages de déchets domestiques ou de déchets verts) peuvent générer localement des concentrations de dioxines dépassant largement les niveaux rencontrés autour d'installations surveillées, comme les centres d'incinération. Airparif a souhaité mener une nouvelle étude dans le but, d'une part, de surveiller les niveaux de dioxines pouvant résulter de ces sources diffuses en regard des niveaux autour de centres d'incinération; d'autre part, d'effectuer une première évaluation des niveaux en air ambiant des dioxines bromées, polluant d'intérêt croissant depuis quelques années de par l'utilisation importante de retardateurs de flamme bromés.

Des mesures de dioxines chlorées (PCDD/Fs) et bromées (PBDD/Fs) en air ambiant ont donc été menées à proximité de sources diffuses (zones possibles de brûlages à l'air libre) du 3 octobre au 28 novembre 2017. Un site a été placé près d'une zone de potentiels brûlages de déchets verts, un autre près d'une zone de potentiels brûlages de déchets verts ou domestiques ou de câbles (repris comme brûlages divers ci-dessous). Ils sont comparés à des sites de référence, un site urbain, et deux sites à proximité de centres d'incinération (Ivry-sur-Seine et Saint-Ouen).

# Quels sont les niveaux moyens de PCDD/Fs et PBDD/Fs près des sources diffuses par rapport aux niveaux de fond urbain parisien et aux niveaux proches de centres d'incinération?

Les niveaux moyens de PCDD/Fs et de PBDD/Fs, sur la campagne de mesure, à proximité des zones de sources potentielles de brûlages non maîtrisés, sont supérieurs à ceux des sites de référence, avec des moyennes I-TEQ respectivement de 42 et 103 fg I-TEQ/m³ proche d'une zone de potentiels brûlages de déchets vert, de 65 et 22 fg I-TEQ/m³ proche d'une zone de potentiels brûlages divers. Ces moyennes sont surtout le résultat d'un à deux événements ponctuels.

Les niveaux moyens de PCDD/Fs et de PBDD/Fs à proximité des centres d'incinération, sur la campagne de mesure, sont comparables à ceux mesurés en milieu urbain : en situation de fond à Paris 18ème, les niveaux moyens sont de 31 et 15 fg I-TEQ/m³ respectivement. A proximité du centre d'incinération d'Ivry, les niveaux sont de 29 et 19 fg I-TEQ/m³ respectivement ; à proximité du centre d'incinération de Saint-Ouen, les niveaux sont 47 fg I-TEQ/m³ et 16 fg I-TEQ/m³, avec une moyenne de PCDD/Fs plus élevée que les autres sites de référence, similaire à celle du site proche de potentiels brûlages de déchets vert. Ceci est probablement dû à des brûlages ponctuels non maîtrisés dans la zone.

# Y a-t-il eu des dépassements de la valeur repère hebdomadaire en PCDD/Fs et PBDD/Fs (100 fg I-TEQ/m³) ?

Trois dépassements de la valeur repère hebdomadaire ont été enregistrés sur la campagne : un dépassement des PBDD/Fs au site proche de potentiels brûlages de déchets verts semaine 2 (632 fg I-TEQ/m³), un dépassement des PCDD/Fs au site proche de potentiels brûlages divers semaine 2 (199 fg I-TEQ/m³), et un dépassement des PCDD/Fs au site de Saint-Ouen semaine 7 (137 fg I-TEQ/m³). L'analyse des facteurs météorologiques et des profils de congénères a montré que tous ces événements, même celui à côté de l'incinérateur de Saint-Ouen, sont probablement liés à des combustions non maîtrisées ou d'autres sources non identifiées.

### Les PBDD/Fs ont-ils une part importante dans la toxicité de l'ensemble PCDD/Fs+PBDD/Fs?

Sous l'hypothèse que les I-TEF des PBDD/Fs sont les mêmes que ceux des PCDD/Fs (à confirmer dans le futur par la communauté scientifique), la part des PBDD/Fs dans la toxicité totale est très variable spatialement et temporellement, pouvant être très faible (3%) mais pouvant aussi atteindre 96%, avec une moyenne sur toutes les mesures hebdomadaires de 36%.

# Près de quelle(s) source(s) mesure-t-on les niveaux de PCDD/Fs et PBDD/Fs les plus élevés ? Les niveaux de PCDD/Fs et de PBDD/Fs sont-ils corrélés ?

Les niveaux les plus élevés de PCDD/Fs sont mesurés sur une semaine au site proche de potentiels brûlages divers. Les niveaux les plus élevés de PBDD/Fs sont mesurés la même semaine au site proche de potentiels brûlages de déchets verts. Il semble que les niveaux de PCDD/Fs et de PBDD/Fs soient indépendants et qu'ils traduisent des types de sources très différents : processus de combustion variables en termes de combustibles, de matériel et de température.

### Les profils moyens de congénères sont-ils similaires entre les sites de mesure ?

La plupart des profils de congénères sont homogènes entre sites et d'une semaine à l'autre, pour les PCDD/Fs. Les profils de congénères des PBDD/Fs sont plus variables, soit à cause de la variabilité des sources en région parisienne, soit à cause en partie de l'incertitude de l'analyse en laboratoire qui est plus élevée à ce jour que pour les PCDD/Fs. Certains événements étaient associés à des profils de congénères particuliers : au site de Saint-Ouen, lors des deux semaines de plus forts niveaux, la part de furannes chlorés était bien plus importante que d'habitude, indiquant une source de combustion à proximité. Lors de la semaine 2, où les niveaux de PCDD/Fs au site proche de potentiels brûlages divers étaient élevés, le profil de congénères associé était particulièrement atypique, avec une part prépondérante de dioxines chlorées, et qui n'a pas été retrouvé dans des profils types de la littérature. La différenciation des profils de PBDD/Fs est délicate à ce jour car très peu de références existent dans la littérature.

# Comment se placent les niveaux de PCDD/Fs mesurés lors de cette campagne par rapport aux études des autres AASQAs ?

Comparés à d'autres études de PCDD/Fs des AASQAs, de 2004 à 2017, les niveaux à proximité des centres d'incinération et en environnement urbain sont similaires. Les niveaux mesurés à proximité de potentielles sources diffuses sont en moyenne plus élevés que près d'autres sources définies (centres d'incinération, industries).

# Une évolution des niveaux en air ambiant des PCDD/Fs est-elle visible par rapport à l'étude d'Airparif de 2004 ?

Les niveaux moyens et maximaux de la campagne 2017 sont similaires, voire légèrement inférieurs, à ceux de la campagne 2004 en comparant les mêmes périodes de mesure, pour les sites de mesure à proximité des centres d'incinération et en fond urbain.

### INTRODUCTION

C'est dans les années soixante que les dioxines sont identifiées comme sous-produits de fabrication de certains produits chimiques, ainsi que du blanchiment au chlore de la pâte à papier. Des dispositions réglementaires sont alors prises, et les procédés de fabrication modifiés. La catastrophe écologique de Seveso (Italie) en 1976, suite à la libération d'un nuage toxique d'une usine chimique a fait connaître le congénère le plus toxique des dioxines, le 2,3,7,8-TCDD (appelée aujourd'hui dioxine de Seveso). En 1977, des mesures à l'émission de centres d'incinération de déchets révèlent la présence de dioxines. Elles sont alors rapidement identifiées comme l'un des polluants majeurs de l'incinération de déchets. Suite à l'identification de contaminations du lait de vache, les premières dispositions réglementaires sont prises à la fin des années 80 dans quelques pays européens, qui seront reprises ensuite au niveau communautaire. D'importantes mesures de réduction des émissions ont été ainsi mises en place. Des progrès significatifs ont été observés dans le domaine de l'incinération avec une forte baisse de ces émissions depuis le début des années 2000. Néanmoins ces composés, reconnus dangereux pour la santé, demeurent un sujet de préoccupation permanent en France et en Europe, aussi en lien avec l'environnement. Malgré de nombreux travaux de recherche, et un avancement certain des connaissances, de nombreuses sources d'émission sont encore mal connues.

La voie de contamination par inhalation est jugée minoritaire par rapport à l'ingestion par l'alimentation (pour les dioxines chlorées, les sources majeures d'exposition des dioxines bromées étant encore peu connues), du fait de la grande stabilité des dioxines qui conduit à leur concentration tout au long de la chaîne alimentaire. Cependant, et bien que les dioxines ne soient pas réglementées dans ce milieu, des mesures dans l'air ambiant sont informatives, comme vecteur de ces composés dès leur émission dans l'atmosphère.

Ce contexte a conduit AIRPARIF à mener fin 1997 une campagne exploratoire de mesure de ces composés afin d'évaluer les concentrations potentiellement observées dans l'air ambiant de l'agglomération parisienne. Cette étude concernait quatre stations de fond du réseau AIRPARIF, d'environnements contrastés : Gennevilliers, Paris 4<sup>éme</sup> (Tour St Jacques), Paris 13<sup>éme</sup> (LHVP) et Vitrysur-Seine. Les prélèvements, effectués sur une semaine par l'INERIS, avaient conduit à des niveaux homogènes, compris entre 100 et 200 fg I-TEQ /m³, comparables à ceux d'autres agglomérations européennes ou internationales. L'homogénéité des observations et la typologie des espèces observées n'avaient pas permis en l'état d'identifier de source émettrice majoritaire, et plaidaient pour une origine vraisemblablement diffuse et variée de ces polluants.

En 2004, AIRPARIF a réalisé de nouvelles mesures autour de plusieurs centres d'incinération franciliens ainsi qu'en zone urbaine et rurale. Cette campagne a permis de constater des niveaux de dioxines en air ambiant homogènes dans la région, compris entre 20 et 200 fg I-TEQ /m³, avec quelques impacts ponctuels importants de sources diffuses (810 à 3410 fg I-TEQ /m³). Cette étude avait alors confirmé que des combustions non maîtrisées (brûlages de déchets domestiques ou de déchets verts) peuvent générer localement des concentrations de dioxines dépassant largement les niveaux rencontrés autour d'installations surveillées. Les évolutions réglementaires ces dernières années ont permis une baisse remarquable des émissions de ces installations (divisées par 100 entre 1995 et 2006 (1)), aussi le poids des sources diffuses dans les émissions de dioxines est-il aujourd'hui à considérer avec attention.

L'objet de la présente étude est double : d'une part, surveiller les niveaux de dioxines pouvant résulter de ces sources diffuses en regard des niveaux autour de centres d'incinération. D'autre part, effectuer une première évaluation des niveaux en air ambiant des dioxines bromées, polluant d'intérêt croissant depuis quelques années de par l'utilisation importante de retardateurs de flamme bromés dans toute sorte de matériaux du quotidien, émetteurs de dioxines bromées tout le

long de leur cycle de vie, et en particulier lors de leur combustion (accident, combustion non maîtrisée, incinération). Ce polluant persistant est de même nature que les dioxines chlorées, mais est à ce jour très peu analysé dans l'air, et aucune étude n'a encore été publiée à ce sujet en France. Cette étude d'Airparif a reçu une part de financement par le SYCTOM.

Cette étude n'est pas une étude d'impact visant à déterminer l'influence des installations citées dans leur environnement. Ce type d'étude, qui nécessiterait un nombre de points de mesure beaucoup plus important autour de chacune d'entre elles, est effectué dans le cadre de leur réglementation spécifique.

Ce rapport présente dans un premier temps l'état des connaissances dans la littérature (non exhaustif) sur les dioxines chlorées et bromées, en termes de santé, d'émissions, de réglementation et de niveaux mesurés en air ambiant. Les caractéristiques techniques de la campagne de mesure sont ensuite décrites, avant l'analyse des résultats (facteurs influents, niveaux mesurés moyens puis hebdomadaires, analyse des profils de congénères).

### 2. QUE SAIT-ON SUR LES DIOXINES ?

# 2.1. Les dioxines : caractéristiques chimiques

Cette revue de littérature est la version actualisée de la revue déjà réalisée par Airparif en 2005, accessible via ce <u>lien</u>. Les sources documentaires des informations reprises ici sont indiquées dans ce précédent document.

### Dioxines chlorées et bromées : propriétés physico-chimiques

Le terme « dioxines chlorées » désigne en fait deux grandes familles de composés : les polychlorodibenzoparadioxines (PCDD, ou dioxines), et les polychlorodibenzofurannes (PCDF, ou furannes). Ces deux familles appartiennent à la classe des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Halogénés (HPAH). Leur structure moléculaire est très proche : ils sont constitués de deux cycles aromatiques liés par deux (PCDD) ou un (PCDF) pont(s) oxygène (voir Figure 1). Les positions numérotées peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou de chlore. Il existe donc un très grand nombre de combinaisons liées au nombre d'atomes de chlore (1 à 8) et de la position qu'ils occupent. On dénombre ainsi 75 congénères de PCDD et 135 de PCDF.

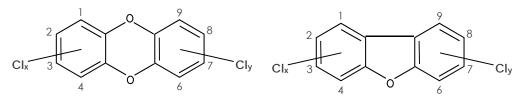


Figure 1 : Structure générale des parachlorodibenzoparadioxines (a) et parachlorodibenzofurannes (b)

Parmi les 210 congénères de dioxines chlorées théoriquement présents dans l'environnement, 17 ont été identifiés comme particulièrement toxiques pour les êtres vivants. Ils comportent tous un minimum de 4 atomes de chlore occupant les positions 2, 3, 7 et 8. Leur toxicité diminue quand le nombre d'atomes de chlore augmente. Ainsi, le plus toxique d'entre eux est la 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) dite dioxine de Seveso¹ (voir Figure 2).

Figure 2 : Structure moléculaire de la 2,3,7,8 TCDD, dite dioxine de Seveso

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> En 1976, à Seveso (Italie), l'explosion d'un réacteur dans une usine qui produisait du trichlorophénol (produit intermédiaire pour la fabrication d'un herbicide) a dispersé dans l'environnement un mélange de produits contenant des dioxines. La quantité de dioxines rejetée par cette explosion a été estimée entre 0.1 et 3 kg.

Les « dioxines bromées » ont la même structure que les dioxines chlorées (Figure 3), la différence étant le remplacement des atomes de chlore par des atomes de brome. Leur toxicité est par contre peu documentée.

Figure 3: Structure générale des parabromodibenzoparadioxines (a) et parabromodibenzofurannes (b)

Un autre type de dioxines existe, les composés mixtes bromés et chlorés, très peu documentés aujourd'hui (2, 3). Le nombre de congénères de chaque type de dioxines est reporté Tableau 1.

Composé	Substitution									
	Mono	Mono Di Tri Tetra Penta Hexa Hepta Octa								
PCDD	2	10	14	22	14	10	2	1	75	
PCDF	4	16	28	38	28	16	4	1	135	
PBDD	2	10	14	22	14	10	2	1	75	
PBDF	4	16	28	38	28	16	4	1	135	
PBrCIDD	0	14	84	254	420	452	252	74	1550	
PBrCIDF	0	28	168	496	840	880	504	134	3050	
			-	Total					5020	

Tableau 1 : Synthèse du nombre de congénères des dioxines chlorées, bromées et mixtes

Du fait de leur structure très proche, les congénères de chaque catégorie ont des propriétés physicochimiques similaires. Les PCDD/Fs et les PBDD/Fs sont des composés présentant une grande stabilité chimique, qui augmente avec le nombre d'atomes de chlore/brome. Peu volatils, ils sont dispersés dans l'atmosphère sous forme de très fines particules pouvant être transportées sur de longues distances par les courants atmosphériques. Peu solubles dans l'eau, ils ont en revanche une grande affinité pour les graisses. De ce fait, ils s'accumulent dans les tissus adipeux des animaux et des humains, notamment le lait. Ils se concentrent ainsi le long de la chaîne alimentaire et peuvent atteindre des concentrations supérieures aux objectifs recommandés pour les humains, les animaux d'élevage et la faune.

Les dioxines font partie des 12 Polluants Organiques Persistants (POP) recensés par la communauté internationale. Les POP sont des composés organiques particulièrement résistants à la dégradation, d'origine anthropique essentiellement, dont les caractéristiques entraînent une longue persistance dans l'environnement et un transport sur de longues distances. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'écosystème et du fait de leurs caractéristiques toxiques, ces composés peuvent représenter une menace pour l'homme et l'environnement.

Les dioxines bromées ont des comportements physico-chimiques sensiblement différents des dioxines chlorées, qui s'expliquent en partie par leurs atomes de brome plus gros que les atomes de chlore, et leurs liaisons brome-carbone plus faibles que les liaisons chlore-carbone. La masse moléculaire des dioxines bromées est plus importante, leur point de fusion est plus élevé, leur pression de vapeur saturante et leur solubilité dans l'eau sont plus faibles. Par ailleurs, la persistance des dioxines bromées dans les organismes pourrait être plus longue, et elles sont plus sensibles à la photodégradation. Les études scientifiques se poursuivent afin d'approfondir les connaissances sur ces composés (4).

### 2.2. Les risques liés à une exposition aux dioxines

L'exposition des populations aux PCDD/Fs se faisant principalement par ingestion (l'inhalation est négligeable, voir sections suivantes), la toxicité des dioxines dans les études citées ci-dessous est surtout étudiée par voir d'ingestion. Cependant, les facteurs de toxicité définis dans cette section sont applicables pour tous les compartiments de l'écosystème contenant des dioxines : air, sol, sédiments, animaux...

### Toxicité chez l'homme

La toxicité des PCDD/Fs a fait l'objet de nombreuses études. La toxicité de ces composés a été largement démontrée à fortes doses sur de nombreuses espèces animales. Chez l'homme, de nombreuses études épidémiologiques ont été conduites en milieu industriel, notamment à la suite d'accidents de contamination, dont Seveso. Les incertitudes relatives à l'évaluation du risque sanitaire associé aux dioxines demeurent néanmoins importantes, en particulier en ce qui concerne les effets d'une exposition prolongée à de faibles concentrations.

Chez l'homme, une exposition à court terme à de fortes doses peut être à l'origine de lésions cutanées, notamment chloracné, ainsi que d'une altération de la fonction hépatique. Parmi les effets relevés, on peut également citer une atteinte du système immunitaire, la perturbation du développement du système nerveux, des troubles du système endocrinien (système hormonal) et de la fonction de reproduction (diminution de la fertilité et prédominance du nombre de naissances de filles par rapport aux garçons). Un risque augmenté de diabète ainsi qu'une augmentation de la mortalité cardiovasculaire ont également été signalés chez les sujets très exposés. Le fœtus semble particulièrement sensible à la TCDD. Chez les enfants exposés in-utero, on note une baisse du poids de naissance, de la taille et du périmètre crânien.

D'après le Centre International de Recherche sur le Cancer (5), il y a suffisamment de preuves chez les humains et les animaux de laboratoire pour la cancérogénicité de la 2,3,7,8-TCDD, pour tous cancers confondus. Des associations positives ont aussi été observées entre l'exposition à cette dioxine et le cancer du poumon, le lymphome non hodgkinien et le sarcome des tissus mous. Par ailleurs, il y a suffisamment de preuves chez les animaux de laboratoire pour la cancérogénicité du congénère 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuranne (2,3,4,7,8 PeCDF). Ainsi, ces deux congénères, 2,3,7,8-TCDD et 2,3,4,7,8 PeCDF, sont classés par le CIRC cancérigènes pour l'Homme (Groupe 1). Les autres composés sont inclassables quant à leur cancérogénicité et font donc partie du Groupe 3.

Une forte divergence existe entre l'OMS et l'US-EPA sur le niveau de risque à faible dose. L'OMS considère les dioxines comme des cancérogènes non mutagènes, avec une dose seuil en-dessous de laquelle l'exposition ne présente pas de danger. L'US-EPA favorise une approche sans seuil, c'est-à-dire que toute dose aussi minime soit-elle est porteuse de risque.

Les dioxines bromées ont a priori les mêmes effets sur la santé (chloracné à forte exposition), mais il existe encore très peu de données de population exposée (4, 6). L'utilisation croissante de retardateurs de flamme bromés dans les produits du quotidien entraîne un intérêt accru pour ces composés : plus de données seront sûrement disponibles dans un futur proche. De nombreuses questions restent en suspens pour les dioxines bromées : quelle est la voie d'exposition la plus importante pour l'Homme ? Sont-elles persistantes dans l'environnement ? Quelle est leur toxicité ?

### Evaluation de la toxicité d'un mélange

Les résultats des analyses du mélange de PCDD/Fs sont généralement exprimés en utilisant le calcul d'une quantité toxique équivalente (I-TEQ: International-Toxic Equivalent Quantity). La toxicité potentielle des 17 congénères chlorés est exprimée par rapport au composé le plus toxique (2,3,7,8-TCDD), en assignant à chaque congénère un coefficient de pondération, donc sans unité, appelé I-TEF (International - Toxic Equivalent Factor). La molécule de référence (2,3,7,8-TCDD) se voit attibuer un I-TEF égal à 1.

La quantité toxique équivalente I-TEQ est obtenue par la somme des concentrations de chaque congénère pondérées par leur TEF, soit :

$$Concentration_{I-TEQ} = \sum (C_i \times TEF_i)$$

où  $C_i$  (en concentration, souvent en pg/m³ pour le compartiment air) et  $\mathit{TEF}_i$  (sans unité) sont la concentration et le TEF du congénère i contenu dans le mélange.

Plusieurs systèmes d'équivalents toxiques existent. Actuellement, le système de pondération le plus largement utilisé est celui développé par l'OTAN présenté dans le Tableau 2. Le système défini par l'OMS est plutôt utilisé dans le secteur agro-alimentaire. Ces systèmes de pondération sont utilisés pour les analyses de tous les compartiments de l'écosystèmes contenant des dioxines, et la toxicité ne dépend pas du type d'exposition (inhalation, ingestion...).

Congénère	I-TEF
Dioxines	
2,3,7,8 TCDD	1
1,2,3,7,8 PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.01
OCDD	0.001
Furannes	
2,3,7,8 TCDF	0.1
1,2,3,7,8 PeCDF	0.05
2,3,4,7,8 PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.01
OCDF	0.001

Tableau 2: Facteur international d'équivalence toxique (I-TEF) pour les dioxines chlorées (système OTAN)

Pour les dioxines bromées, des preuves suffisantes ont été établies à ce jour pour supposer que leur toxicité est similaire (possiblement supérieure pour certains congénères, inférieure pour d'autres) à celle des dioxines chlorées (2, 6, 7). Les I-TEF OTAN de treize congénères bromés (ceux mesurés lors de cette campagne) sont réunis dans le Tableau 3 : ce tableau reprend les I-TEF OTAN de leurs homologues chlorés. Un autre congénère est mesuré par Micropolluants Technologies, laboratoire

ayant fait les analyses pour cette étude: le 2,4,6,8 TBDF. Ce congénère n'est pas 2,3,7,8 bromosubstitué (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'atomes de brome au moins aux positions 2, 3, 7 et 8), et de ce fait il n'existe aucun I-TEF équivalent pour les dioxines chlorées. Par ailleurs, ce composé n'entre pas dans les analyses de la littérature: il ne sera pas pris en compte dans les analyses de cette étude. Le laboratoire Micropolluants Technologies analyse le 1,2,3,4,7,8 HxBDD et le 1,2,3,6,7,8 HxBDD ensemble (somme des deux congénères) contrairement à leurs homologues chlorés. Les I-TEF de ces deux homologues chlorés sont identiques (0.1), donc le même I-TEF de 0.1 est repris ici pour la somme de ces homologues bromés.

Congénère	I-TEF
Dioxines	
2,3,7,8 TBDD	1
1,2,3,7,8 PeBDD	0.5
1,2,3,4,7,8+1,2,3,6,7,8 HxBDD	0.1
1,2,3,7,8,9 HxBDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8 HpBDD	0.01
OBDD	0.001
Furannes	
2,3,7,8 TBDF	0.1
1,2,3,7,8 PeBDF	0.05
2,3,4,7,8 PeBDF	0.5
1,2,3,4,7,8 HxBDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8 HpBDF	0.01
OBDF	0.001

Tableau 3 : Facteur international d'équivalence toxique (I-TEF) pour les dioxines bromées (supposé égal à celui des dioxines chlorées, système OTAN)

### Voies de contamination

Les considérations de cette section portent essentiellement sur les dioxines chlorées, car les informations sur les dioxines bromées ne sont pas encore concluantes.

### Voie respiratoire

L'absorption pulmonaire est de 95 à 100% quand les dioxines sont adsorbées sur des particules inhalées. Cependant, du fait des très faibles concentrations de dioxines dans l'air inhalé, il semble que la voie d'exposition respiratoire soit mineure comparativement à l'exposition alimentaire pour la population générale. Elle pourrait en revanche devenir plus significative dans le cas d'ambiances plus polluées. Le tabagisme peut également induire une contamination supplémentaire.

Si les concentrations actuelles présentes dans l'air ambiant ne semblent pas présenter un danger pour la santé humaine via une exposition directe, les émissions atmosphériques contribuent à la contamination des aliments par le dépôt des PCDD/Fs et PBDD/Fs sur les végétaux, et leur entrée dans la chaîne alimentaire via l'alimentation animale ou humaine.

### Voie digestive

On peut distinguer deux voies potentielles d'exposition par ingestion : l'exposition par ingestion directe de poussières inhalées ou de sols contenant des dioxines (notamment en air intérieur pour les dioxines bromées (8)), et l'ingestion indirecte par le transfert des contaminants au travers de la

chaîne alimentaire. Il est admis que l'exposition via l'eau potable est négligeable, du fait du caractère hydrophobe des dioxines.

Pour la population générale, c'est la voie alimentaire qui constitue la principale voie de contamination, en raison de l'accumulation de ces composés dans la chaîne alimentaire. Les dioxines émises dans l'atmosphère se déposent au sol, en particulier sur les végétaux. Les végétaux entrent dans l'alimentation animale, les PCDD/Fs se fixent dans les réserves adipeuses et les graisses tissulaires, par exemple celles de la viande des bovins. Les capacités d'élimination étant faibles, elles se concentrent le long de la chaîne alimentaire. Il est ainsi admis que l'exposition moyenne s'effectue à 95% par cette voie, en particulier par l'ingestion de graisses animales (lait et produits laitiers, viandes, poissons, œufs). L'absorption directe par l'homme de végétaux contaminés est limitée.

De nombreux travaux sont menés sur les teneurs en dioxines dans les aliments pour animaux et les denrées alimentaires afin d'évaluer l'exposition des populations par cette voie, ainsi que des taux d'imprégnation des populations, notamment via une surveillance du lait maternel. Les graphiques ci-dessous (Figure 4) résument les principaux vecteurs de la voie alimentaire pour la population française moyenne et l'évolution de cette exposition entre 1999 et 2005 (9). L'unité « pg TEQ OTAN/kg.p.c./j » signifie masse pondérée en toxicité (pg I-TEQ OTAN) par kg de poids corporel par jour.

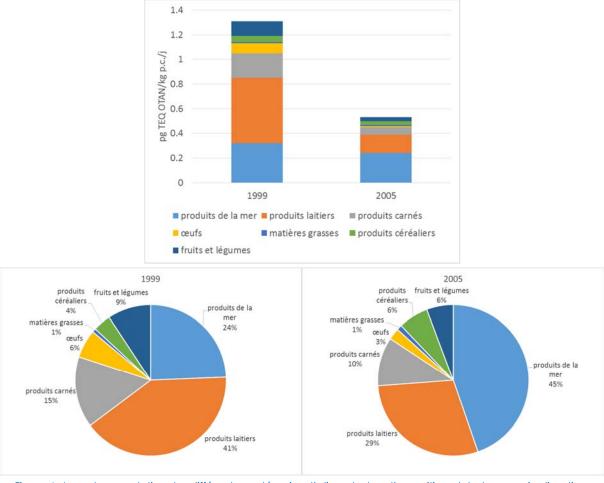


Figure 4 : Importance relative des différentes catégories d'aliments dans l'exposition globale par voie digestive, évolution entre 1999 et 2005 (9)

Chez l'homme, l'absorption moyenne d'un mélange de PCDD/Fs - c'est-à-dire la capacité du mélange à rester à long terme dans l'organisme - par voie digestive est de l'ordre de 60 à 80%. Les capacités d'élimination sont particulièrement faibles chez l'homme, pour qui l'on estime le temps de demi-vie² à 7 ans. La lactation constitue la principale voie d'excrétion. La mobilisation des

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Temps de demi-vie = temps nécessaire pour que la concentration initiale d'un composé ait diminué de moitié

graisses lors de la lactation explique les taux parfois élevés de dioxines retrouvés dans le lait et ses dérivés.

L'EFSA (European Food Safety Authority) a publié en 2012 un rapport mettant à jour les niveaux d'exposition aux dioxines dans l'alimentation, avec des données de 1995 à 2010 provenant de 26 pays européens. L'exposition moyenne aux dioxines et PCBs (polyhlorobiphényles) a alors été estimée, selon les classes d'âge, entre 0,57 et 2,54 pg I-TEQ<sub>OMS,2005</sub>/kg poids corporel/j, le percentile 95 étant situé entre 1,2 et 9,9 pg I-TEQ<sub>OMS,2005</sub>/kg poids corporel/j. Les produits de la mer, la viande et les produits laitiers sont les plus grands contributeurs à cette exposition. Une diminution générale de cette exposition alimentaire a été observée entre 2002-2004 et 2008-2010, de 16,6% à 79,3% pour les différentes classes de population (10).

Au niveau national, l'exposition aux dioxines par inhalation est jugée négligeable, compte-tenu du bruit de fond en dioxines présent dans l'alimentation. Cependant, lorsqu'on considère les expositions des populations riveraines d'un émetteur, les contributions des voies d'exposition sont plus variables selon les habitudes de vie. Pour les populations vivant à proximité d'une source, la voie d'exposition alimentaire est d'autant plus importante que les gens se nourrissent d'aliments produits localement (potagers, poulaillers, clapiers, lait...). En revanche, même si la voie alimentaire reste prépondérante dans tous les scénarios étudiés, la part de l'inhalation est estimée à presque 10% de l'exposition globale, en l'absence totale d'autoconsommation.

### 2.3. Les sources

Les dioxines ne sont pas produites intentionnellement, contrairement à d'autres POP, comme les PCBs. Ce sont des sous-produits non intentionnels formés lors de certains processus chimiques industriels comme la synthèse chimique des dérivés aromatiques chlorés. Ils apparaissent également lors du blanchiment des pâtes à papier, ainsi que lors de la production et du recyclage des métaux.

Enfin, ils sont formés au cours de la plupart des processus de combustion naturels et industriels, en particulier des procédés faisant intervenir des hautes températures. D'après l'INERIS (111), les dioxines se forment essentiellement lors de phénomènes de combustion mal maîtrisés ou dont l'efficacité n'est pas maximale, à des températures de combustion comprises entre 250 et 500°C (8, 12). Leur synthèse nécessite au minimum la présence de matière organique, de composés halogénés (généralement sous formes d'halogénures métalliques), d'un catalyseur (le cuivre, le fer...) ou de précurseurs (molécules de structure chimique proche de celle des dioxines). Par exemple, les polybromodiphényléthers (PBDEs), qui sont des retardateurs de flamme courants, sont des précurseurs avancés bien connus des dioxines bromées (8), notamment des PBDFs car leur structure chimique est très proche. Par ailleurs, la quantité de PBDFs augmentera en présence de matrice de polymères ou/et d'eau, alors que la présence d'étain, de fer, de zinc, de cuivre et d'oxydes métalliques favorisera la formation de PBDDs (13).

Le chlore étant un élément chimique courant entrant dans la composition de nombreux matériaux et produits (déchets ménagers, bois traités, essence, plastiques tels que PVC, peintures,...), il existe une grande variété de sources de dioxines chlorées.

Les retardateurs de flamme bromés (RFBs) ont été introduits sur le marché dans les années 1970. Ils sont pratiquement omniprésents aujourd'hui dans les équipements électroniques (matières plastiques), les matériaux de construction, les tissus d'ameublement et les textiles, leur utilité étant basée sur leur capacité à limiter l'expansion d'un feu accidentel. Tout le long du cycle de vie d'un produit contenant des RFBs, des dioxines bromées peuvent être émises. Notamment lors de la production ou le recyclage/incinération de ces produits (soumis à un stress thermique), mais aussi

par photodégradation (détérioration moléculaire due à une exposition à des rayonnements, surtout ultraviolets) lors de leur phase d'utilisation (8, 14). Le brome peut également être utilisé en applications industrielles sous forme de bromure d'hydrogène ou en intermédiaire de fabrication des produits agrochimiques et pharmaceutiques (11).

Etant donné le grand nombre de sources possibles de PBDD/Fs, ils se retrouvent aujourd'hui dans la plupart des environnements : air, sols, sédiments, eaux usées, boues, animaux (dont humains) et plantes, alimentation, poussière en air intérieur... Habituellement, la quantité de dioxines bromées en air ambiant est inférieure à celles des dioxines chlorées, mais des exceptions sont possibles selon la source (8).

Différentes voies de formation des dioxines existent (11):

- la formation à partir de précurseurs (dont la structure moléculaire ressemble à celle des dioxines) par voie directe ou indirecte (sans ou avec réactions chimiques/mécanismes intermédiaires). Le polychlorure de vinyle est par exemple un précurseur des PCDD/Fs lors d'un brûlage non contrôlé;
- la formation selon la synthèse « de novo », à partir du carbone organique résiduel et de composés halogénés provenant de combustions incomplètes, présents dans les cendres d'incinération (zone de refroidissement en postcombustion). Elle se produit également dans le cas de combustions ou de feux incontrôlés;
- pour les dioxines bromées, une voie de formation naturelle dans les organismes aquatiques (poissons et crustacés).

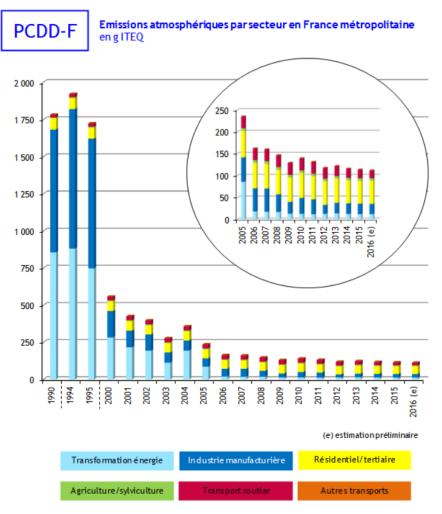
La synthèse « de novo » serait la voie de formation la plus fréquente des PBDD/Fs, à l'instar des homologues chlorés. D'autres sources en revanche placent la formation à partir de précurseurs (comme les PBDEs) comme la plus fréquente (8) ce qui expliquerait la plus grande proportion de furannes bromés mesurés par rapport aux dioxines bromées.

Deux catégories de combustion peuvent être à l'origine des dioxines chlorées et bromées (11):

- En combustion contrôlée, les principales sources émettrices sont les centres d'incinération de déchets domestiques municipaux et industriels, et d'autres installations industrielles (frittage et fonte de fer, d'aluminium et de cuivre, utilisant une part de métaux recyclés);
- En combustion incontrôlée, les incendies accidentels et les brûlages « non maîtrisés » ou « sauvages » sont des sources émettrices importantes (combustion de plastiques, de déchets électroniques, de câbles, de biomasse comme les déchets verts et le bois...). Lors d'un brûlage non maîtrisé, l'émission de dioxines bromées peut être plus importante que l'émission de dioxines chlorées (β).

### Les émissions de dioxines (chlorées) en France

Le CITEPA (1) offre une actualisation des émissions de dioxines chlorées en 2017, reportée Figure 5. L'inventaire des émissions de dioxines bromées n'est pas effectué à ce jour.



Source CITEPA / Format SECTEN - Avril 2017

Figure 5 : Evolution des émissions atmosphériques de dioxines chlorées par secteur en France métropolitaine de 1990 à 2016 (1)

D'après l'inventaire du CITEPA, les émissions nationales de dioxines et furannes (chlorées) représentent, en 2016, 112 g ITEQ. Ces émissions sont en forte diminution depuis 1994, où les quantités émises étaient de 1921 g ITEQ, ce qui représente une baisse de plus de 94%.

Les centres d'incinération d'ordures ménagères d'ancienne génération ont été pendant longtemps les sources principales d'exposition aux dioxines. Depuis la loi de décembre 2002, les émissions de dioxines par les centres d'incinération sont très réglementées et ont par conséquent nettement diminué: elles ont été divisées par 100 entre 1995 et 2006, passant de 1090 grammes par an en 1995 à 8,5 grammes par an en 2006. Aujourd'hui, tous les centres d'incinération de déchets municipaux émettent des niveaux de dioxines nettement en-dessous des normes européennes et françaises (15).

Aujourd'hui, la source principale d'exposition aux dioxines est le chauffage résidentiel. Les progrès réalisés dans le secteur de l'industrie manufacturière (notamment sidérurgie/métallurgie) ont en effet également permis de réduire les émissions propres à ce secteur de 98% entre 1994 et 2016.

Les émissions de dioxines en 2012 sur l'Ile-de-France recensées par Airparif sont illustrées par secteur Figure 6. En 2012, des émissions totales de 3 g de dioxines chlorées ont été estimées sur toute la région, soit 98% de moins qu'en 2000. Le secteur résidentiel-tertiaire est le premier émetteur, suivi du traitement des déchets.

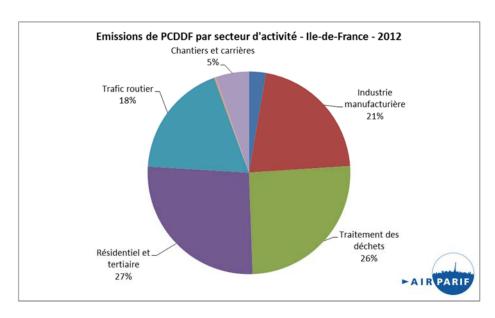


Figure 6 : Répartition des émissions atmosphériques des dioxines chlorées par secteur en Ile-de-France en 2012 (source : Airparif)

D'autres sources diffuses non inventoriées, de combustions non maîtrisées par exemple (brûlage de câbles, feux de déchets domestiques, feux de déblais de construction, feux de débroussaillage, brûlage de terres agricoles, feux de forêt...) sont susceptibles d'émettre ponctuellement de grandes quantités de dioxines. Ce type de sources, dont les conditions de combustion sont médiocres, contiennent de nombreux éléments précurseurs de PCDD/Fs, ainsi que de PBDD/Fs. La combustion de bois traité (antifongique notamment), de déchets ménagers ou de mauvaises herbes traitées avec des désherbants peut remonter fortement les taux de dioxines produites. Les premiers résultats suggèrent que la contribution des feux non-maîtrisés à l'inventaire des PCDD/Fs pourrait s'avérer comparable à celle des sources industrielles mieux connues. Au niveau local, certaines de ces sources pourraient être identifiées comme prépondérantes.

Une étude (16) a répertorié les facteurs d'émission des dioxines chlorées pour certains types de combustibles pouvant se retrouver dans ces feux non maîtrisés. Le Tableau 4 résume une partie de ces éléments (en TEQ du système OMS).

Combustible	Facteur d'émission (ng TEQ/kg de combustible)
Bois	0,25 à 2,4
Déchets verts	6 à 100 (avec 1/3 en poids de PVC, 13 000)
Câble	12 000
Déchets domestiques	40 à 80

Tableau 4 : Facteurs d'émissions en dioxines chlorées, par type de combustible (16)

La comparaison entre les émissions de dioxines chlorées et bromées fait l'objet de nombreuses études, hétérogènes sur leurs conclusions. Selon l'une d'elles (17), les émissions de PCDD/Fs et PBDD/Fs sont similaires pour la combustion de déchets domestiques à ciel ouvert. D'autres concluent que les émissions en PBDD/Fs sont beaucoup plus faibles que les émissions en PCDD/Fs, notamment pour les centres d'incinération municipaux : le ratio des concentrations en PBDD/Fs sur celles en PCDD/Fs était de 0,5 % en moyenne pour 75 centres d'incinération au Japon (8, 11). Ce ratio peut s'inverser dans le cas de l'incinération de déchets pauvres en chlore et riches en brome. Les centres d'incinération industriels peuvent émettre plus de dioxines, de par la plus grande variété de matériaux de combustion reçus. Le profil de congénères des dioxines bromées dépend plus des précurseurs présents dans la combustion, donc est bien plus variable selon les installations que le profil de congénères des dioxines chlorées (8).

### 2.4. Réglementation

### Au niveau international

Les PCDD/Fs font partie des Polluants Organiques Persistants (POP), substances définies selon les critères suivants :

- le risque de transport atmosphérique transfrontière à longue distance ;
- la toxicité : risque d'effets nocifs sur la santé et/ou l'environnement ;
- la persistance, c'est-à-dire la résistance aux dégradations biologiques ;
- la bioconcentration, c'est-à-dire que leur concentration augmente le long de la chaîne alimentaire.

Etant donné l'impact planétaire de ces Polluants Organiques Persistants, la limitation de leurs rejets nécessite une entente à l'échelle mondiale et a fait l'objet de 2 textes internationaux, visant à maîtriser, réduire et/ou éliminer ces substances :

Le protocole d'Aarhus, signé en juin 1998 dans le cadre de la Convention de Genève sur la Pollution Transfrontalière Longue Distance, sous l'égide de la Commission Economique des Nations-Unies pour l'Europe (CEE-NU). Les composés visés par ce texte sont les dioxines et furannes, les polychlorobiphényles (PCB) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ce protocole, ratifié par la France le 25 juillet 2003, est entré en vigueur le 23 octobre 2003.

La Convention de Stockholm, signée en mai 2001 dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). 12 substances sont visées dans ce texte : les dioxines et furannes, les PCB, et l'hexachlorobenzène (HCB). Il y a 151 pays signataires. La France a ratifié cette convention le 16 février 2004, devenant ainsi la 50ème partie. La Convention est entrée en vigueur le 17 mai 2004.

Cette convention, comme toutes les Conventions des Nations Unies sur l'Environnement, est un instrument juridiquement contraignant accepté d'un commun accord ; les Parties de la Convention doivent en appliquer les obligations dans les délais indiqués et les respecter.

En ce qui concerne les POP résultant d'une production intentionnelle, les principales obligations de la Convention visent à interdire leur usage et à éliminer progressivement les équipements de production en place. Certaines substances peuvent faire néanmoins l'objet de dérogation, comme le DDT, dont l'utilisation est strictement interdite dans l'agriculture, à la seule exception de sa fabrication et de son utilisation en vue de l'élimination des moustiques et autres vecteurs de maladie comme la malaria, conformément aux recommandations et aux directives de l'Organisation Mondiale de la Santé.

En ce qui concerne les POP résultant d'une production non intentionnelle, comme les dioxines et les furannes, la Convention a pour objet d'améliorer progressivement les moyens propres à réduire leurs rejets. Les gouvernements disposent de deux ans à compter de l'entrée en vigueur de la Convention pour élaborer des plans de mise en œuvre et pour appliquer ou encourager l'utilisation des meilleures techniques disponibles et des meilleures pratiques environnementales.

### Au niveau communautaire

Dans ce cadre, l'Union Européenne a défini une stratégie communautaire concernant les dioxines, les furannes et les PCB, adoptée en octobre 2001. La stratégie vise à réduire la présence de ces composés dans l'environnement ainsi que dans les denrées alimentaires et les aliments pour animaux. Elle a trois objectifs :

• évaluer l'état actuel de l'environnement et de l'écosystème ;

- réduire à court terme l'exposition humaine aux dioxines et aux PCB et la maintenir à moyen et long termes à des niveaux inoffensifs ;
- réduire l'effet des dioxines et des PCB sur l'environnement.

En outre, la directive européenne 2000/76/CE du 4 décembre 2000\_relative à l'incinération des déchets fixe une valeur limite à l'émission de 0,1 ng TEQ/m³ pour les dioxines et furannes³. Elle fixe également des valeurs limites pour les émissions d'oxydes d'azote.

En termes de dioxines bromées, seule l'Allemagne dispose aujourd'hui de valeurs réglementant l'exposition des travailleurs ainsi que les concentrations dans les produits mis sur le marché (11). L'Allemagne a fixé une valeur limite d'exposition professionnelle à 50 pg TEQ/m³ dans l'atmosphère des lieux de travail, et une valeur limite de 1 à 5 µg/kg selon les groupes de congénères dans les substances, les préparations et les articles mis sur le marché.

### Au niveau national

Les textes réglementaires existant au niveau français et européens concernent essentiellement les émissions de dioxines par les installations d'incinération de déchets.

L'arrêté du 25 janvier 1991, basé sur les directives européennes de 1989 sur l'incinération des déchets municipaux, ne précise pas de valeur limite pour les émissions de dioxines par les Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, mais fixe les conditions de combustion à respecter pour prévenir leur formation (porter à une température d'au moins 850°C, pendant 2 secondes en présence d'au moins 6% d'oxygène, les gaz issus de la combustion des déchets). Ces contraintes s'appliquent aux installations existantes d'une capacité supérieure à 6 tonnes par heure depuis décembre 1996 et depuis décembre 2000 aux installations d'une capacité inférieures à 6 tonnes par heure.

L'arrêté du 10 octobre 1996, qui transpose en droit français la directive européenne du 16 décembre 1994 sur l'incinération des déchets dangereux, impose une valeur limite d'émission de dioxines de 0,1 ng/m³ pour les centres d'incinération de déchets industriels spéciaux.

La circulaire du 24 février 1997 demande aux préfets d'appliquer la valeur limite à l'émission de 0,1 ng/m³ fixée par l'arrêté du 10 octobre 1996 à tout nouveau centre d'incinération dans le cadre des arrêtés ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement).

La circulaire du 30 mai 1997 impose aux exploitants des centres d'incinération de plus de 6 tonnes par heure de réaliser une mesure annuelle des émissions de dioxines et furannes.

La transposition en droit français de la directive européenne du 4 décembre 2000, qui étend à l'ensemble des installations d'incinération les exigences applicables aux centres d'incinération de déchets dangereux, et notamment la valeur limite de 0,1 ng/m³ pour les émissions de dioxines, a conduit à la rédaction des deux arrêtés du 20 septembre 2002, l'un relatif à l'incinération des déchets dangereux, l'autre à l'incinération des déchets non dangereux. Ces arrêtés imposent pour les nouvelles usines et pour toutes les installations à compter du 28 décembre 2005 des mesures à

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Les PCDD/F étant présents dans l'environnement en très faible quantité, les unités utilisées sont généralement les suivantes :

<sup>1</sup> nanogramme (ng) = 10-9 gramme = 1000 picogrammes (pg)

<sup>1</sup> picogramme (pg) =  $10^{-12}$  gramme = 1000 femtogrammes (fg)

<sup>1</sup> femtogramme (fg) =  $10^{-15}$  gramme = 0.001 picogramme

l'émission 2 fois par an et la mise en place par l'exploitant d'un programme de suivi de l'impact de l'installation dans l'environnement au minimum pour les dioxines et les métaux lourds.

Cet arrêté ministériel a été modifié en août 2010 et impose à partir du 1 er juillet 2014 des mesures en semi-continu en remplacement des mesures ponctuelles. La mesure en semi-continu est un prélèvement en continu sur une cartouche, typiquement sur une période d'un mois, suivi d'une analyse différée de la cartouche en laboratoire. Elle permet ainsi d'obtenir une information représentative des quantités réelles de dioxines émises à la cheminée, en réduisant les incertitudes de mesure associées à de faibles niveaux de concentration.

Il est important de noter par ailleurs qu'en France, notamment en rapport avec les émissions de dioxines bromées, les déchets verts sont assimilés à des déchets ménagers, dont le brûlage à l'air libre est interdit par l'article 84 du Règlement Sanitaire Départemental Type (RSDT).

### Recommandations sanitaires (dioxines chlorées)

En France, il n'existe à l'heure actuelle aucune valeur de référence pour les dioxines dans l'air ambiant, dans la mesure où la contamination directe par inhalation est jugée faible comparativement à la voie alimentaire.

Au niveau international, le Ministère de l'Environnement de l'Ontario (Canada) préconise un critère de qualité d'air ambiant de 5 pg I-TEQ/m³ en moyenne sur 24 heures.

L'OMS définit une dose journalière admissible de 1 à 4 pg TEQ<sub>OMS</sub> par kg de poids corporel par jour, 4 pg TEQ<sub>OMS</sub>/kg/j étant la valeur à respecter actuellement, et 1 étant l'objectif à atteindre dans les années à venir.

En 1998, le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France recommandait une Dose Journalière Tolérable de 1 pg TEQoms/kg/jour.

Au niveau européen, une recommandation et un règlement, immédiatement applicables par chaque Etat membre depuis 2002, fixent des teneurs maximales de dioxines et furannes dans les aliments pour animaux et les denrées alimentaires, notamment la viande bovine, le lait et les produits végétaux, ainsi que des niveaux d'intervention à partir desquels les états membres doivent identifier les sources de contamination et prendre des mesures pour réduire ou éliminer cette source.

### 2.5. Mesure des dioxines

Du fait de la présence des dioxines et des furannes dans tous les compartiments de l'environnement, de leur persistance et de leur accumulation le long de la chaîne alimentaire, différents types de mesure peuvent être mis en œuvre pour évaluer les niveaux de ces composés.

### Mesures à l'émission

Ces mesures sont effectuées en sortie de cheminée des installations émettrices de dioxines et permettent d'évaluer les quantités de dioxines rejetées dans l'air. Elles sont dorénavant obligatoires pour les centres d'incinération, en semi-continu. Depuis le 28 décembre 2005, cette quantité ne doit pas dépasser 0,1 ng/Nm³.

### Mesures dans l'environnement

### Mesures dans l'air ambiant

Ce type de mesure permet d'évaluer les teneurs en dioxines en suspension dans l'air. Les dioxines sont principalement émises dans l'atmosphère. Les teneurs dans l'air ambiant résultent donc principalement de ces émissions, diluées par les phénomènes de dispersion, de diffusion, et de transport. L'air est un vecteur important et les concentrations dans l'air ambiant contribuent aux niveaux retrouvés dans les sols. C'est notamment par ce vecteur que s'effectue le transport des dioxines à longue distance depuis les zones tempérées, où ces composés sont émis en grande majorité, vers des zones plus froides, notamment vers le Pôle Nord, où ils condensent sous l'effet du refroidissement. Ce phénomène peut transporter des polluants sur des milliers de kilomètres en quelques jours. On mesure ainsi des dioxines dans l'Arctique, où il n'y a que très peu de sources d'émission.

L'avantage de ce type de mesure est qu'il peut permettre de rechercher d'éventuelles sources de pollution, sans pour autant que l'impact sanitaire puisse être évalué à partir de cette information. La mesure s'effectue par aspiration d'air à travers un dispositif qui permet de piéger les dioxines sous forme particulaire et gazeuse. C'est la méthode qui a été retenue pour la présente étude.

### Mesures de dépôt (retombées atmosphériques)

Ce type d'études caractérise les dioxines qui se déposent au niveau du sol (mesure des particules sédimentables). Il s'agit d'une mesure d'un dépôt sur une surface, dont le résultat s'exprime en quantité par unité de surface (mg/m²/jour). Les prélèvements sont effectués sur différents types de surfaces artificielles, selon le type de retombées étudiées (sèches, humides ou totales). La Figure 7 illustre une jauge Owen, qui permet d'échantillonner les retombées totales.

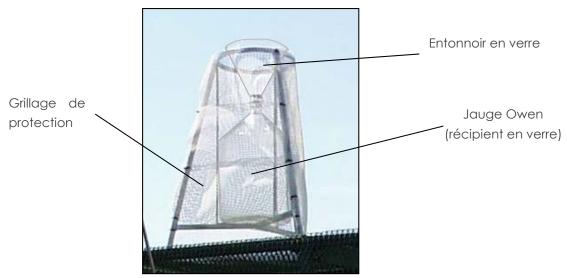


Figure 7 : Dispositif de mesure de retombées totales par jauge Owen

Même si le lien entre niveaux dans l'air et déposition est évident d'un point de vue physique, il n'existe pas de relation simple entre ces deux méthodes d'évaluation. Cela donne une image globale de la contamination, mais il est délicat de remonter à une source de pollution.

## Mesure des sols et sédiments : mesures de contamination par des dépôts anciens (pollution cumulée)

Dans le cas des sols, la contamination se fait essentiellement par dépôts des particules atmosphériques. Dans les zones fortement contaminées, la migration des dioxines dans le sol est très faible, et plus de 90% des composés se retrouvent dans la couche superficielle (les 10 premiers centimètres). D'autre part, rien n'indique une perte significative par évaporation ou dégradation sur une période de huit ans, ce qui souligne la persistance de ces composés dans les sols. La demivie des dioxines dans les sols étant longue (10 ans pour la 2,3,7,8 TCDD), les contaminations actuelles dépendent donc de la présence actuelle et passée de sources fixes d'émissions.

Compte-tenu de la faible solubilité des dioxines et des furannes, les eaux sont assez peu contaminées, et c'est surtout les sédiments qui sont utilisés pour ces analyses. La contamination des sédiments dépend elle aussi des sources de pollution, de leur distance au point de prélèvement, de la circulation des masses d'eau et des capacités de dilution des systèmes d'eau douce et marins.

### Mesure dans les végétaux

Pour les espèces végétales, différentes voies d'exposition et de pénétration des composés sont possibles. En milieu extérieur, il semble néanmoins que la principale voie de contamination s'effectue également par dépôt atmosphérique.

L'échantillonnage peut être effectué au moyen de modèles d'exposition représentés par des cultures standardisées, par exemple de choux frisés, ou par prélèvements de légumes issus de potagers. Ce type de mesure permet à la fois d'estimer la contamination de l'environnement, et d'établir le cas échant un lien entre cette contamination et l'exposition potentielle des populations humaines et des animaux via l'alimentation végétale. Certaines régions font appel à ce type de mesures dans le cadre de veilles environnementales et sanitaires.

### Mesures d'imprégnation

Ce type de mesures permet d'évaluer les quantités de dioxines présentes tout au long de la chaîne alimentaire. Elles peuvent porter sur des aliments (lait, œuf). Elles peuvent également être effectuées sur des animaux d'élevage ou sauvages (poissons, viande). Cette méthode de mesure est notamment utilisée lors de contrôles réguliers dans les produits de consommation. Enfin, des analyses de dioxines peuvent être effectuées dans les tissus biologiques humains (lait maternel, sang, tissus adipeux), de façon à estimer le taux d'imprégnation de la population. Ces mesures s'accompagnent généralement d'études épidémiologiques visant à déterminer les liens entre concentrations et indicateurs sanitaires.

Compte-tenu de la complexité des phénomènes intervenant tout au long du transfert des dioxines dans les différents compartiments de l'écosystème, il est difficile d'établir une relation entre ces différents types de mesure.

# 2.6. Les niveaux de référence dans l'environnement

De nombreuses études ont été menées afin d'évaluer les concentrations en dioxines chlorées dans les différents compartiments de l'environnement. Les études sur les niveaux de dioxines bromées sont très peu nombreuses et ont surtout eu lieu en Asie du Sud-Est (Taïwan et Chine notamment). Aucune publication n'a été rapportée en France à ce jour.

Ne seront évoquées ici que les valeurs relevées dans l'air ambiant, milieu sur lequel porte l'étude menée par Airparif.

Il n'existe pas de valeur réglementaire en France pour les concentrations de dioxines en air ambiant. Des valeurs repères sont réunies dans ce chapitre pour permettre l'interprétation des résultats de l'étude.

Le Tableau 5 reporte les valeurs types de dioxines chlorées par environnement, estimées en 1998 par Lohmann et Jones (18). Si ces valeurs sont souvent utilisées aujourd'hui comme repères, il convient de prendre en compte l'évolution importante des émissions de dioxines depuis 1998, comme vu au paragraphe 2.3.

	Gamme moyenne de	Gamme moyenne de
Zone	concentrations en air ambiant	concentrations en air
	(pg/m³)	ambiant (fg I-TEQ <sub>OTAN</sub> /m³)
Rurale éloignée	<0,5	<10
Rurale	0,5 - 4	20 - 50
Urbaine ou industrielle	10 - 100	100 - 400

Tableau 5 : Concentrations typiques de dioxines et furannes chlorées en air ambiant (18)

Plus récemment, ATMO Auvergne-Rhône-Alpes (ATMO AURA) a procédé à une analyse statistique des résultats de mesures effectuées entre 2006 et 2009, ce qui a mené à l'établissement de valeurs repères hebdomadaires et annuelles (voir Tableau 6) (19). Leur dépassement peut indiquer l'influence d'une source locale de pollution (brûlages non maîtrisés par exemple). Elles sont exprimées en concentrations pondérées en toxicité selon le système de l'OMS. Les deux systèmes, OTAN et OMS, donnent des résultats proches en général. Les facteurs équivalent toxique sont différents dans le système OMS pour les composés 1,2,3,7,8 PeCDD (1 au lieu de 0,5), OCDD (0,0001)

au lieu de 0,001), et OCDF (0,0001 au lieu de 0,001). Les résultats de cette étude seront pondérés selon les deux systèmes pour les comparer à ces valeurs repères, mais seront exprimés uniquement selon le système de l'OTAN pour le reste de l'analyse, afin de pouvoir les comparer avec la majorité des études de dioxines en air ambiant (études d'autres associations de surveillance de la qualité de l'air, articles scientifiques).

Période	Concentration moyenne en air ambiant (fg I-TEQ <sub>OMS</sub> /m³)
Moyenne annuelle	40
Moyenne hebdomadaire	100

Tableau 6 : Valeurs repères établies par ATMO Auvergne-Rhône-Alpes, pour les concentrations de dioxines chlorées en air ambiant (19)

Au niveau national, de nombreuses associations en charge de la surveillance de la qualité de l'air (AASQAs) ont mené des campagnes de mesure, dans des zones d'activités spécifiques ou proches de centres d'incinération. La Figure 8 regroupe sous forme de boîtes à moustache les niveaux relevés par ces AASQAs entre 2004 et 2017, par environnement. La ligne noire au milieu des boîtes représente la position de la médiane<sup>4</sup>.

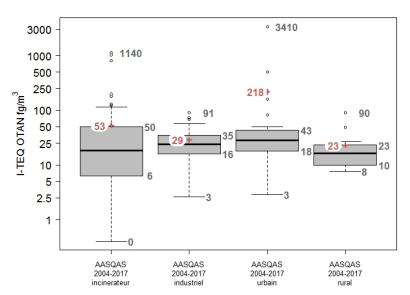


Figure 8: Niveaux de dioxines chlorées en air ambiant, relevés en France par différentes AASQAs, entre 2004 et 2017

Les niveaux médians sont sensiblement identiques entre les différents milieux, indiquant un niveau « de fond » stable entre 10 et 25 fg I-TEQ<sub>OTAN</sub>/m³. La forte variabilité des maxima, notamment dans les zones urbaines et proches de centres d'incinération, dénote l'occurrence d'événements spécifiques caractérisés par de fortes émissions de dioxines, non représentatifs des niveaux médians. Dans le cadre du présent rapport et de l'analyse des résultats, les valeurs suivantes sont utilisées, plus adaptées que celles de Lohmann et Jones pour caractériser les niveaux moyens en milieu urbain/industriel/autour d'un centre d'incinération : entre 10 et 100 fg I-TEQ<sub>OTAN</sub>/m³ plutôt que 100 à 400 fg I-TEQ<sub>OTAN</sub>/m³. Ceci permet de se rattacher à la valeur repère d'ATMO Auvergne-Rhône-Alpes (qui est pour rappel exprimée en I-TEQ<sub>OMS</sub>).

Pour information, le Tableau 7 résume quelques exemples de concentrations en dioxines chlorées relevées à l'étranger dans différents rapports et publications (liste non exhaustive)<sup>4</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> En raison de différences possibles dans la durée et la méthode d'échantillonnage, les méthodes analytiques, les limites de détection et le traitement des résultats des congénères non détectés, les résultats d'études individuelles doivent être comparés avec précaution. De plus, les concentrations exprimées en I-TEQ ne sont pas toujours calculées à partir du même référentiel d'équivalent toxique, ce qui peut engendrer quelques différences entre les valeurs. Le référentiel n'est pas toujours précisé dans les rapports d'étude. Celui utilisé par Airparif est celui défini par l'OTAN.

Pays (référence)	Date	Concentrations en PCDD/Fs dans l'air ambiant (fg I-TEQ/m³)	Commentaires
Etats-Unis	2002	10,5	Zones rurales
(20)	2002	1	Zones isolées
Taiwan, Hsinchu ( <i>21</i> )	2003	58-127	Proche d'un centre d'incinération
Corée, Bucheon (22)	2006	220-1160 (moyenne 660)	Proche d'un centre d'incinération
Chine, Taizhou (23)	2007	200-3450 (moyenne 1100)	Zone de démantèlement de déchets électroniques
<b>Vietnam</b> (24)	2010-2015	21 +/- 13 65 +/- 34 139 +/- 84	Zone Rurale Zone contaminée par Agent Orange Zone urbaine/industrielle

Tableau 7: Revue de littérature sur les mesures de dioxines chlorées en air ambiant hors France (non exhaustive)

En ce qui concerne les dioxines bromées, le Tableau 8 présente une revue de littérature d'une grande partie des articles scientifiques existants, sur des mesures effectuées en air ambiant. Les niveaux sont classés par type d'environnement. Il convient de faire attention en comparant les valeurs retranscrites dans ce tableau, car le nombre de PBDD/Fs mesurés varie selon l'étude, ainsi que la période de mesure, et le système TEQ utilisé (OTAN ou OMS). En revanche, le nombre de PCDD/Fs mesurés est de 17 pour toutes les études.

Cette revue de littérature a permis de déceler certaines spécificités des dioxines bromées :

- De manière générale, les dioxines chlorées sont détectées en plus grande quantité que les dioxines bromées ;
- La contribution des PBDD/Fs à la toxicité du mélange PCDD/Fs+PBDD/Fs est cependant non négligeable;
- Les niveaux de furannes bromés dans l'air sont plus importants que ceux des dioxines bromées, en concentration avec ou sans pondération en toxicité;
- Dans la plupart des cas, la corrélation est très faible entre les niveaux de dioxines chlorées et les niveaux de dioxines bromées; la corrélation peut être meilleure dans les fumées émises par les centres d'incinération;
- Dans la plupart des cas, la toxicité est dominée par les congénères 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, et 1,2,3,4,7,8-HxBDF (les furannes penta, hepta et hexa substitués).

Année des mesures (référence)	Pays/Ville	Typologie du site	Nb de PBDD/Fs mesurés	PBDD/Fs (pg/m³)	PBDD/Fs (fg I-TEQ/m³)	PCDD/Fs (pg/m³)	PCDD/Fs (fg I-TEQ/m³)	Commentaire
<b>2007</b> (25)	Taïwan	Rural	8	0,011	2,7	0,500	29	
<b>2010-2012</b> (26)	Chine/Taizhou	Rural	11	/	21	/	200	TEQ <sub>OMS</sub>
<b>2005</b> (27)	Chine/Guangzhou	Rural	8	0,225	49,1	/	47	Phase particulaire mesurée seulement
<b>2007</b> (25)	Taïwan	Urbain	8	0,024	6,4	0,960	60	
<b>2000-2001</b> (28)	Japon/Kyoto	Urbain	16	1,760-12,100	/	1,190-7,800	9,3-114	Mesure des mono à octo bromés (fortes concentrations)
<b>2006</b> ( <i>29</i> )	Chine/Shanghai	Urbain	8	1,358	304,1	8,031	497,1	
<b>2006</b> ( <i>29</i> )	Chine/Shanghai	Urbain	8	0,709	146,9	5,308	289	
<b>2005</b> (27)	Chine/Guangzhou	Urbain	8	0,999	266,5	/	272	Phase particulaire mesurée seulement
<b>2005</b> (27)	Chine/Guangzhou	Urbain	8	0,701	106	/	289	Phase particulaire mesurée seulement
<b>2005</b> (27)	Chine/Guangzhou	Urbain	8	0,506	89,3	/	130	Phase particulaire mesurée seulement
<b>2010-2012</b> (26)	Chine/Taizhou	Urbain	11	/	188	/	241,5	TEQ <sub>OMS</sub>
<b>2010-2012</b> (26)	Chine/Taizhou	Urbain	11	/	114,5	/	125	TEQ <sub>OMS</sub>

2010	Taiwan	Incinérateur	12	0,418	12,2	0,359-0,922	33,5-105	TEQ <sub>OMS</sub>
(30)	raiwan	memeracear	12	0,410	12,2	0,555 0,522	33,3 103	
2014	Taiwan	Incinérateur	12	0,510	11,3	0,634	29,6	TEQ <sub>OMS</sub>
(31)				3,2 = 3	,-	3,52		
2007	Taïwan	Industriel	8	0,046	12	1,700	150	
(25)				3,0 .0		2,7.00		
2006	Chine/Shanghai	Industriel	8	1,239	256,9	4,014	144,4	
(29)	22, 2222			_,		,	, .	
2006	Chine/Shanghai	Industriel	8	0,699	148,4	3,348	143,2	
(29)	2,2 2,0		_	-,	-,	-,		
2005	Chine/Guangzhou	Industriel	8	2,243	455,7		653	Phase particulaire
(27)	, 3			,	,			mesurée seulement
2007	Taïwan	Industriel	8	0,095	31	0,630	34	
(25)		(prod. matériel électronique)		3,333	-	3,333		
2005	Chine/Guiyu	Industriel	8	8,120-461,000	1620-104000	64,900-2765,000	972-51200	
(32)	omic, darya	(déchets électroniques)		0,120 101,000	1020 10 1000	0 1,300 2703,000	3,2 31200	
2010-2012	Chine/Taizhou	Industriel	11	/	508,5		805,5	TEQ <sub>OMS</sub>
(26)	<b>33</b> , rai <u>z</u> <b>3</b>	(déchets électroniques)		,	300,0			
2010-2012	Chine/Taizhou	Industriel	11	/	110		483,5	TEQ <sub>OMS</sub>
(26)	Simile, raizilou	(déchets électroniques)		,	110		.00,0	
2010-2012	Chine/Taizhou	Industriel	11	/	258		674	TEQ <sub>OMS</sub>
(26)	55,54	(déchets électroniques)		/			074	

Tableau 8 : Revue de littérature sur les mesures de dioxines bromées en air ambiant (non exhaustive mais représentative de la localisation de la majorité des mesures à ce jour)

### DESCRIPTIF DE L'ETUDE

### 3.1. Choix des sites de mesures

Cinq sites de mesure ont été sélectionnés,

- un site de référence urbain (faisant office de site témoin), pour mesurer les niveaux de dioxines chlorées et bromées proches de sources spécifiques ;
- deux sites de référence à proximité de centres d'incinération de déchets ménagers;
- deux sites à proximité de zones potentielles d'émissions diffuses (brûlages non maîtrisés).

Les sites pouvant être impactés par une source identifiée de dioxines ont été placés sous le vent de celle-ci par vents de secteurs majoritaires en lle-de-France, c'est-à-dire sud principalement sur les mois d'octobre et de novembre. La Figure 9 présente la rose des vents moyenne pour les mois d'octobre et novembre, sur 5 ans, à la station Montsouris (voir localisation Figure 10).

# Rose des vents du 01 octobre 2012 au 30 novembre 2016 Station Montsouris Nord 8 6 Ouest Sud 0-2 m/s 2-4 m/s > 4 m/s

Figure 9 : Rose des vents à la station Montsouris, historique de 2012 à 2016 pour les mois de la campagne (source : Météo France)

Le site de référence (site n°1) est situé à Paris 18ème, aucune source spécifique de dioxines n'étant déclarée à proximité. Les sources potentielles dans cette zone sont les foyers utilisant du chauffage au bois, ainsi que le trafic (rue peu dense en trafic cependant).

Deux sites de référence ont été sélectionnés pour leur proximité à deux centres d'incinération franciliens, celui d'Ivry-Sur-Seine et celui de Saint-Ouen. Le site proche du centre d'incinération d'Ivry (site n°2) est localisé à Charenton-le-Pont, possiblement impacté aussi par le trafic de l'A4 (à moins de 200m par vents de nord) et par les arbres situés entre le centre d'incinération et l'appareil de mesure (adsorption des dioxines). Le site proche du centre d'incinération de Saint-Ouen (site n°3) est proche de la zone de retombées maximales du centre d'incinération.

Deux autres sites ont été sélectionnés pour leur proximité à des sources potentielles de dioxines, via des brûlages non maîtrisés (déchets domestiques et déchets verts). Un site a été placé près des jardins familiaux de Villeneuve-Saint-Georges (site n°4), pour évaluer les niveaux de dioxines lors de combustions de déchets verts par exemple. Un autre site a été placé près des Murs à Pêches de Montreuil (site n°5), et de zones réservées aux gens du voyage. Des brûlages non maîtrisés de bois, déchets verts ou autres déchets (câbles...) peuvent aussi y avoir lieu. Les sources de dioxines pour

ces deux sites sont à la fois hypothétiques et très ponctuelles, ce qui constitue une limite à l'interprétation des données et peut rendre difficile l'identification de la source.

Le Tableau 9 et la Figure 10 résument les éléments ci-dessus. L'Annexe 1 : Sites de mesure précise les informations sur les sites de mesure.

Site	Adresse	Source ciblée	Distance à la source	Secteur d'exposition par rapport à la source
Site n°1 (alias Paris 18 <sup>ème</sup> ou PA18)	7 Rue Ferdinand Flocon, 75018 Paris	Site de référence (pas de source spécifique a priori)	/	/
Site n°2 (alias lvry)	8 Place Henri d'Astier de la Vigerie, 94220 Charenton-le-Pont	Site de référence Centre d'incinération d'Ivry-sur-Seine	600 m (dans la zone de retombées maximales du centre d'incinération)	230° 200-260°
Site n°3 (alias Saint-Ouen)	3 Rue Fernand Hainaut, 93400 Saint-Ouen	Site de référence Centre d'incinération de Saint-Ouen	1 km (dans la zone de retombées maximales du centre d'incinération)	230° 200-260°
Site n°4 (alias Villeneuve)	36 Avenue de l'Europe, 94190 Villeneuve-Saint- Georges	Jardins familiaux de Villeneuve-Saint-Georges, Potentiels brûlages de déchets verts/domestiques non maîtrisés	5 à 640 m	60 à 220° 30 à 250°
Site n°5 (alias Montreuil)	28 Rue des Jardins Dufour, 93100 Montreuil	Murs à pêches de Montreuil, Potentiels brûlages de déchets verts/domestiques non maîtrisés + câbles	70 à 300 m	50 à 280° 20 à 310°

Tableau 9 : Emplacement des sites de mesure et source visée

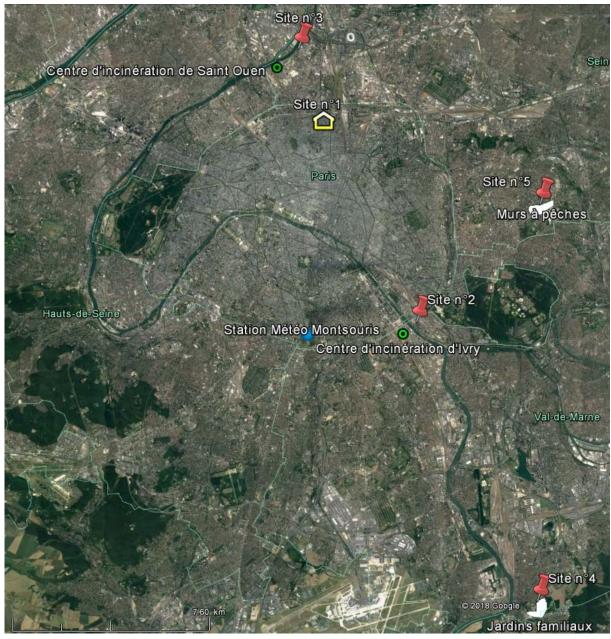


Figure 10 : Emplacement des sites de mesure, des centres d'incinération et de la station météo Montsouris (fond de carte : Google Earth)

### 3.2. Dispositif de mesure

Les prélèvements ont été effectués par Airparif à l'aide de préleveurs de type DA80, à un débit de 15 m³/h. Le dispositif de prélèvement est constitué d'un filtre en fibre de quartz qui piège préférentiellement la phase particulaire et d'une cartouche de mousse polyuréthane qui piège majoritairement la phase gazeuse. Le préleveur est équipé d'une tête TSP (Total Suspended Particules) n'effectuant pas de coupure granulométrique sur les particules. La durée de prélèvement est de 7 jours. Compte-tenu des très faibles teneurs en dioxines et furannes dans l'atmosphère, cette durée d'échantillonnage permet de récolter suffisamment de matière pour que le laboratoire puisse réaliser une analyse fiable, tout en évitant le risque de colmater les filtres en raison du niveau d'empoussièrement important de l'atmosphère urbaine francilienne. Après prélèvement, les échantillons sont envoyés pour analyse au laboratoire Micropolluants Technologies.

### Préleveur DA80





### Filtre après prélèvement:



Figure 11 : Dispositif de prélèvement des dioxines dans l'air ambiant

Les dioxines et furannes sont présents en très faibles quantités dans l'air ambiant. Leur identification fait appel à un enchaînement de techniques analytiques complexes nécessitant un matériel coûteux et performant, ainsi qu'un temps d'analyse important. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire MicroPolluants Technologies, accrédité pour la mesure des dioxines et furannes. Elles portent sur l'ensemble filtre + cartouche, sans distinction de phase. Les analyses sont effectuées par Chromatographie Gazeuse Haute Résolution couplée à de la Spectrométrie de Masse Haute Résolution (HRGC/HRMS).

Parmi les 210 congénères chlorés, seuls les 17 congénères considérés comme les plus toxiques sont dosés individuellement. Rappelons que ces 17 congénères possèdent tous un minimum de 4 atomes de chlore occupant les positions 2, 3, 7 et 8. La liste de ces composés et leur Facteur d'Equivalent Toxique sont reportés au paragraphe 2.2.

### 3.3. Période de mesure

L'un des objectifs de l'étude étant l'observation de sources ponctuelles comme les brûlages non maîtrisés, une période propice à ces brûlages a été choisie : l'automne marque le début du chauffage des particuliers ainsi que l'occurrence de brûlages de déchets verts et domestiques plus fréquente (33). La période de mesure s'est déroulée du 3 octobre 2017 au 28 novembre 2017, soit 8 semaines, donc 8 échantillonnages par site. Les résultats bruts sont des concentrations moyennes hebdomadaires. Le Tableau 10 définit pour chaque semaine les jours associés.

Semaine	Date Début - Date Fin		
Semaine 1	03/10/17 – 10/10/17		
Semaine 2	10/10/17 – 17/10/17		
Semaine 3	17/10/17 – 24/10/17		
Semaine 4	24/10/17 – 31/10/17		
Semaine 5	31/10/17 – 07/11/17		
Semaine 6	07/11/17 – 14/11/17		
Semaine 7	14/11/17 – 21/11/17		
Semaine 8	21/11/17 – 28/11/17		

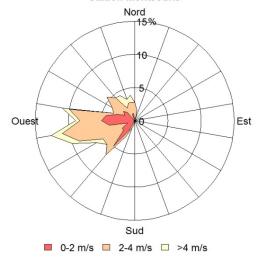
Tableau 10 : Périodes associées à chaque semaine lors de cette campagne 2017

# 3.4. Analyse des conditions météorologiques et autres facteurs d'influence

Ce chapitre a pour but d'analyser, pour la période de campagne, certains facteurs d'influence des niveaux de dioxines en air ambiant : les facteurs pris en considération ici sont le vent (vitesse et direction), les conditions dispersives (températures, précipitations), les niveaux de pollution globaux sur la région et les phases d'activité des deux centres d'incinération. La démarche consiste à déterminer, pour chacun de ces facteurs, s'il peut influencer les niveaux de dioxines à la hausse ou à la baisse sur chacun des sites de mesure.

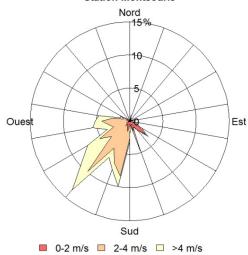
La Figure 12 présente les roses de vent pour chaque semaine de mesure ainsi que la rose de vent moyenne sur toute la campagne.

### Rose des vents du 03 octobre 2017 au 10 octobre 2017 Station Montsouris



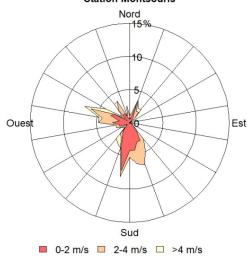
### a) Semaine 1

### Rose des vents du 17 octobre 2017 au 24 octobre 2017 Station Montsouris



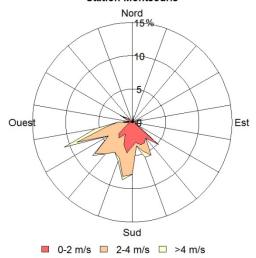
### c) Semaine 3

### Rose des vents du 31 octobre 2017 au 07 novembre 2017 Station Montsouris



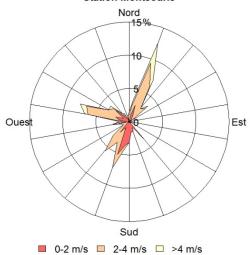
### e) Semaine 5

### Rose des vents du 10 octobre 2017 au 17 octobre 2017 Station Montsouris



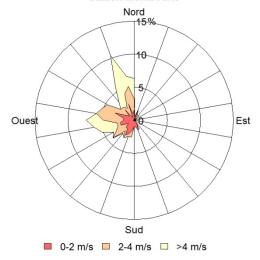
### b) Semaine 2

### Rose des vents du 24 octobre 2017 au 31 octobre 2017 Station Montsouris



### d) Semaine 4

### Rose des vents du 07 novembre 2017 au 14 novembre 2017 Station Montsouris



f) Semaine 6

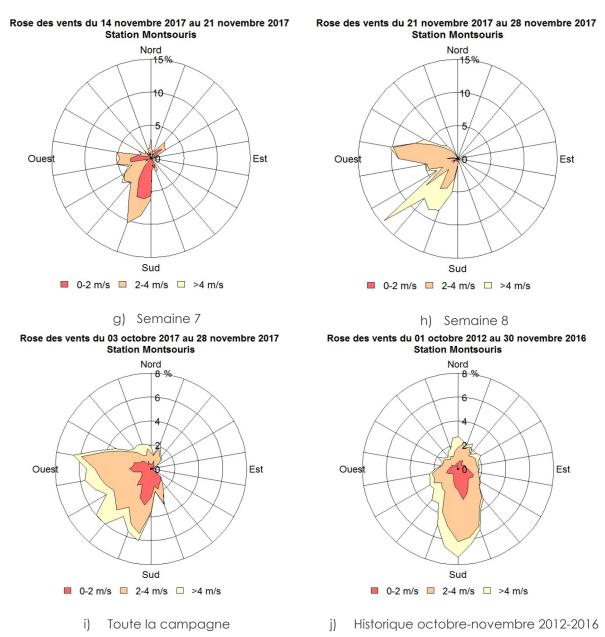


Figure 12 : Roses des vents pour chaque semaine de la campagne, pour l'ensemble de la campagne, et pour l'historique sur 5 ans des mois de campagne, station Montsouris (source : Météo France)

Sur la campagne de mesure, les vents dominants ont été de secteur sud à ouest, avec des vitesses majoritairement moyennes (de 2 à 4 m/s). La rose sur la période de la campagne est différente de l'historique sur 5 années, avec une part moins importante de vents de secteur sud, et des vents répartis plutôt dans le secteur ouest. Les semaines 4 et 6 présentent des profils différents par rapport aux autres semaines, avec des vents de secteurs nord-nord-est et nord-nord-ouest respectivement. La semaine 1 ne comporte quasiment que des vents de secteur ouest, sans vents de secteur sud. Ces directions de vent préférentielles placent les sites de mesure choisis sous le vent des installations/des zones de brûlage potentiel plus fréquemment qu'à l'accoutumée, à l'exception des semaines 4, 5 et 6.

Cette notion de temps d'exposition à la source a été formalisée par l'INERIS.

L'INERIS considère qu'il est possible d'évaluer l'influence d'une installation si le temps pendant lequel le point de mesure a été exposé sous les vents de la source est suffisant, c'est-à-dire au moins 25 % du temps (Guide de l'analyse des retombées atmosphériques pour les installations classées de 2001). Ce guide n'indiquait pas alors quelle gamme de secteurs de vent considérer, mais un

nouveau guide sorti en 2016 préconise la prise en compte de l'axe du vent principal sous lequel le site est sous le vent de la source, +/-30°, avec une vitesse de vent supérieure à 1,5 m/s (34).

La fréquence de positionnement sous le vent de la source considérée pour chaque site est calculée dans le Tableau 11, pour l'ensemble de la campagne et pour chaque semaine.

Période	Fréquence sous le vent de la source considérée, vitesse de vent >1,5m/s					
	Site n°2	Site n°3	Site n°4	Site n°5		
	Ivry	Saint-Ouen	Villeneuve	Montreuil		
Toute la campagne	32%	32%	46%	60%		
Semaine 1	38%	38%	28%	57%		
Semaine 2	41%	41%	68%	76%		
Semaine 3	53%	53%	76%	91%		
Semaine 4	20%	20%	37%	38%		
Semaine 5	10%	10%	39%	44%		
Semaine 6	21%	21%	23%	38%		
Semaine 7	29%	29%	48%	54%		
Semaine 8	53%	53%	55%	78%		

Tableau 11 : Evaluation de la fréquence de localisation des sites de mesure sous le vent de la source considérée (en vert : fréquence <25%, en rouge : fréquence >75%)

Ces résultats mettent en évidence d'une part une exposition à la source supérieure à 25% du temps, en moyenne, pour les 4 sites. Cependant, les sites 2 et 3 (proches de centres d'incinération de déchets ménagers) sont moins exposés les semaines 4, 5 et 6, et le site 4 (Villeneuve-Saint-Georges) est moins exposé la semaine 6. A l'inverse, le site 4 a été particulièrement exposé la semaine 3 et le site 5 lors des semaines 2, 3 et 8. La forte exposition globale des sites 4 et 5 provient de la gamme de secteurs de vent très large prise pour ces deux sites, les sources étant définies comme surfaciques et non ponctuelles. Cependant, ce sont des sources discontinues (la position et l'occurrence précise d'un brûlage non maîtrisé ne peut être anticipée, ni sa durée). Ces fréquences d'exposition sont à relativiser au vu de cette limite et ne signifient pas la même chose que celles des sites proches des centres d'incinération, qui sont des sources ponctuelles fixes et continues (les centres d'incinération fonctionnent la majorité du temps).

Le Tableau 12 regroupe les statistiques liées à d'autres paramètres météorologiques, que sont la température et les précipitations.

	Température moyenne (°C)	Précipitations (mm)
Toute la campagne	11,5	74,1
Semaine 1	13,5	6,9
Jenianie i	min jour [6,3 - 13,5]	0,3
Semaine 2	17,1	0,8
Jemane 2	min jour [11,9 - 14,7]	0,0
Semaine 3	14,8	16,3
	min jour [9,6 - 14,2]	
Semaine 4	12,4	3,4
Jernaine 1	min jour [5,3 - 13,6]	3,1
Semaine 5	9,3	3,8
	min jour [2,4 - 10,9]	3,0
Semaine 6	8,4	20,3
Jername 0	min jour [1,3 - 8,8]	20,3
Semaine 7	8,0	1,4
	min jour [4,0 - 8,1]	<u>-</u> , ·
Semaine 8	8,8	23,4
Jernalite 0	min jour [3,5 - 11,2]	23,4

Tableau 12 : Caractéristiques météorologiques lors de la campagne de mesure à la station Montsouris (source : Météo France). En vert : conditions propices à des niveaux plus faibles de dioxines, en rouge : conditions propices à des niveaux plus élevés de dioxines

Les quatre dernières semaines se sont avérées plus froides en moyenne (en-dessous de 10°C) que les quatre premières. Les températures minimales journalières sont aussi plus faibles ces dernières semaines. Cela implique a priori un chauffage des particuliers plus important (éventuellement chauffage au bois), et une plus grande stabilité atmosphérique, à prendre en considération dans l'analyse des niveaux de dioxines.

Les données de précipitation sont surtout utiles dans les mesures des dépôts humides des dioxines (technique de mesure par jauge Owen) non traités ici. Cependant, la concentration atmosphérique des polluants et donc des dioxines dépend non seulement de la stabilité atmosphérique et de la vitesse de vent (dispersion plus ou moins importante des polluants), mais aussi des précipitations, qui « lessivent » l'atmosphère. Plus il y a de précipitations, plus les concentrations de polluants sont faibles. Les semaines 3, 6 et 8 ont observé nettement plus de précipitations que les autres, ce qui pourrait impliquer des niveaux plus faibles de dioxines dans l'air ambiant.

La Figure 13 présente les indices Citeair (indice de qualité de l'air européen) durant la campagne, qui représentent le niveau général de pollution francilienne (en lien avec les polluants réglementés, dont les PM<sub>10</sub>), et donne une idée du caractère plus ou moins propice des journées considérées à des niveaux de pollution élevés. Cet indice est faible 65% du temps, moyen 33% du temps, et élevé 1 jour (le 7 novembre). Lorsque cet indice est moyen à élevé pour le polluant PM<sub>10</sub>, cela peut affecter les niveaux de dioxines en air ambiant (accumulation des particules dans l'atmosphère). Tous les jours où l'indice est moyen ou élevé, il l'est en rapport avec les PM<sub>10</sub>, excepté les 13 et 14 octobre et le 19 novembre (où c'est alors le dioxyde d'azote qui est concerné). Ainsi, les semaines 1, 2, 3, 4 et 8 ne sont pas ou peu concernées par une hausse des PM<sub>10</sub>, et les semaines 5, 6 et 7 peuvent éventuellement présenter des niveaux plus élevés de dioxines liés à une augmentation globale des niveaux de PM<sub>10</sub>.

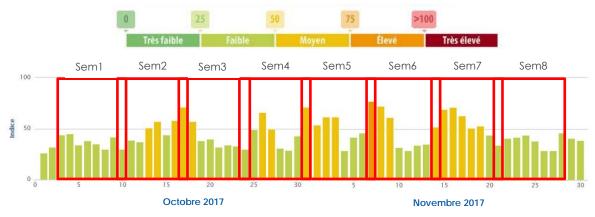


Figure 13: Indices Citeair pour les mois d'octobre et novembre 2017

Le SYCTOM a fourni les dates de fonctionnement et d'arrêt des lignes d'incinération d'Ivry-sur-Seine (2 lignes) et de Saint-Ouen (3 lignes) sur la période de la campagne. Une ligne d'incinération correspond à un groupe four-chaudière indépendant des autres lignes. Les événements d'arrêt, de reprise et de baisse de charge sont résumés dans le Tableau 13.

	Centre d'incinération d'Ivry (2 lignes)	Centre d'incinération de Saint-Ouen (3 lignes)
Semaine 1		1 au 5/10 : 3 jours arrêt ligne 2 6 et 7/10 : 2 jours phase transitoire ligne 2 (site sous le vent de l'installation le 7 seulement)
Semaine 2	16/10 : 1 jour phase transitoire ligne 2 (site sous le vent de l'installation) 17/10 : 1 jour arrêt ligne 2	10 au 17/10 : 4 jours baisse de charge ligne 2
Semaine 3	17 et 18/10 : 2 jours arrêt ligne 2 19/10 : 1 jour phase transitoire ligne 2 (site sous le vent de l'installation)	17 au 20/10 : 4 jours baisse de charge ligne 2
Semaine 4	27 au 30/10 : 4 jours baisse de charge lignes 1 et 2	27/10 : 1 jour phase transitoire ligne 1 (site au vent de l'installation) 17 au 31/10 : 4 jours arrêt ligne 1
Semaine 5	2, 5 et 6/11 : 3 jours baisse de charge ligne 1 5/11 : 1 jour baisse de charge ligne 2	01 au 05/11 : 5 jours arrêt ligne 1 06/11 : 1 jour phase transitoire ligne 1 (site au vent de l'installation)
Semaine 6	12 et 13/11 : 2 jours baisse de charge lignes 1 et 2	14/11 : 1 jour phase transitoire ligne 3 (site au vent de l'installation)
Semaine 7	19 et 20/11 : 2 jours baisse de charge lignes 1 et 2	16/11: 1 jour baisse de charge ligne 1 16 et 17/11: 2 jours baisse de charge ligne 2 14/11: 1 jour phase transitoire ligne 3     (site au vent de l'installation) 17/11: 1 jour phase transitoire ligne 1     (site au vent de l'installation) 18/11: 1 jour phase transitoire ligne 1     (site sous le vent de l'installation) 18 au 21/11: 4 jours arrêt ligne 1 19 au 21/11: 3 jours arrêt ligne 2 21/11: 7 jours arrêt ligne 3
Semaine 8	26 à 28/11 : 3 jours baisse de charge ligne 1 26/11 : 1 jour baisse de charge ligne 2	21 au 28/10 : 7 jours arrêt total

Tableau 13 : Dates d'arrêts des lignes d'incinération d'Ivry et de Saint-Ouen durant la période de campagne. En vert : événement de baisse de charge, en rouge : événement de phase transitoire

D'après la littérature, les phases de transition, comme lors d'une mise en marche ou d'un arrêt d'une ligne d'incinération, peuvent impliquer plus d'émissions de dioxines, car alors les conditions ne sont pas encore optimales pour limiter la création de dioxines (température de combustion...) (35). Cependant, des mesures sont prises au sein des centres d'incinération lors de ces phases de transition pour conserver une température de combustion adéquate, permettant la destruction des dioxines, en conformité avec l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux. Il n'est donc pas certain que ces phases soient plus susceptibles de créer des dioxines. Dans le tableau de synthèse, ce facteur a néanmoins été conservé.

Le Tableau 14 résume l'ensemble des facteurs pouvant influencer les niveaux de dioxines en positif ou négatif. A priori, les semaines lors desquelles les niveaux de dioxines peuvent être plus importants aux sites 2 et 3 sont celles où une phase de transition d'une des lignes d'incinération est déclarée (si l'on conserve cette hypothèse par précaution), lorsque le site est sous le vent des installations, soit les semaines 2 et 3 à lvry, les semaines 1 et 7 à Saint-Ouen. Il est à noter que la liste des facteurs d'influence ici n'est pas exhaustive, d'autres sources/phénomènes sont probablement impliqués lors de l'émission/transport/transformation des dioxines. Seuls les facteurs qui ont été identifiés sur la zone et pour lesquels suffisamment d'informations sont disponibles sont reportés dans ce tableau.

			Site n Ivry			Site n°3 Saint-Ouen			Site n°4 Villeneuve			Site n°5 Montreuil						
	Vent	T	Préc	Citeair	Centre d'inc.	Vent	T	Préc	Citeair	Centre d'inc.	Vent	T	Préc	Centre d'inc.	Vent	Ţ	Préc	Centre d'inc.
Sem1										reprise								
Sem2					arrêt													
Sem3					reprise													
Sem4										arrêt								
Sem5										reprise								
Sem6										arrêt								
Sem7										arrêt								
Sem8										arrêt total								

Tableau 14 : Facteurs d'influence sur les niveaux de dioxines aux sites de mesure - vert : influence à la baisse des niveaux (moins de 25% du temps sous le vent de la source, pluie, indice Citeair faible, arrêt total du centre d'incinération) - rouge : influence à la hausse des niveaux (sous le vent plus de 75% du temps, faible température, indice Citeair moyen ou élevé, phase transitoire d'une ligne d'incinération & site sous le vent de l'installation) – arrêt : phase transitoire d'arrêt – reprise : phase transitoire de reprise

### RESULTATS

### 4.1. Résultats moyens et hebdomadaires

Dans cette première partie de présentation des résultats, l'analyse se concentre sur les niveaux moyens de PCDD/Fs et PBDD/Fs par site sur les 8 semaines de mesure, afin de les comparer. D'autre part, les niveaux hebdomadaires sur chaque site sont comparés à la valeur repère hebdomadaire a'ATMO AURA afin de repérer d'éventuels événements spécifiques à analyser plus précisément.

Dans la suite du rapport, les graphiques de PCDD/Fs et PBDD/Fs sont présentés comme suit :

Niveaux de PCDD/Fs en pg/m³	Niveaux de PCDD/Fs en fg I-TEQ <sub>OTAN</sub> /m <sup>3</sup>
(concentration en masse)	(concentration en masse équivalent toxique)
Niveaux de PBDD/Fs en pg/m³	Niveaux de PBDD/Fs en fg I-TEQ <sub>OTAN</sub> /m³
(concentration en masse)	(concentration en masse équivalent toxique)

Le Tableau 15 et le Tableau 16 reprennent les résultats par semaine et pour toute la campagne, en concentration, en équivalent toxique OTAN et en équivalent toxique OMS (pour comparaison avec la valeur repère d'ATMO AURA), pour les PCDD/Fs et PBDD/Fs respectivement. A noter qu'il y a un facteur 1000 entre l'unité de concentration en masse et l'unité de concentration en équivalent toxique (1 pg = 1000 fg).

Les niveaux en rouge sont ceux dépassant la valeur repère hebdomadaire définie par ATMO AURA (voir paragraphe 2.6), de 100 fg I-TEQ<sub>OMS</sub>/m³. A noter que le système utilisé pour les résultats de cette étude est celui de l'OTAN et non celui de l'OMS, dans le but de pouvoir comparer les résultats avec la plupart des études de niveaux de dioxines en air ambiant. Cette valeur repère est aussi appliquée aux dioxines bromées (valeur en orange si supérieure à 100 fg I-TEQ<sub>OMS</sub>/m³), bien qu'aucune étude aujourd'hui ne permette de définir une valeur repère par environnement. Des niveaux hebdomadaires au-dessus de cette valeur repère peuvent indiquer l'occurrence d'événements spécifiques. Aucun autre résultat en I-TEQ<sub>OMS</sub>, que les 3 présentés dans les tableaux, ne dépasse le seuil. Les résultats sont analysés en détails dans la suite du rapport.

Niveaux de PCDD/Fs en pg/m³ en fg I-TEQ <sub>OTAN</sub> /m³ (en fg I-TEQ <sub>OMS</sub> /m³)	Site n°1 Paris 18 <sup>ème</sup>	Site n°2 Ivry	Site n°3 Saint-Ouen	Site n°4 Villeneuve	Site n°5 Montreuil
Toute la	1,2	0,9	1,1	1,3	2,0
campagne	31	29	47	42	65
campagne	(34)	(31)	(50)	(46)	(74)
	0,4	0,7	0,5	1,2	0,7
Semaine 1	9	11	13	28	18
	(10)	(12)	(15)	(32)	(19)
	0,4	0,6	0,6	8,0	4,9
Semaine 2	14	17	20	25	199
	(15)	(19)	(21)	(29)	(242)
	3,6	0,3	0,4	8,0	0,4
Semaine 3	20	9	14	13	11
	(19)	(10)	(15)	(14)	(13)
	0,5	0,4	0,9	0,9	1,5
Semaine 4	14	14	75	30	54
	(15)	(16)	(80)	(34)	(58)
	1,5	1,4	1,4	2,9	2,5
Semaine 5	61	38	57	88	58
	(65)	(42)	(61)	(96)	(65)
	1,2	1,0	1,7	2,0	3,1
Semaine 6	45	46	45	62	76
	(51)	(49)	(49)	(67)	(83)
	1,4	1,4	3,0	1,5	2,5
Semaine 7	48	45	137	60	83
	(52)	(48)	(142)	(66)	(93)
	0,9	1,3	0,4	0,7	0,4
Semaine 8	39	50	16	27	21
	(42)	(53)	(17)	(30)	(22)

Tableau 15: Niveaux de dioxines chlorées sur toute la campagne pour chaque site de mesure

Niveaux de  PBDD/Fs  en pg/m³  en fg I-TEQ <sub>OTAN</sub> /m³  (en fg I-TEQ <sub>OMS</sub> /m³)	Site n°1 Paris 18ème	Site n°2 Ivry	Site n°3 Saint-Ouen	Site n°4 Villeneuve	Site n°5 Montreuil
Toute la	0,3	0,8	0,5	3,5	0,5
campagne	15	19	16	103	22
- Janipag.io	(16)	(19)	(16)	(102)	(22)
	0,1	0,5	0,7	0,3	0,6
Semaine 1	6	7	7	11	10
	(6)	(7)	(7)	(11)	(10)
	0,1	3,4	0,2	22,3	0,5
Semaine 2	6	24	5	632	6
	(6)	(22)	(5)	(624)	(6)
	0,2	0,5	0,1	0,3	0,2
Semaine 3	11	15	7	17	14
	(11)	(15)	(7)	(18)	(14)
	0,1	0,1	0,6	0,3	0,8
Semaine 4	8	18	14	10	32
	(9)	(19)	(14)	(11)	(32)
	0,5	0,5	1,6	3,2	0,7
Semaine 5	37	38	53	90	51
	(39)	(39)	(54)	(89)	(52)
	0,5	0,6	0,5	0,9	0,7
Semaine 6	18	24	21	30	43
	(18)	(24)	(21)	(30)	(44)
	0,4	0,6	0,5	0,5	0,2
Semaine 7	13	20	11	20	11
	(13)	(20)	(11)	(20)	(11)
	0,5	0,6	0,1	0,2	0,1
Semaine 8	23	9	8	11	10
	(23)	(9)	(8)	(12)	(10)

(23) (9) (8) (12) (10)

Tableau 16: Niveaux de dioxines bromées sur toute la campagne pour chaque site de mesure : en pg/m³, en fg l
TEQ<sub>OTAN</sub>/m³ et en fg l-TEQ<sub>OMS</sub>/m³

### Niveaux moyens sur la campagne

Les niveaux moyens sur toute la campagne, pour chaque site, sont présentés Figure 14. La saison automnale a été choisie, pour rappel, dans le but de mesurer des niveaux de pollution lors de brûlages sauvages, qui peuvent avoir lieu plus fréquemment durant cette période de l'année. C'est aussi durant cette saison que les conditions peuvent être peu dispersives, et que des températures plus faibles peuvent marquer le début du chauffage des particuliers. Les moyennes de la campagne sont donc susceptibles d'être plus importantes que les moyennes annuelles.

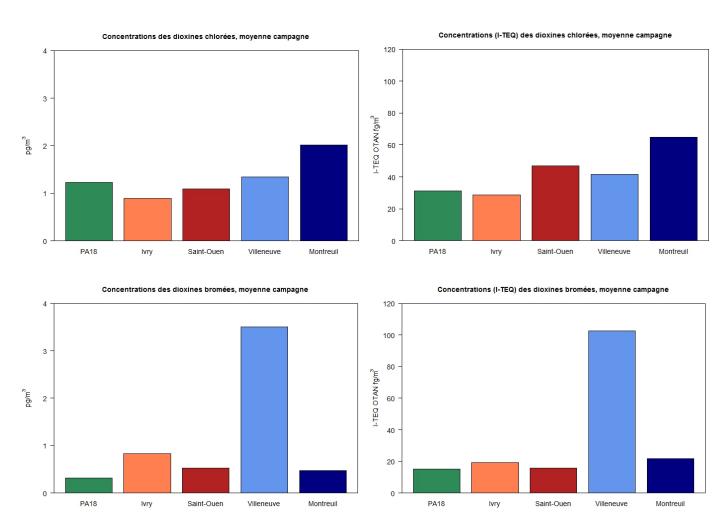


Figure 14 : Moyennes des dioxines chlorées et bromées sur l'ensemble de la campagne de mesure

Ces graphiques permettent de répondre à plusieurs questions sur les niveaux moyens de la campagne.

Des différences peuvent être observées entre les typologies de site (centre d'incinération/source diffuse).

Pour les dioxines chlorées, les niveaux moyens (I-TEQ) mesurés à Paris 18ème, lvry, Saint-Ouen et Villeneuve sont compris entre 29 et 47 fg I-TEQ/m³, et seul le site d'Ivry est proche du site de référence Paris 18ème. Le site de Saint-Ouen est légèrement au-dessus des sites Paris18ème, Villeneuve et Ivry en toxicité et non en concentration, appelant à une analyse plus précise des profils de congénères. Le site de Montreuil se démarque nettement des autres et atteint un niveau moyen de 65 fg I-TEQ/m³.

Pour les dioxines bromées, les niveaux moyens (I-TEQ) mesurés à lvry, Saint-Ouen et Montreuil sont tous situés entre 15 et 22 fg I-TEQ/m³, et comparables au niveau moyen du site de référence Paris

18<sup>ème</sup>. Seul le site de Villeneuve atteint un niveau moyen nettement supérieur aux autres, de 103 fg l-TEQ/m³.

Le niveau moyen le plus fort de dioxines chlorées est rencontré au site n°5, à Montreuil (65 fg I-TEQ/m³), celui de dioxines bromées est rencontré au site n°4, à Villeneuve (103 fg I-TEQ/m³). Cela indique, d'une part, que les niveaux de chlorées et bromées ne sont pas toujours corrélés sur un même site, et, d'autre part, que les niveaux les plus élevés en toxicité de dioxines chlorées et bromées sont plutôt atteints à première vue sur les sites proches de potentielles sources diffuses, et non sur ceux proches des centres d'incinération.

La part des dioxines bromées dans l'ensemble du mélange PCDD/Fs et PBDD/Fs est par ailleurs variable selon le site.

Les niveaux moyens de dioxines chlorées sont plus élevés, dans la quasi-totalité des cas, que les niveaux moyens de dioxines bromées (en concentration et en toxicité). Ce résultat correspond aux conclusions de la revue de littérature. Seul le site n°4 de Villeneuve observe environ 2,5 fois plus de dioxines bromées (en concentration et en toxicité).

En contribution à la toxicité totale des dioxines chlorées et bromées, la part des dioxines bromées est très variable et non négligeable. En moyenne sur la campagne, elle est de 25% aux sites de Montreuil et de Saint-Ouen, 33% au site Paris 18ème, 40% au site d'Ivry et 71% au site de Villeneuve.

Il est possible de comparer ces moyennes aux valeurs repères des différents milieux établies par Lohmann et Jones. Pour rappel, selon cette étude datant de 1998, les niveaux en milieu rural sont compris entre 20 et 50 fg I-TEQ/m³, ceux en milieu urbain/industriel sont compris entre 100 et 400 fg I-TEQ/m³. Les résultats de dioxines chlorées de la présente étude sont tous en-deçà de 100 fg I-TEQ/m³, pour la plupart en-deçà de 50 fg I-TEQ/m³ (hormis le site de Montreuil), et correspondrait donc à des niveaux ruraux et non à des niveaux urbains. Cela confirme la nécessité de réactualiser les fourchettes de niveaux de dioxines chlorées par environnement. Ces fourchettes ne semblent pas non plus adaptées pour caractériser les niveaux urbains de dioxines bromées, pour la plupart en-deçà de 30 fg I-TEQ/m³ (hormis le site de Villeneuve).

Les niveaux hebdomadaires seront comparés dans les paragraphes suivantes à la valeur repère hebdomadaire d'ATMO Aura.

#### Niveaux hebdomadaires

Les niveaux hebdomadaires de PCDD/Fs et PBDD/Fs pour chaque site sont présentés Figure 15 : leur analyse permet de préciser l'évolution temporelle des niveaux de dioxines. Le but est de vérifier si un site observe des niveaux de dioxines homogènes, ou si des événements spécifiques ont eu lieu et ont pu influencer à eux seuls à la hausse la moyenne sur la campagne.

Pour rappel, les résultats en toxicité dans le système OMS sont très proches de ceux dans le système OTAN, et, lors d'un dépassement de la valeur repère hebdomadaire d'ATMO AURA de 100 fg I-TEQ<sub>OMS</sub>/m³, la valeur dans le système OTAN dépasse aussi les 100 fg I-TEQ<sub>OTAN</sub>/m³. Par souci de cohérence avec la suite des analyses (et avec une grande partie des études dans la littérature), le système retenu dans ce rapport est celui de l'OTAN. Une valeur repère de 100 fg I-TEQ<sub>OTAN</sub>/m³, rattachée à celle d'ATMO AURA et définie dans le chapitre 2.6 à partir des résultats d'autres AASQAs, est représentée sur les graphiques.

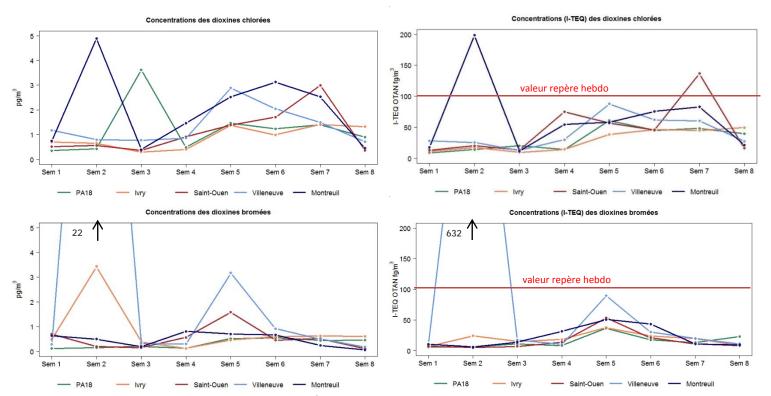


Figure 15: Résultats hebdomadaires pour chaque site

Les niveaux de dioxines chlorées sont en moyenne plus élevés, en concentration et en toxicité, les semaines 5 à 7 par rapport aux autres, même au site de référence Paris 18ème. Cela peut être attribué à des conditions plus défavorables en matière de pollution atmosphérique. En effet, l'indice Citeair est « moyen » lié aux PM<sub>10</sub> (et « élevé » pour les semaines 5 et 6) plus fréquemment que les autres semaines (températures moyennes plus froides et donc un niveau de fond plus important provenant peut-être en partie du chauffage résidentiel). Les mêmes résultats se retrouvent pour les dioxines bromées mais seulement semaines 5 et 6, dans une moindre mesure.

Selon les graphiques ci-dessus, certains événements peuvent être isolés, par site :

La valeur de dioxines chlorées relevée à Paris 18ème en pg/m³ est plus élevée semaine 3 (3,6 pg/m³) par rapport aux autres semaines, mais cela n'est pas sensible dans la valeur I-TEQ. Il sera montré plus loin que ce sont des dioxines fortement chlorées comme l'OCDD, (omniprésente dans l'environnement et moins toxique) qui ont vu leur niveau augmenter

cette semaine-là à Paris 18ème, ce qui n'indique pas la présence de source spécifique à proximité.

- De même, la valeur de dioxines bromées à **Ivry** en pg/m³ est plus élevée semaine 2 (3,4 pg/m³). Cette même semaine, une ligne d'incinération a été arrêtée, impliquant 1 jour de phase transitoire. Il sera montré plus loin que ce sont des furannes fortement bromés comme l'OBDF (moins toxique) qui ont vu leur niveau augmenter cette semaine-là. Une éventuelle corrélation avec la phase transitoire de la ligne d'incinération n'est pas concluante.
- Au site de Saint-Ouen, semaine 4 et semaine 7, les niveaux I-TEQ sont plus élevés que ceux des autres sites, et notamment la semaine 7 (137 fg I-TEQ/m³). Lors de la semaine 4, la ligne d'incinération 1 a été arrêtée, et courant semaine 7, toutes les lignes ont été arrêtées. Ces semaines correspondent donc aussi à l'occurrence de phases de transition des lignes d'incinération. Le site de mesure n'était pas sous le vent de l'installation lors de la phase de transition de la semaine 4. La semaine 7, le site de mesure a été sous le vent de l'installation lors d'une journée de phase de transition. D'autres sources sont aussi en jeu dans le secteur (brûlages non maîtrisés potentiels). Les profils de congénères analysés ci-après fournissent des informations supplémentaires sur la provenance de ces dioxines. La semaine 5, des niveaux de dioxines bromées plus élevés qu'à Paris 18ème et lvry sont aussi mesurés à Saint-Ouen, alors que le site de mesure était la plupart du temps au vent de l'installation, et notamment durant la phase de transition. Enfin, la semaine 8, lors de laquelle toutes les lignes d'incinération sont arrêtées, les niveaux de PCDD/Fs et de PBDD/Fs sont faibles, comme pour tous les autres sites, ce qui ne permet pas de conclure sur l'influence du centre d'incinération.
- Au site de Villeneuve, ce sont les semaines 2 et 5 qui sont notables : la semaine 2 pour des niveaux de dioxines bromées particulièrement importants, marquant probablement un brûlage non maîtrisé ; la semaine 5 pour des niveaux de dioxines chlorées et bromées plus importants par rapport aux autres sites, cependant restant en-dessous de la valeur repère hebdomadaire (88 et 90 fg I-TEQ/m³ respectivement). Les facteurs d'influence étudiés plus haut ne donnent pas d'information sur ces semaines.
- Au site de Montreuil, la semaine 2 fait l'objet de très hauts niveaux de dioxines chlorées, dépassant de deux fois la valeur repère avec 199 fg I-TEQ/m³: lors de cette semaine, le site de mesure a été exposé 76% du temps sous le vent d'une source potentielle. Cependant, la semaine 3, cette fréquence est à 96%, sans qu'aucun impact ne soit détecté. Cela indique la nature très ponctuelle de l'événement de la semaine 2, a priori un brûlage non maîtrisé. Par ailleurs, des concentrations de dioxines chlorées globalement plus élevées que les autres semaines ont été mesurées les semaines 4 à 7.

Les très fortes valeurs de dioxines bromées et chlorées la semaine 2 ne se retrouvent pas sur les mêmes sites, ce qui indique des sources de dioxines très différentes à Villeneuve-Saint-Georges et à Montreuil.

Trois périodes sont à approfondir, lors desquelles les niveaux de dioxines chlorées ou bromées passent au-dessus de 100 fg I-TEQ/m³ en moyenne hebdomadaire : dioxines chlorées à Montreuil en semaine 2, dioxines chlorées à Saint-Ouen en semaine 7 et dioxines bromées à Villeneuve en semaine 2. Ce dernier événement est le plus singulier avec une toxicité totale de 632 fg I-TEQ/m³. Dans la revue de littérature (paragraphe 2.6), cette valeur rentre dans la fourchette de celles relevées en milieu industriel de traitement des déchets électroniques.

# 4.2. Etude des profils de congénères : recherche des sources de dioxines

Après l'analyse des niveaux hebdomadaires, il est nécessaire d'analyser la composition des PCDD/Fs et PBDD/Fs en termes de congénères, afin de déterminer les sources potentielles de dioxines autour de site de mesure.

La composition du mélange des PCDD/Fs et PBDD/Fs est très variable en fonction de leur origine. En effet, chaque type d'activité potentiellement émettrice de dioxines et furannes présente des processus de formation privilégiés, qui dépendent essentiellement des conditions de combustion et peuvent générer préférentiellement certains composés. Certaines installations industrielles, notamment celles équipées de systèmes de traitement des fumées, peuvent présenter une répartition des différents congénères assez reproductible, que l'on appelle **profil d'émission**. Ce n'est cependant pas le cas pour toutes les sources, certaines d'entre elles, même industrielles, peuvent générer des profils très variables dans le temps, dépendant notamment du combustible et des conditions de combustion (les brûlages non maîtrisés par exemple peuvent présenter des profils très variables). De ce fait, il est difficile de parler d'une « signature » unique propre à chaque type d'activité, mais certaines caractéristiques communes semblent néanmoins exister en fonction du type de production des dioxines, notamment dans le cas de l'incinération d'ordures ménagères.

Pour les dioxines chlorées, d'une façon générale, les processus de combustion émettent une plus grande proportion de furannes. Certains traitements de fumées peuvent cependant diminuer la proportion de furannes au profit des dioxines (36). Proche des centres d'incinération, en air ambiant, les composés fortement chlorées sont prépondérants en masse: les composés majeurs sont, dans l'ordre, l'OCDD, le 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD et HpCDF, et l'OCDF (26, 36-39). Les profils mesurés aujourd'hui autour des centres d'incinération ou en air ambiant hors influence sont généralement proches (31, 40), même si le profil d'émission du centre d'incinération peut présenter des différences avec par exemple une contribution majoritaire du congénère 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (38). Par ailleurs, la combustion avec ou sans biomasse peut générer des profils légèrement différents, avec une plus grande contribution du congénère 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF avec biomasse, de l'OCDD sans biomasse (41). En I-TEQ, en air ambiant, que ce soit proche d'un centre d'incinération ou hors influence, le congénère 2,3,4,7,8 PeCDF est le plus gros contributeur (18, 24, 37, 42, 43).

Pour les dioxines bromées, peu d'études à ce jour mesurent l'ensemble des congénères reportés dans cette campagne, et aucune ne présente de profils de congénères en I-TEQ. Les congénères qui contribuent le plus à la masse totale, dans la plupart des milieux sont le 1,2,3,4,6,7,8 HpBDF et I'OBDF (31, 44). Il peut être détecté sensiblement plus de dioxines (PBDDs) en-dehors d'une influence industrielle (45). Les profils d'émission des centres d'incinération en dioxines bromées peuvent varier selon le type de centre d'incinération : si les centres d'incinération industriels émettent a priori majoritairement des furannes, les centres d'incinération municipaux peuvent émettre davantage de dioxines (46).

Néanmoins, la présence de produits chimiques, tels que des engrais pour les déchets verts ou des produits de traitement du bois peut fortement modifier le profil des émissions de combustion de manière générale.

L'apparition d'un profil de congénères caractéristique sur un site de mesure peut donc orienter vers l'origine des composés mesurés. Néanmoins, l'identification d'une source est un exercice complexe, nécessitant une connaissance exhaustive de toutes les sources potentielles présentes dans le secteur étudié et la connaissance de leurs profils d'émission. Or, si l'on trouve dans la

littérature des éléments relatifs aux profils d'émission des centres d'incinération, il n'en est pas de même pour toutes les sources de dioxines et furannes, notamment celles dont les conditions de brûlage ne sont pas maîtrisées, telles que le brûlage de câbles ou de déchets verts, qui sont la cible de deux des sites de mesure de cette étude. De plus, le prélèvement est effectué pendant une durée de 7 jours. Au cours de cette période, les directions de vents peuvent être très variables et placer le point de prélèvement sous l'influence successive de différentes activités du secteur, entraînant ainsi un mélange des signatures. Enfin, de nombreux paramètres supplémentaires peuvent influencer les teneurs en dioxines dans l'air ambiant, tels que le niveau de fond, le transport à long terme et les éventuels processus de dégradation.

En plus des 17 congénères chlorés en position 2,3,7,8, le laboratoire quantifie également la totalité des dioxines et des furannes présents dans le mélange, y compris ceux n'étant pas considérés comme toxiques, en les identifiant par groupes « homologues », c'est-à-dire en fonction du nombre d'atomes de chlore présents dans la molécule. Ainsi, le groupe homologue TCDD (= TétraChloroDibenzoDioxines) désigne la quantité de toutes les dioxines contenant 4 atomes de chlore, quelle que soit leur position dans la molécule. L'analyse de ces résultats peut également apporter des informations sur l'origine des dioxines mesurées. Ainsi, les profils d'émissions issus des usines d'incinérations d'ordures ménagères présentent généralement une forte prédominance de dioxines fortement chlorées, et une décroissance en proportion du groupe TCDF au groupe OCDF (18).

A noter pour la suite que l'interprétation des différences entre les profils de congénères de PBDD/Fs doit prendre en compte les incertitudes de l'analyse en laboratoire, qui restent plus importantes que pour les PCDD/Fs à ce jour.

### Profils moyens de chaque site de mesure sur la campagne

Cette partie a pour but d'analyser les profils de congénères moyens de chaque site afin d'identifier les spécificités potentielles d'un site sur l'ensemble de la campagne de mesure. Tous les profils ciaprès représentent la part de chaque congénère dans la concentration ou la toxicité, donc en pourcentage, afin de s'affranchir de la variation des niveaux eux-mêmes.

#### Analyse des groupes d'homologues

Comme évoqué précédemment, les groupes d'homologues sont aussi analysés par le laboratoire, pour les PCDD/Fs seulement. La comparaison des groupes d'homologues moyens de chaque site avec les profils rencontrés dans la littérature permet un premier niveau d'analyse de site.

La part moyenne sur la campagne de chaque groupe d'homologues est présentée Figure 16.

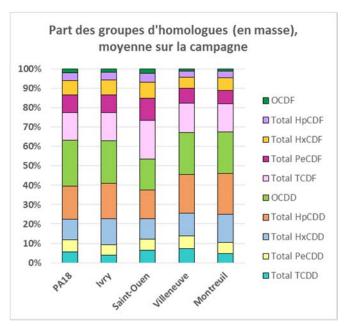


Figure 16: Moyenne sur la campagne de la contribution de chaque groupe d'homologues chlorés (PCDD/Fs)

Les profils moyens sur la campagne mettent en évidence une grande homogénéité entre le site de référence Paris 18ème, Ivry, Villeneuve et Montreuil. Ces profils sont conformes à la littérature. En revanche, le site de Saint-Ouen se démarque des autres par des proportions plus importantes de furannes peu chlorés (TCDF notamment, groupe prépondérant à Saint-Ouen), au détriment des dioxines fortement chlorées (HpCDD, OCDD). Ce profil particulier, qui se retrouve sur plusieurs semaines, indique un type de combustion spécifique dans cette zone. Ce profil ne se retrouve pas à proximité du centre d'incinération d'Ivry, alors que les deux centres d'incinération utilisent le même processus de combustion et de traitement des fumées, et les mêmes types de combustibles. Cela pointerait donc plus probablement sur une autre source de dioxines. Ce profil était déjà particulier lors de la campagne de 2004 d'Airparif, avec de même une proportion plus importante de TCDF. À l'époque, en comparaison du profil à l'émission du centre d'incinération de Saint-Ouen, il avait été conclu qu'une autre source non identifiée était à l'origine de ce profil.

#### Profils de congénères moyens

Les profils de congénères moyens de chaque site, ne prenant en compte que les congénères considérés comme toxiques dans la littérature (voir chapitre 2.2), peuvent ensuite être comparés entre eux pour observer les spécificités par site sur l'ensemble de la campagne, et éventuellement d'en déduire des types de sources.

La Figure 17 illustre les profils moyens sur la campagne de chaque site, exprimés en contribution à la masse ou à la masse I-TEQ.

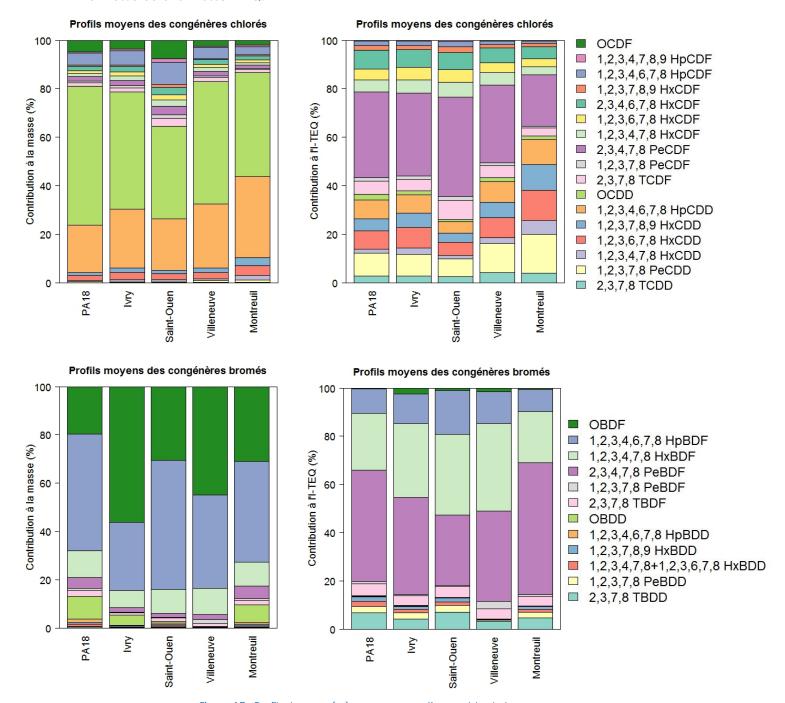


Figure 17 : Profils de congénères moyens sur l'ensemble de la campagne

En masse, les profils des PCDD/Fs sont cohérents avec les niveaux en air ambiant relevés dans la littérature, que ce soit autour de centres d'incinération ou hors influence, les composés OCDD, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF et OCDF étant prépondérants. En moyenne, il semble qu'aucun site ne soit particulièrement influencé par des sources de combustion, puisque les PCDFs ne sont pas majoritaires par rapport aux PCDDs. Les profils moyens de tous les sites se rapprochent plus de ceux qui peuvent être mesurés en air ambiant ou influencés par le trafic (diesel, essence) (47).

Une différence se remarque cependant dans le profil de Montreuil, avec davantage de dioxines, notamment les hexa-substituées. Le profil de Saint-Ouen montre, comme pour les groupes d'homologues, davantage de furannes chlorés que les autres sites. Cette particularité peut indiquer

une source de combustion influente à proximité, à vérifier par la suite sur les niveaux hebdomadaires.

<u>En I-TEQ</u>, la singularité du profil de Montreuil est plus marquée, avec une proportion de dioxines chlorées plus de deux fois supérieure en moyenne qu'aux autres sites pour les congénères penta à hepta-substitués. Cette singularité provient surtout d'un événement spécifique ayant eu lieu pendant l'une des semaines de mesure. Le type de source lié à ce profil n'a pas été répertorié dans la littérature et semble provenir d'un brûlage non contrôlé avec des combustibles et un mode opératoire atypiques.

Le profil de Saint-Ouen est aussi particulier au niveau de la proportion de 2,3,4,7,8 PeCDF, légèrement plus importante en moyenne que sur les autres sites, au détriment de celles des dioxines. Globalement, à l'exception de Montreuil, les profils I-TEQ moyens sont conformes à la littérature.

Pour les PBDD/Fs, la première observation est la présence majoritaire de furannes, comme vu dans la bibliographie. Ce sont en effet les congénères 1,2,3,4,6,7,8 HpBDF et OBDF qui sont prépondérants pour tous les sites, avec une hiérarchie différente selon le site. Par ailleurs, la hiérarchie entre les congénères pour les profils I-TEQ est pratiquement identique pour tous les sites, avec une décroissance du 2,3,4,7,8 PeBDF à l'OBDF.

Ce premier niveau d'analyse, en moyenne sur la campagne, a permis d'observer des particularités des sites de Montreuil et de Saint-Ouen. L'objectif des prochaines analyses est de trouver les causes potentielles des particularités des profils, en travaillant à l'échelle hebdomadaire, et en considérant certains facteurs d'influence temporels.

### Profils hebdomadaires de congénères, par site

Une analyse en composantes principales (ACP) a été menée pour cette étude afin d'évaluer les causes de variabilité au sein des mesures hebdomadaires : cette ACP a permis de voir que les variabilités de profils de congénères sont faibles d'un site à l'autre et d'une semaine à l'autre, malgré certaines hétérogénéités d'une semaine à l'autre sur les sites de Montreuil (PCDD/Fs et PBDD/Fs), de Villeneuve (PBDD/Fs) et de Saint-Ouen (PCDD/Fs).

Cette section regroupe l'ensemble des profils de congénères par semaine, pour chacun des cinq sites de mesure. L'objectif est ici de vérifier l'homogénéité ou non des profils de congénères dans le temps, et d'observer effectivement les spécificités déjà remarquées lors des précédentes analyses, tout en les croisant avec les paramètres d'influence évoqués dans la section 3.4. La Figure 18, la Figure 19, la Figure 20, la Figure 23 et la Figure 26 suivantes illustrent les résultats respectivement pour Paris 18ème, Ivry, Saint-Ouen, Villeneuve et Montreuil.

#### Paris 18ème

Le site situé à Paris 18ème est le site de référence des niveaux urbains de la campagne, non influencé par des sources de dioxines. En termes de niveaux hebdomadaires, pour rappel, seule la semaine 3 présente des niveaux de PCDD/Fs plus importants que d'habitude avec 3,6 pg/m³ (20 fg I-TEQ/m³).

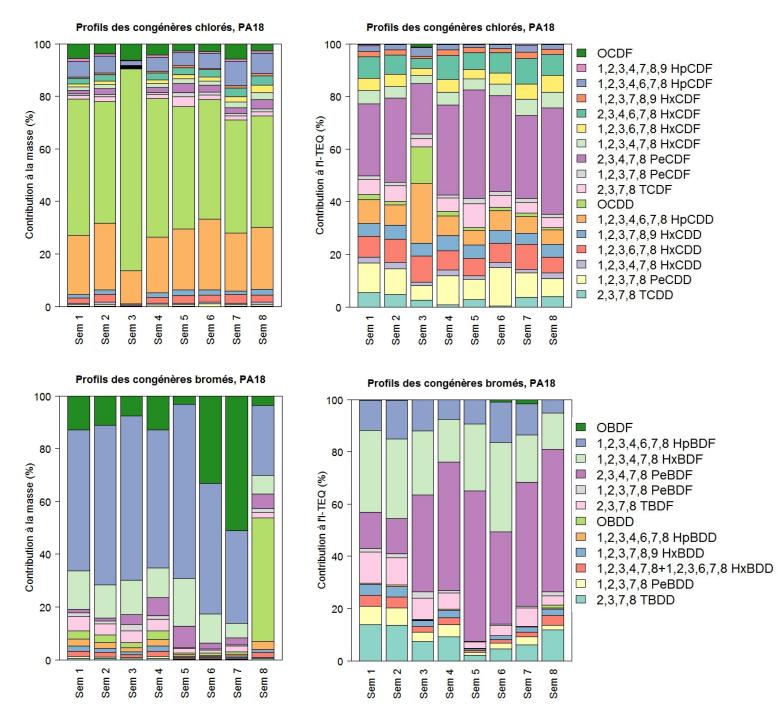


Figure 18 : Profils hebdomadaires de congénères chlorés et bromés à Paris 18ème

<u>Pour les PCDD/Fs</u>, seule la semaine 3 présente un profil singulier : la proportion de dioxines fortement chlorées (HpCDD et OCDD) prévaut alors sur celle du 2,3,4,7,8 PeCDF en toxicité. Ce profil atypique n'est pas lié à de forts niveaux de toxicité (20 fg I-TEQ/m³).

<u>Les profils de PBDD/Fs</u> paraissent bien plus variables que ceux des dioxines chlorées : la majorité de la toxicité se répartit entre les furannes penta à hepta-substitués, et la 2,3,7,8 TBDD est aussi très présente. Le fort niveau atypique d'OBDD mesuré semaine 8 ne se retrouve pas en toxicité, ce congénère étant très peu toxique.

#### lvry

Le site de mesure proche du centre d'incinération d'Ivry est situé à Charenton-le-Pont. Pour rappel, seule la semaine 2 présente des niveaux de PBDD/Fs plus importants que d'habitude avec 3,4 pg/m³ (24 fg I-TEQ/m³).

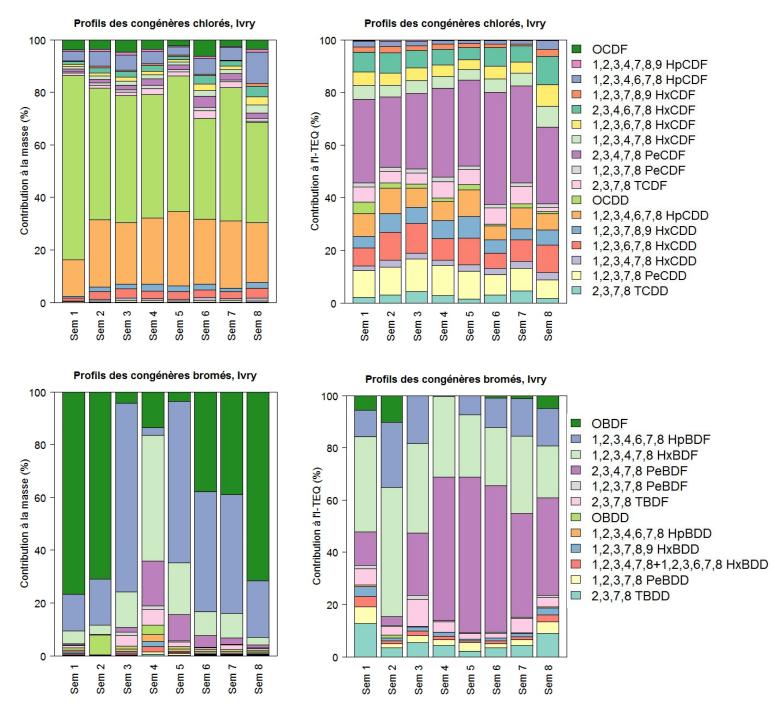


Figure 19: Profils hebdomadaires de congénères chlorés et bromés à lvry

<u>Les profils de PCDD/Fs</u> du site d'Ivry sont particulièrement homogènes sur l'ensemble de la campagne.

<u>Ceux de PBDD/Fs</u> en revanche sont très variables, plus encore qu'à Paris 18<sup>ème</sup>. Les furannes sont toujours prépondérants mais la hiérarchie entre les congénères diffère d'une semaine à l'autre, en masse surtout. Elle est plus stable en masse I-TEQ, notamment pour les semaines 4 à 8.

La semaine 2 est différente des autres avec, en masse, une part plus importante d'OBDD, et, en masse I-TEQ, une proportion très faible de 2,3,4,7,8 PeBDF et une proportion plus importante de

1,2,3,4,7,8 HxBDF. Lors de cette semaine, le site de mesure était sous le vent du centre d'incinération 41% du temps et notamment lors de la journée de phase transitoire du 16/10. La semaine 3, le site de mesure était aussi sous le vent de l'installation lors de la journée de phase transitoire le 19/10, sans que la proportion d'OBDD augmente comme semaine 2. Une influence ponctuelle du centre d'incinération, mineure car très peu toxique, est possible, mais pas certaine du fait de la non reproductibilité du profil sous des conditions proches. Cependant, les émissions d'un centre d'incinération peuvent changer dans le cas d'apport de déchets de natures différentes.

#### Saint-Ouen

Le site de Saint-Ouen, proche du centre d'incinération, a observé des niveaux de PCDD/Fs plus élevés que les autres sites (en I-TEQ) les semaines 4 et 7 (respectivement 75 et 137 fg I-TEQ/m³), avec un dépassement de la valeur repère hebdomadaire la semaine 7. Les niveaux de PBDD/Fs étaient aussi plus élevés qu'à lvry et Paris 18ème la semaine 5.

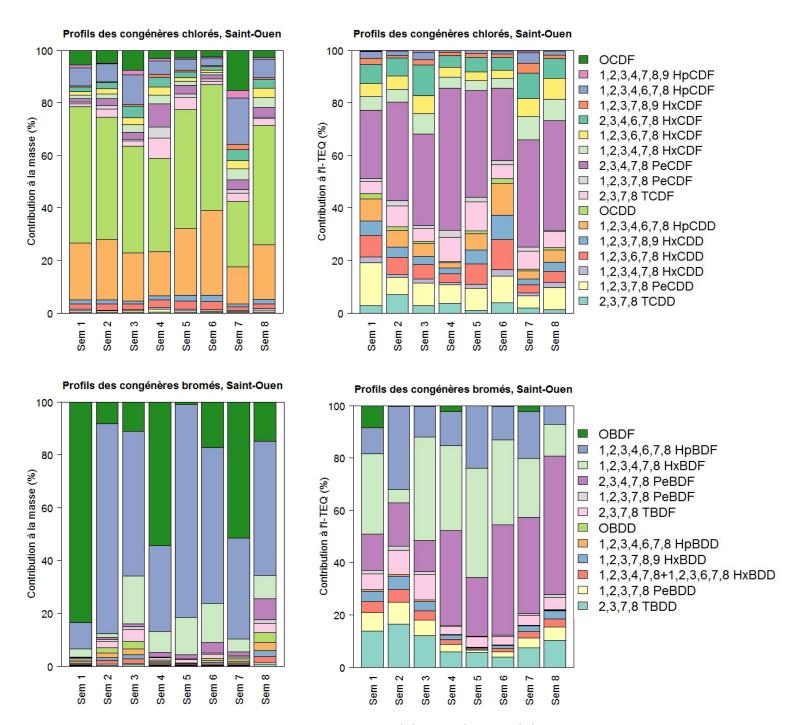


Figure 20 : Profils hebdomadaires de congénères chlorés et bromés à Saint-Ouen

<u>Les profils de PCDD/Fs</u> à Saint-Ouen sont plus variables qu'à lvry : cette variabilité indique à première vue une variabilité des sources de dioxines dans le secteur.

Les semaines lors desquelles de forts niveaux ont été mesurés sont les semaines 4 et 7. La semaine 4 se démarque par davantage de 2,3,4,7,8 PeCDF, et la semaine 7 par globalement davantage de furannes.

<u>Les profils de PBDD/Fs</u> sont, comme pour les sites précédents, variables d'une semaine à l'autre avec une majorité de furannes. La semaine 5, avec des niveaux plus élevés que les autres sites (sauf Villeneuve), ne présente pas de profil spécifique, si ce n'est une plus grande proportion de 1,2,3,4,6,7,8 HpBDF faiblement toxique.

La semaine 8, lors de laquelle toutes les lignes du centre d'incinération étaient arrêtées, ne présente pas de profil nettement différent des autres semaines.

#### Zoom sur les semaines 4 et 7 : comparaison aux autres sites

**Pour la semaine 4**, les profils de PCDD/Fs de tous les sites sont reportés Figure 21. Les conditions étaient les suivantes :

- Température moyenne (12°C en moyenne);
- Peu de précipitations (3,4 mm);
- Pollution atmosphérique générale faible à moyenne ;
- Arrêt de la ligne 1 du centre d'incinération de Saint-Ouen le 27/10 (trois jours consécutifs et un jour de phase transitoire), et le site de mesure était au vent de l'installation lors de la phase transitoire;
- Le site de mesure a été 20% du temps sous le vent du centre d'incinération de Saint-Ouen, durée inférieure aux 25% recommandés par l'INERIS. Le vent était principalement de Nord-Est.

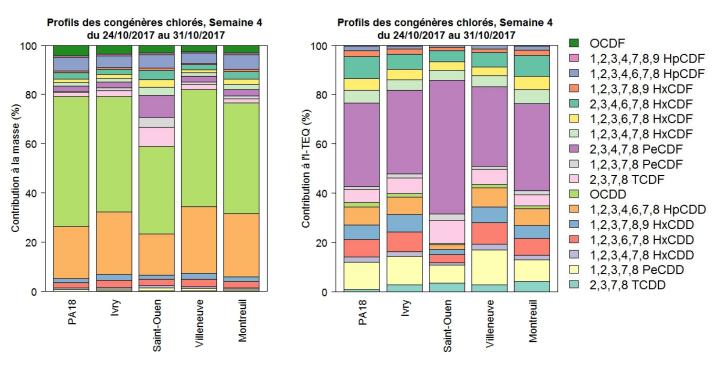


Figure 21 : Profils de congénères chlorés lors de la semaine 4 (24 au 31 octobre 2017)

Le profil de Saint-Ouen lors de cette semaine n'est a priori pas dû à l'activité du centre d'incinération, ni à la phase transitoire de celui-ci, car le site de mesure n'était pas suffisamment sous le vent de l'installation. La part de furannes est alors plus importante que les autres semaines et que sur les autres sites. Lors de cette semaine, le vent était principalement de Nord-Est : une source de dioxines, probablement une combustion non maîtrisée étant donné la part de furannes, se situe peut-être de ce côté du site de mesure. Des brûlages de ce type sont en effet reportés dans la zone de Saint-Ouen autour du site mesure. Aucune donnée sur ces activités pendant la campagne n'a cependant pu être récupérée.

**Pour la semaine 7**, les profils de PCDD/Fs de tous les sites sont reportés Figure 22. Les conditions étaient les suivantes :

- Température la plus faible de la campagne (8°C en moyenne);
- Peu de précipitations (1,4 mm);
- Pollution atmosphérique générale moyenne ;
- Arrêt des lignes 1, 2 et 3 du centre d'incinération de Saint-Ouen les 14, 17 et 18/11 (deux jours d'arrêt total du centre d'incinération, trois jours de phase transitoire pour au moins une ligne). Pour les phases transitoires, le site de mesure était sous le vent de l'installation le 18 novembre seulement;
- Le site de mesure a été 29% du temps sous le vent du centre d'incinération.

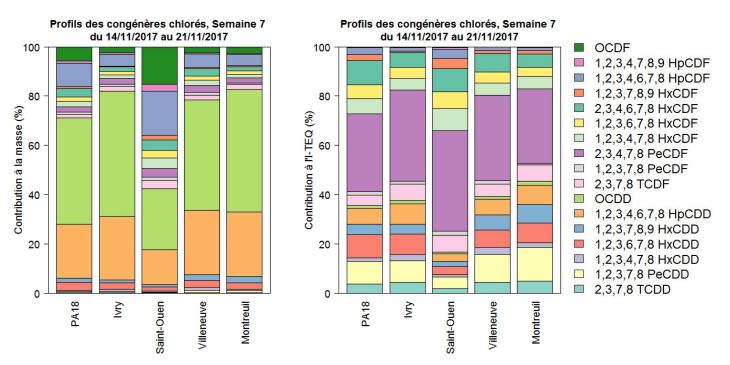


Figure 22 : Profils de congénères chlorés lors de la semaine 7 (14 au 21 novembre 2017)

Le profil de dioxines chlorées à Saint-Ouen lors de cette semaine est proche de celui de la semaine 4 en I-TEQ mais est plus singulier encore que la semaine 4 et que tous les autres sites cette même semaine, en masse : plus de 50% de la masse de PCDD/Fs sont des furannes. L'influence du centre d'incinération ne peut être écartée, notamment pendant la phase transitoire du 18 novembre, mais l'installation était soit en activité réduite soit arrêtée une grande partie de la semaine. De plus, le profil de congénères de la semaine 7 est très différent de ceux relevés les semaines où le site de mesure était majoritairement sous le vent du centre d'incinération en activité. Le profil est plus proche du profil semaine 4 survenu lors de vents de Nord-Est, probablement influencé par une source locale non identifiée. La part de furannes dans le profil pointe plutôt vers une source de combustion de biomasse non maîtrisée.

#### **Villeneuve**

Le site de Villeneuve, ciblant de potentiels brûlages non maîtrisés, a observé des niveaux de PBDD/Fs très élevés la semaine 2 (632 fg I-TEQ/m³), marquant un dépassement de la valeur repère hebdomadaire. Les niveaux de PBDD/Fs et de PCDD/Fs étaient aussi plus élevés, sans dépassement toutefois de la valeur repère, la semaine 5 (90 fg I-TEQ/m³ en bromées, 88 fg I-TEQ/m³ en chlorées).

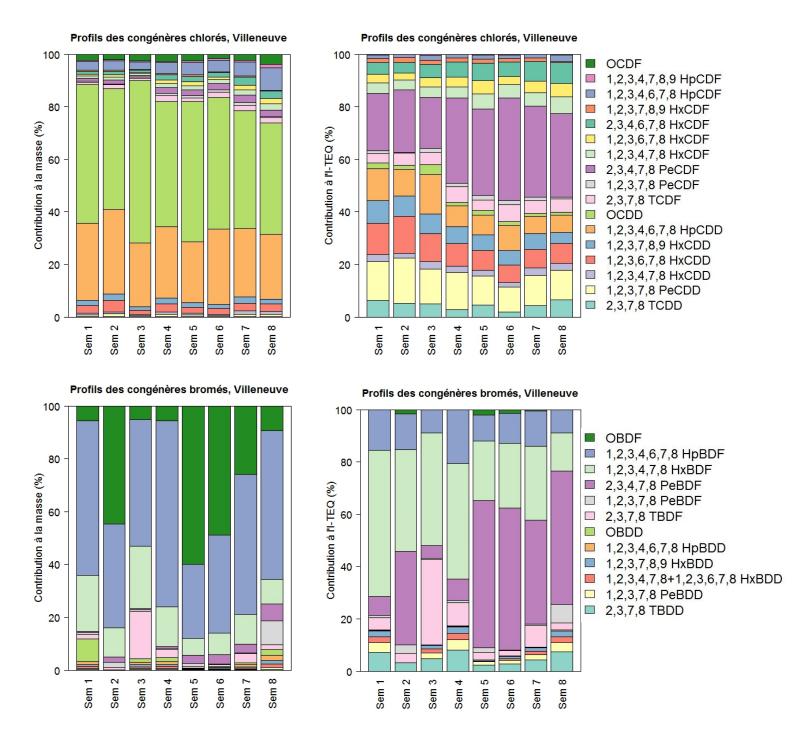


Figure 23 : Profils hebdomadaires de congénères chlorés et bromés à Villeneuve

<u>En termes de PCDD/Fs</u>, le site de Villeneuve ne présente pas de spécificité, les profils étant relativement homogènes sur la campagne. Les hauts niveaux mesurés semaine 5 (sans dépassement de la valeur repère) ne sont pas associés à un profil particulier.

<u>Les profils de PBDD/Fs</u> sont en revanche très variables comme pour les précédents sites de mesure, avec toujours une majorité de furannes dont la hiérarchie change d'une semaine à l'autre. Les semaines 1, 3 et 4 ont un profil atypique avec moins de 2,3,4,7,8 PeCDF.

#### Zoom sur les semaines 2 et 5 : comparaison aux autres sites

Pour la semaine 2 où les niveaux de PBDD/Fs mesurés à Villeneuve étaient particulièrement élevés, les profils de PBDD/Fs de tous les sites sont reportés Figure 24. Les conditions étaient les suivantes :

- Température plus élevée que les autres semaines (17°C en moyenne);
- Très peu de précipitations (0,8 mm);
- Qualité de l'air sans particularité;
- Site de Villeneuve-Saint-Georges 68% du temps sous le vent d'une source potentielle de brûlage non maîtrisé.

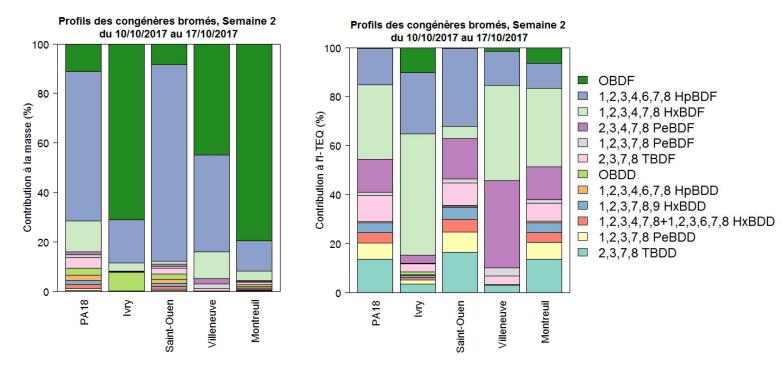


Figure 24 : Profils de congénères bromés lors de la semaine 2 (10 au 17 octobre 2017)

La comparaison avec des profils de PBDD/Fs dans la littérature est délicate car aucune référence n'est disponible pour ce cas de figure. Le profil de Villeneuve cette semaine n'est pas atypique par rapport aux autres semaines sur ce même site mais est différent par rapport aux autres sites cette même semaine, avec une part de furannes nettement plus importante. Des combustibles contenant des quantités importantes de composés bromées (retardateurs de flamme dans les plastiques par exemple) peuvent être à l'origine de ces hauts niveaux de furannes en air ambiant.

Pour la semaine 5, les profils de tous les sites sont reportés Figure 25. Les conditions étaient les suivantes :

- Température plus faible que les quatre semaines précédentes (9°C en moyenne);
- Peu de précipitations (3,8 mm);
- Pollution atmosphérique moyenne à élevée certains jours ;
- Site de Villeneuve-Saint-Georges 39% du temps sous le vent d'une source potentielle de brûlage non maîtrisé.

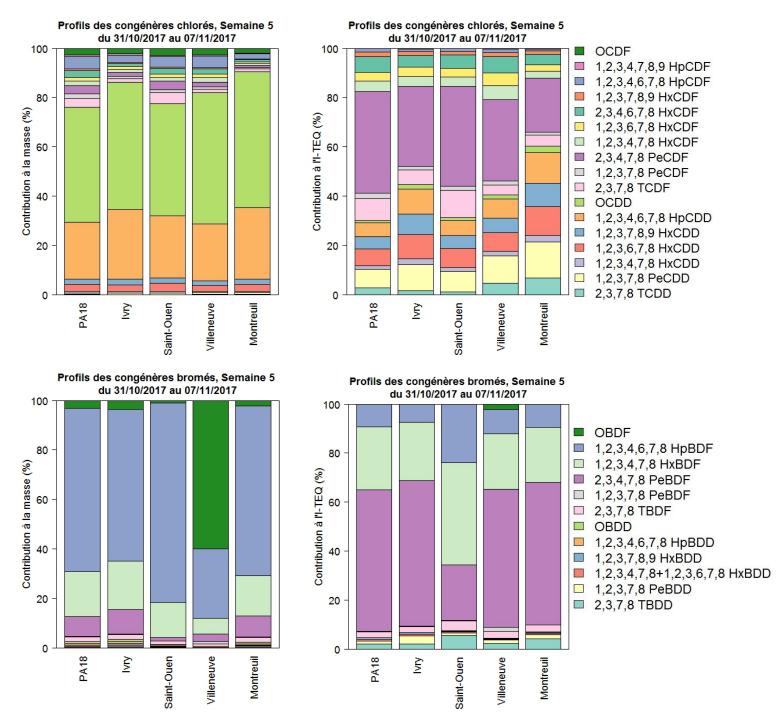


Figure 25 : Profils de congénères lors de la semaine 5 (31 octobre au 7 novembre 2017)

Les profils de PCDD/Fs et de PBDD/Fs de Villeneuve-Saint-Georges cette semaine-ci ne présentent pas de spécificités par rapport aux autres sites, hormis une plus grande quantité d'OBDF qui ne se répercute pas sur les résultats I-TEQ (congénère peu toxique). Les conditions météorologiques peu dispersives ont pu avoir un impact par ailleurs sur les niveaux de dioxines en air ambiant. Le profil de PBDD/Fs semaine 5 est proche de celui mesuré semaine 2, ce qui peut pointer vers une même source.

#### Montreuil

Le site de Montreuil, ciblant de potentiels brûlages non maîtrisés, a observé des niveaux de PCDD/Fs élevés la semaine 2 (199 fg I-TEQ/m³), marquant un dépassement de la valeur repère hebdomadaire. Les niveaux de PCDD/Fs étaient aussi plus hauts globalement les semaines 4, 5, 6 et 7, sans dépassement toutefois de la valeur repère. Les profils sont particulièrement hétérogènes d'une semaine à l'autre, que ce soit pour les PCDD/Fs ou les PBDD/Fs.

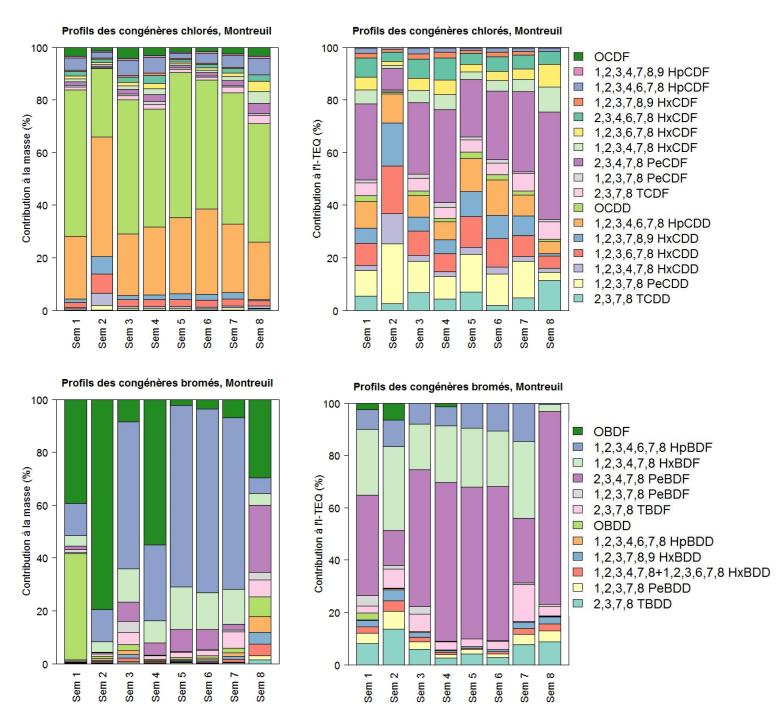


Figure 26 : Profils hebdomadaires de congénères chlorés et bromés à Montreuil

<u>Pour les PCDD/Fs,</u> la singularité du site de Montreuil se situe semaine 2. Le profil est alors très atypique avec une grande proportion de dioxines penta à hexa substituées, et globalement une proportion de dioxines nettement supérieure à celle des furannes.

<u>Les profils de PBDD/Fs</u> sont très variables d'une semaine à l'autre, avec les furannes toujours majoritaires, excepté en masse la semaine 1 où l'OBDD est très présent (mais ne se retrouve pas en I-TEQ dû à sa toxicité très faible).

#### Zoom sur la semaine 2 : comparaison aux autres sites

**Pour la semaine 2** où les niveaux de PCDD/Fs mesurés à Montreuil ont dépassé la valeur repère, les profils de PCDD/Fs de tous les sites sont reportés Figure 27. Les conditions étaient les suivantes :

- Température plus élevée que les autres semaines (17°C en moyenne);
- Très peu de précipitations (0,8 mm);
- Qualité de l'air sans particularité;
- Site de Montreuil 75% du temps sous le vent d'une source potentielle de brûlage non maîtrisé.

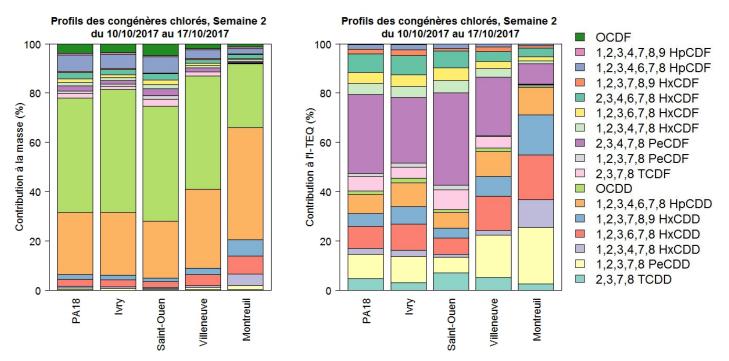


Figure 27 : Profils de congénères chlorés lors de la semaine 2 (10 au 17 octobre 2017)

Comme remarqué ci-dessus, une grande proportion de dioxines chlorées (penta à hexasubstituées) a été mesurée semaine 2, ce qui est singulier aussi vis-à-vis des autres sites cette semaine. Ce profil est plus généralement très atypique, et ne correspond pas aux profils de combustion de la littérature. Une source ponctuelle de nature inconnue se trouve donc aux alentours de ce quartier.

### 4.3. Comparaison avec d'autres études

Après une analyse détaillée à la fois temporelle et spatiale des résultats, et la recherche des sources possibles, ce chapitre a pour objectif de prendre du recul sur les niveaux mesurés durant cette campagne, et de les comparer d'une part avec les études d'organismes de surveillance de la qualité de l'air d'autres régions (AASQAs), et, d'autre part, avec les niveaux obtenus lors de la campagne francilienne de 2004 pour évaluer l'évolution sur ces 13 dernières années. Ces comparaisons ne peuvent se faire que pour les PCDD/Fs.

#### Comparaisons avec des études d'autres AASQAs, de 2004 à 2017

La comparaison des résultats hebdomadaires de PCDD/Fs de cette campagne avec des résultats d'autres AASQAs est présentée Figure 28.

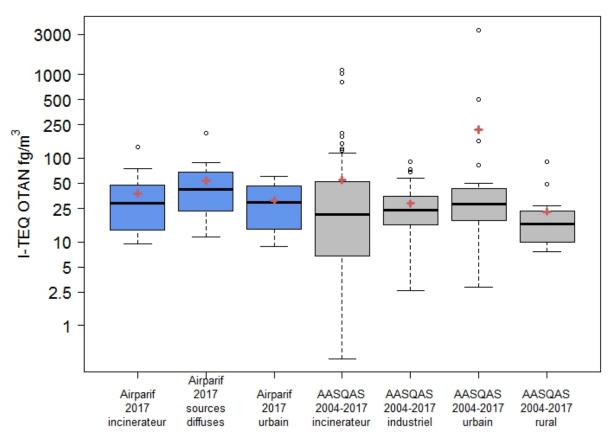


Figure 28 : Comparaison des niveaux hebdomadaires de PCDD/Fs (I-TEQ) de la campagne de mesure (Airparif 2017) à des résultats obtenus par les AASQAs (observatoires de la qualité de l'air) de 2004 à 2017 (moyennes hebdomadaires ou sur plusieurs semaines) – point rouge : moyenne, trait noir : médiane

Les sites de mesure de la présente campagne ont été classés en trois catégories : ceux proches des centres d'incinération (Ivry, Saint-Ouen), ceux proches de sources diffuses (Villeneuve-Saint-Georges, Montreuil) et celui en zone urbaine, Paris 18ème.

Le graphique ci-dessus montre l'adéquation des niveaux mesurés lors de cette campagne de 2017 avec les mesures dans d'autres régions de France par les AASQAs depuis 2004. En effet, les niveaux autour des centres d'incinération et en milieu urbain sont dans la fourchette de ceux des AASQAs. Il est à noter cependant une médiane et une boîte (dans laquelle se situent 50% des données) plus élevées pour les résultats des sites proches des sources diffuses, par rapport aux autres sources mieux identifiées. Si les médianes de chaque catégorie sont toutes au-dessous de 30 fg I-TEQ/m³, celle des sources diffuses de cette campagne est de 42 fg I-TEQ/m³. Cela confirme que des brûlages non maîtrisés peuvent être une source d'émission importante de dioxines.

### Comparaison à la campagne Airparif de 2004

La campagne d'Airparif menée en 2004/2005 a été menée autour d'installations de traitement de déchets, d'une installation industrielle, avec deux sites servant de référence :

- Autour du centre d'incinération de Saint-Ouen : sites de Gennevilliers, Clichy, lle-Saint-Denis, et Sud-Est du centre d'incinération;
- Autour du centre d'incinération d'Ivry-sur-Seine : Paris 13ème, Charenton-le-Pont, Sud-Est et Sud-Ouest du centre d'incinération;
- Des sites proches d'autres centres d'incinération : Argenteuil, Massy et Sarcelles ;
- Un site proche de l'aciérie électrique de Montereau-Fault-Yonne ;
- Un site urbain de référence à Paris les Halles :
- Un site rural de référence à Fontainebleau.

Les résultats de cette campagne lors des périodes comparables à la campagne de 2017 (novembre 2004, et aussi mars 2005 pour les sites autour du centre d'incinération d'Ivry) sont comparés avec les résultats de la présente étude (Figure 29).

Niveaux hebdomadaires des dioxines chlorées,

### campagnes Airparif 2004 et 2017 200 100 $\bigcirc$ fg I-TEQ/m³ 50 20 $\circ$ 0 10 JIOM Ivry 2017 urbain 2017 JIOM St-Ouen 2004 sources diffuses 2017 JIOM St-Ouen 2017 autres UIOM 2004 acierie 2004 urbain 2004 JIOM IVRY 2004

Figure 29 : Résultats hebdomadaires des niveaux de dioxines chlorées des campagnes Airparif 2004 et 2017, classés par type de site

Ce graphique permet de voir que les niveaux de PCDD/Fs autour des centres d'incinération de Saint-Ouen et d'Ivry sont globalement similaires entre 2017 et 2004, avec une tendance à la baisse sur le site proche d'Ivry. Une valeur proche de Saint-Ouen en 2017 est supérieure aux valeurs de 2004, pour laquelle l'influence d'un brûlage non maîtrisé est probable.

Les niveaux urbains de 2017 sont aussi similaires à ceux de 2004, et sont comparables aux niveaux ruraux de 2004.

Pour les niveaux proches de sources diffuses, il n'y n'a pas de catégorie directement comparable en 2004. Ils s'étendent sur une grande plage de valeurs, avec plusieurs valeurs supérieures à celles en milieu urbain en 2004, et une valeur (Montreuil semaine 2) se distinguant nettement des autres.

Globalement, les niveaux régionaux de PCDD/Fs sont similaires voire en légère baisse depuis 2005, suite notamment à l'application de l'arrêté sur les émissions des centres d'incinération. Cette conclusion exclut les événements ponctuels de brûlages non maîtrisés, avec des niveaux induits élevés de dioxines en air ambiant qui se démarquent nettement de ceux hors influence, que ce soit en 2005 ou en 2017.

### CONCLUSION

Une étude Airparif de 2004 sur les dioxines avait montré que des combustions non maîtrisées (brûlages de déchets domestiques ou de déchets verts) peuvent générer localement des concentrations de dioxines dépassant largement les niveaux rencontrés autour d'installations surveillées, comme les centres d'incinération. Airparif a souhaité mener une nouvelle étude dans le but, d'une part, de surveiller les niveaux de dioxines pouvant résulter de ces sources diffuses en regard des niveaux autour de centres d'incinération; d'autre part, d'effectuer une première évaluation des niveaux en air ambiant des dioxines bromées.

Des mesures de dioxines chlorées (PCDD/Fs) et bromées (PBDD/Fs) en air ambiant a donc été menée à proximité de sources diffuses (zones possibles de brûlages à l'air libre) du 3 octobre au 28 novembre 2017. Un site a été placé près d'une zone de potentiels brûlages de déchets verts, un autre près d'une zone de potentiels brûlages de déchets verts ou domestiques ou de câbles (repris comme brûlages divers ci-dessous). Ils sont comparés à des sites de référence, un site urbain, et deux sites à proximité de centres d'incinération (Ivry-sur-Seine et Saint-Ouen).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de cette étude :

- La plupart des profils de PCDD/Fs sont proches sur la campagne, et correspondent aux profils de la littérature en air ambiant non influencé;
- Les profils de PBDD/Fs sont nettement plus variables que ceux de PCDD/Fs d'une semaine à l'autre, pour tous les sites. Le manque de données sur des profils types de PBDD/Fs en air ambiant ne permet pas de conclure quant aux sources possibles de ces dioxines. Ces relevés de PBDD/Fs en air ambiant établissent un premier état des lieux des types de profil pouvant être rencontrés dans ce milieu en région parisienne. A noter que les différences entre les profils peuvent aussi être attribuées en partie aux incertitudes de l'analyse en laboratoire qui restent plus importantes que pour les PCDD/Fs à ce jour;
- Il a été montré que les niveaux de PBDD/Fs en air ambiant ont une concentration généralement proche voire plus faible que celle PCDD/Fs, et contribuent de manière non négligeable à la toxicité totale du mélange PBDD/Fs + PCDD/Fs (de 25% à 71% en moyenne dépendamment des sites de mesure) ; en considérant, en l'absence d'éléments sur les dioxines bromées, que leur toxicité est équivalente à celle des dioxines chlorées ;
- Les niveaux de chlorées et de bromées ne sont par ailleurs pas forcément corrélés sur un même site, caractérisant des sources différentes pour ces composés;
- Les deux événements particuliers pour les PCDD/Fs observés sur le site de mesure proche du centre d'incinération de Saint-Ouen, dont un dépassement de la valeur repère hebdomadaire, ne semblent pas être liés après analyse aux activités du centre d'incinération, de par les conditions de vent et les profils de congénères associés : il est probable qu'une source de combustion non maîtrisée à proximité du site de mesure de Saint-Ouen ait influencé les niveaux de PCDD/Fs;
- Des niveaux atypiques sont rencontrés aux deux sites proches de potentiels brûlages non maîtrisés, respectivement pour les PBDD/Fs et les PCDD/Fs. De forts niveaux de PBDD/Fs sont mesurés au site proche de potentiels brûlages de déchets verts, semaines 2 et 5, dont un dépassement de la valeur repère hebdomadaire, avec des profils de congénères similaires et comparables aux autres semaines. De forts niveaux de PCDD/Fs ont été mesurés surtout semaine 2 au site proche de potentiels brûlages divers (dépassement de la valeur repère hebdomadaire), avec un profil de congénères très atypique par rapport à toutes les autres mesures, et par rapport à la littérature;
- Sur la campagne et aux sites de mesures choisis, les centres d'incinération n'ont pas d'impact notable sur les niveaux de dioxines chlorées et bromées;

Cette étude montre que des sources diffuses non contrôlées (brûlages...) ont un impact local sur les niveaux de dioxines et furannes chlorées, mais également de dioxines bromées. Les niveaux mesurés dans ces conditions sont nettement plus élevés que dans la zone de retombée des panaches de centres d'incinération de déchets ménagers.

Des mesures régulières de PBDD/Fs seraient intéressantes pour mieux comprendre leurs sources et leur répartition spatiale et temporelle, la bibliographie étant encore très limitée en France à ce sujet.

### REFERENCES

- 1. CITEPA, "Inventaire SECTEN," (2017).
- 2. L. W. D. Weber Helmut Greim, The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **50**, 195-216 (1997).
- 3. M. Rose, A. Fernandes, paper presented at the 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, 2010.
- 4. L. S. Birnbaum, D. F. Staskal, J. J. Diliberto, Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environment International* **29**, 855-860 (2003).
- 5. IARC, in *Chemical Agents and Related Occupations*. (2012), vol. 100F, chap. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzopara-dioxin, 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran, and 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl, pp. 339-378.
- 6. M. Van den Berg *et al.*, Polybrominated Dibenzo- *p* -dioxins (PBDDs), Dibenzofurans (PBDFs) and Biphenyls (PBBs) Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences* **133**, 197-208 (2013).
- 7. WHO, "International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 205, Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans," (1998).
- 8. S. Lundstedt, "Sources and levels of PBDD/Fs in the Swedish environment," (Swedish Environmental Protection Agency, 2016).
- 9. afssa, "Dioxines, furanes et PCB de type dioxine: Evaluation de l'exposition de la population française," (2005).
- 10. EFSA, Update of the monitoring of dioxins and PCBs levels in food and feed. *EFSA Journal* **10**, (2012).
- 11. INERIS, "Note de synthèse sur l'état des connaissances sur les dioxines et furanes bromés (PBDD/Fs)." (2017).
- 12. N. Ortuño, S. Lundstedt, L. Lundin, Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress. *Chemosphere* **123**, 64-70 (2015).
- 13. M. Zhang, A. Buekens, X. Li, Dioxins from Biomass Combustion: An Overview. *Waste Biomass Valor*, (2016).
- 14. N. Hanari *et al.*, Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial mixtures. *Environmental Science and Technology* **40**, 4400-4405 (2006).
- 15. A. Nzihou, N. J. Themelis, M. Kemiha, Y. Benhamou, Dioxin emissions from municipal solid waste incinerators (MSWIs) in France. *Waste Management* **32**, 2273-2277 (2012).
- 16. M. Zhang, A. Buekens, X. Li, Open Burning as a Source of Dioxins. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2017).
- 17. B. K. Gullett *et al.*, PCDD/F, PBDD/F and PBDE Emissions from Open Burning of a Residential Waste Dump. *Environmental Science and Technology* **44**, 394-399 (2010).
- 18. R. Lohmann, K. C. Jones, Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *The Science of the Total Environment* **219**, 53-81 (1998).
- 19. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, "Inventaire des émissions atmosphériques et synthèse des mesures dans l'air ambiant et dans les retombées 2015 et 2016," *Programme de surveillance des Dioxines, Furanes & Métaux lourds* (Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, 2017).
- 20. D. Cleverly *et al.*, A General Indication of the Contemporary Background Levels of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in the Ambient Air over Rural and Remote Areas of the United States. *Environmental Science and Technology* **41**, 1537-1544 (2007).
- 21. P.-S. Cheng, M.-S. Hsu, E. Ma, U. Chou, Y.-C. Ling, Levels of PCDD/FS in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere* **52**, 1389-1396 (2003).
- 22. J.-E. Oh, S.-D. Choi, S.-J. Lee, Y.-S. Chang Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels. *Chemosphere* **64**, 579-587 (2004).
- 23. L. YingMing, J. GuiBin, W. YaWei, W. Pu, Z. QingHua Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China. *Chinese Science Bulletin* **53**, 521-528 (2008).
- 24. T. H. Ngo, T. T. Hien, N. T. Thuan, N. H. Minh, K. H. Chi, Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam. *Chemosphere* **182**, 647-655 (2017).
- 25. L.-C. Wang, Tsai Cheng, Hsien, G.-P. Chang-Chien, C.-H. Hung, Characterization of PolybrominatedDibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Different Atmospheric Environments. *Environmental Science and Technology* **42**, 75-80 (2008).
- 26. T. Zhang *et al.*, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China: current levels, composition profiles, and potential cancer risks. *Environmental Monitoring* 14, 3156-3163 (2012).

- 27. H. Li *et al.*, Levels and Congener Profiles of Particle-bound Polybrominated Dibenzo-p-dioxins/furans (PBDD/Fs) in Ambient Air around Guangzhou, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **87**, 184-189 (2011).
- 28. K. Hayakawa, H. Takatsuki, I. Watanabe, S.-i. Sakai, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57, 343-356 (2004).
- 29. H. Li *et al.*, The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China. *Chemosphere* **70**, 576-583 (2008).
- 30. M.-S. Wang *et al.*, Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator. *Chemosphere* **80**, 1220-1226 (2010).
- 31. Y.-C. Kuo *et al.*, Ambient air concentrations of PCDD/Fs, coplanar PCBs, PBDD/Fs, and PBDEs and their impacts on vegetation and soil. *International Journal of Environmental Science and Technology* **12**, 2997-3008 (2015).
- 32. H. Li, L. Yu, G. Sheng, J. Fu, P. A. Peng, Severe PCDD/F and PBDD/F Pollution in Air around an Electronic Waste Dismantling Area in China. *Environmental Science and Technology* **41**, 5641-5646 (2007).
- 33. Anses, "Effets sanitaires liés à la pollution générée par les feux de végétation à l'air libre, État des connaissances relatif aux incendies de végétation, aux brûlages agricoles, et aux brûlages des déchets verts de jardin," *Rapport d'expertise collective* (2012).
- 34. INERIS, "Guide Surveillance dans l'air autour des installations classées, retombées des émissions atmosphériques," *Impact des activités humaines sur les milieux et la santé* (2016).
- Wyrzykowska, B., G. B.-K., T. D., T. A., Levels of brominated diphenylether, dibenzo-p-dioxin, and dibenzofuran in flue gases of a municipal waste combustor. *Organohalogen Compounds* **70**, 62-65 (2008).
- 36. P. Luthardt, J. Schulte, C. Perrin, L. Vasse, Note sur les caractéristiques des profils de dioxines et furannes émis dans les gaz de combustion d'usines d'incinération d'ordures ménagères. Déchets - Sciences et techniques 19, 37-39 (2000).
- 37. L. H. Raun, O. Correa, H. Rifai, M. Suarez, L. Koenig, Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas. *Chemosphere* **60**, 973-989 (2005).
- 38. M. Mari, M. Nadal, M. Schuhmacher, J. L. Domingo, Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* **73**, 990-998 (2008).
- 39. H.-H. Mi *et al.*, Long-term monitoring and modeling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from municipal solid waste incinerators and surrounding area in northern Taiwan. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 10751-10764 (2014).
- 40. J. Wai Ting Tung, J. Zhen Yu, A. Kai Hon Lau, P. K. K. Louis, Abundance and sources of ambient dioxins in Hong Kong: A review of dioxin measurements from 1997 to 2001. *Chemosphere* **59**, 1387-1398 (2005).
- 41. S.-I. Shih *et al.*, Significance of biomass open burning on the levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in the ambient air. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 276-284 (2008).
- 42. J. V. de Assunçao, C. R. Pesquero, R. E. Bruns, L. R. F. Carvalho, Dioxins and furans in the atmosphere of Sao Paulo City, Brazil. *Chemosphere* **58**, 1391-1398 (2005).
- 43. M. Coutinho, M. Pereira, C. Borrego, Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere* **67**, 1715-1721 (2007).
- 44. L.-C. Wang, H.-C. Hsi, Y.-F. Wang, S.-L. Lin, G.-P. Chang-Chien, Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environmental Pollution* **158**, 1595-1602 (2010).
- 45. L.-C. Wang, Tsai Cheng, Hsien, G.-P. Chang-Chien, C.-H. Hung, Characterization of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Different Atmospheric Environments. *Environmental Science and Technology* **42**, 75-80 (2008).
- 46. L.-C. Wang, G.-P. Chang-Chien, Characterizing the Emissions of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Municipal and Industrial Waste Incinerators. *Environmental Science and Technology* 41, 1159-1165 (2007).
- 47. D. Cleverly, J. Schaum, G. Schweer, J. Becker, D. Winters, The Congener Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the United States. *Organohalogen Compounds* 32, 430-435 (1997).

# **ANNEXES**

### Annexe 1 : Sites de mesure

### Site n°1 : référence Paris 18ème

Adresse	7 Rue Ferdinand Flocon, 75018 Paris
Coordonnées	Lat 48°53'30.16"N, long 2°20'45.34"E
Distance à la source	/
Exposition du point de mesure	/





### Site n°2 : centre d'incinération d'Ivry-sur-Seine

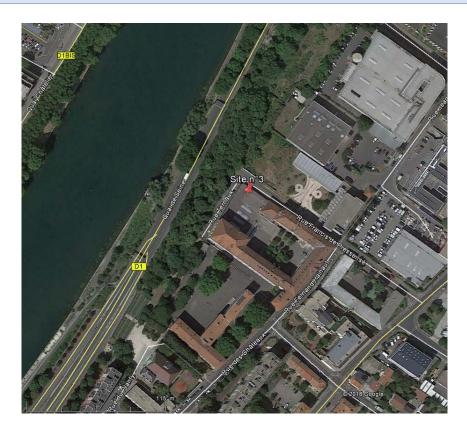
Adresse	8 Place Henri d'Astier de la Vigerie, 94220 Charenton-le-Pont
Coordonnées	Lat 48°49'32.65"N, long 2°23'41.45"E
Distance à la source	600 m
Exposition du point de mesure	200-260° (230°)





### Site n°3 : centre d'incinération de Saint-Ouen

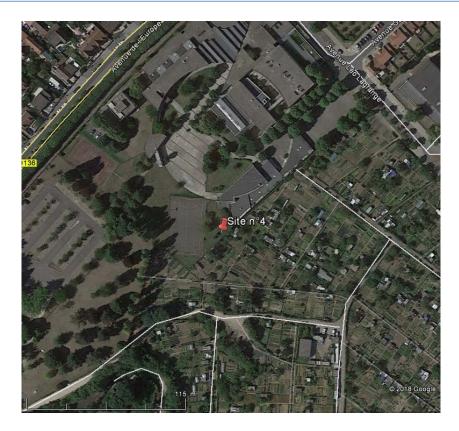
Adresse	3 Rue Fernand Hainaut, 93400 Saint-Ouen
Coordonnées	Lat 48°55'12.83"N, long 2°19'57.07"E
Distance à la source	1 km
Exposition du point de mesure	200-260° (230°)





### Site n°4 : brûlages non maîtrisés de Villeneuve-Saint-Georges

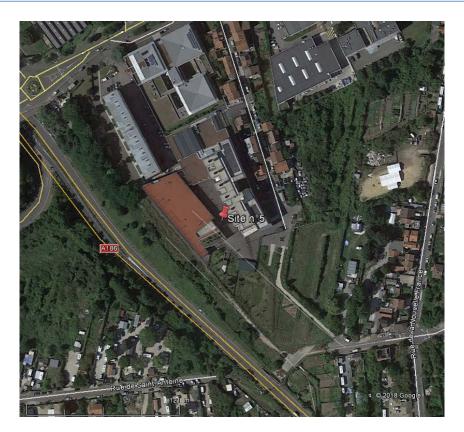
Adresse	36 Avenue de l'Europe, 94190 Villeneuve-Saint-Georges
Coordonnées	Lat 48°43'45.84"N, long 2°27'30.27"E
Distance à la source	5 à 640 m
Exposition du point de mesure	30 à 250° (60 à 220°)





### Site n°5 : brûlages non maîtrisés de Montreuil

Adresse	28 Rue des Jardins Dufour, 93100 Montreuil
Coordonnées	Lat 48°51'59.56"N, long 2°27'34.85"E
Distance à la source	70 à 300 m
Exposition du point de mesure	20 à 310° (50 à 280°)





# Annexe 2 : Résultats bruts de la campagne

		Semain	e 1, 3/10 au 1	10/10/17		Semaine 2, 10/10 au 17/10/17						Semaine	3, 17/10 au 2	24/10/17		Semaine 4, 24/10 au 31/10/17				
pg/m3	Site n°1, PA18	Site n°2, Ivry	Site n°3, Saint-Ouen	Siten°4, Villeneuve	Site n°5, Montreuil	Site n°1, PA18	Site n°2, Ivry	Site n°3, Saint-Ouen	Siten°4, Villeneuve	Site n°5, Montreuil	Site n°1, PA18	Site n°2, Ivry	Site n°3, Saint-Ouen	Siten°4, Villeneuve	Site n°5, Montreuil	Site n°1, PA18	Site n°2, Ivry	Site n°3, Saint-Ouen	Siten°4, Villeneuve	Site n°5, Montreuil
2,3,7,8 TCDD	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.002
1,2,3,7,8 PeCDD	0.002	0.002	0.004	0.008	0.003	0.003	0.004	0.003	0.009	0.090	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.011	0.008	0.009
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.002	0.002	0.003	0.008	0.004	0.003	0.005	0.002	0.005	0.228	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.007	0.007	0.010
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.007	0.008	0.011	0.033	0.015	0.012	0.018	0.013	0.035	0.358	0.020	0.011	0.008	0.013	0.010	0.010	0.012	0.025	0.026	0.038
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.004	0.005	0.007	0.024	0.010	0.007	0.012	0.008			0.010	0.006	0.004	0.010	0.006	0.008	0.010	0.016	0.019	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.080	0.097	0.111	0.343	0.176	0.109	0.165	0.128	0.256	2.218	0.457	0.070	0.066	0.186	0.092	0.104	0.101	0.152	0.233	0.377
OCDD	0.182	0.488	0.265	0.619	0.411	0.198	0.325	0.260	0.366	1.271	2.778	0.144	0.147	0.478	0.203	0.257	0.189	0.326	0.411	0.660
PCDDs	0.277	0.602	0.400	1.038	0.620	0.334	0.528	0.415	0.692	4.494	3.271	0.235	0.229	0.694	0.318	0.385	0.318	0.540	0.706	1.125
2,3,7,8 TCDF	0.005	0.006	0.006	0.010	0.008	0.008	0.007	0.016	0.012	0.009	0.006	0.004	0.007	0.006	0.005	0.007	0.009	0.070	0.018	0.024
1,2,3,7,8 PeCDF	0.002	0.003	0.003	0.006	0.004	0.004	0.006	0.008	0.001	0.010	0.008	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.005	0.038	0.008	0.018
2,3,4,7,8 PeCDF	0.005	0.007	0.007	0.012	0.010	0.009	0.009	0.015	0.012	0.032	0.008	0.005	0.010	0.005	0.006	0.010	0.010	0.081	0.019	0.038
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.004	0.006	0.007	0.011	0.009	0.006	0.008	0.010	0.009	0.026	0.006	0.004	0.011	0.005	0.005	0.007	0.006	0.031	0.013	0.032
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.004	0.006	0.006	0.009	0.009	0.006	0.008	0.010	0.007	0.031	0.005	0.005	0.009	0.005	0.005	0.007	0.006	0.027	0.011	0.030
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.007	0.008	0.010	0.013	0.013	0.010	0.013	0.014	0.010	0.070	0.007	0.006	0.016	0.006	0.008	0.013	0.009	0.034	0.017	0.045
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002	0.005	0.021	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.010	0.005	0.012
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.021	0.024	0.034	0.039	0.034	0.027	0.036	0.037	0.028	0.104	0.067	0.017	0.040	0.022	0.023	0.026	0.019	0.048	0.036	0.088
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.004	0.004	0.005	0.006	0.005	0.003	0.005	0.002	0.003	0.029	0.007	0.003	0.006	0.004	0.003	0.004	0.003	0.007	0.004	0.011
OCDF	0.020	0.027	0.029	0.027	0.025	0.017	0.024	0.027	0.016	0.065	0.228	0.014	0.027	0.019	0.017	0.021	0.015	0.030	0.023	0.045
PCDFs	0.074	0.094	0.110	0.137	0.120	0.094	0.119	0.141	0.104	0.397	0.344	0.064	0.131	0.077	0.079	0.101	0.083	0.376	0.155	0.343
PCDD/Fs	0.351	0.696	0.510	1.175	0.740	0.428	0.648	0.556	0.795	4.892	3.615	0.299	0.361	0.771	0.397	0.486	0.401	0.915	0.861	1.468
Total TCDD (pg/éch)	76	106	103	223	157	206	140	312	227	541	49	97	173	162	277	314	164	1575	831	419
Total PeCDD (pg/éch)	115	140	95	300	143	198	142	292	299	2257	40	99	143	136	191	294	164	1137	697	603
Total HxCDD (pg/éch)	222	240	260	742	415	348	385	472	691	7996	250	214	194	241	226	369	289	776	852	1223
Total HpCDD (pg/éch)	398	412	410	1461	695	493	690	574	1095	8212	1761	352	316	764	409	481	436	657	959	1679
Total PCDD (pg/éch)	1280	2055	1416	4275	2421	1729	2154	2290	3200	22128	9143	1116	1185	2467	1604	2119	1517	4948	4345	5536
Total TCDF (pg/éch)	301	326	301	600	607	660	639	891	684	731	183	344	568	437	512	469	494	4882	1128	1471
Total PeCDF (pg/éch)	156	214	173	295	329	304	336	388	208	743	190	164	319	170	201	282	246	2337	489	1034
Total HxCDF (pg/éch)	134	162	149	266	249	233	294	278	194	1109	141	134	278	126	166	238	175	795	363	866
Total HpCDF (pg/éch)	105	104	133	181	134	128	167	156	129	656	426	82	163	98	101	111	92		155	
Total PCDF (pg/éch)	746	871	816		1381	1365	1494	1780	1254	3398	1518			877	1021	1154	1044	8333	2192	
2,3,7,8 TBDD	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001				0.001	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
1,2,3,7,8 PeBDD	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
1,2,3,4/6,7,8 HxBDD	0.002	0.003	0.003		0.002	0.002	0.002			0.002	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
1,2,3,7,8,9 HxBDD	0.002	0.003	0.003		0.002	0.002	0.002			0.002	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
1,2,3,4,6,7,8 HpBDD	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003		0.003	0.003	0.003		0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	
OBDD	0.004	0.004	0.005		0.253	0.004	0.258			0.004	0.004	0.004		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	
PBDDs	0.013	0.014	0.016		0.263	0.014	0.268			0.014	0.013	0.014		0.014	0.014	0.013	0.014	0.014	0.014	
2,3,7,8 TBDF	0.007	0.004	0.004		0.003	0.006	0.008			0.004	0.009	0.015		0.057	0.009	0.005	0.007	0.004	0.009	
1,2,3,7,8 PeBDF	0.002	0.004	0.004		0.008	0.002	0.002			0.002	0.005	0.005		0.002	0.003	0.003	0.007	0.002	0.003	
2,3,4,7,8 PeBDF	0.002	0.002	0.002		0.008	0.002	0.002			0.002	0.008	0.003		0.002	0.014	0.002	0.002	0.010	0.002	
1,2,3,4,7,8 HxBDF	0.017	0.002	0.002		0.025	0.002	0.118			0.019	0.026			0.002	0.014	0.014	0.020	0.045	0.002	
1,2,3,4,6,7,8 HpBDF	0.017	0.024	0.021		0.025	0.018	0.599			0.013	0.020	0.031		0.073	0.108		0.037	0.183	0.208	
OBDF	0.004	0.369	0.586		0.250	0.030	2.431				0.127			0.132	0.108		0.003		0.208	
PBDFs	0.106	0.363	0.685		0.369	0.010	3.160				0.010	0.010		0.304	0.010	0.108	0.010	0.550	0.010	
PBDD/Fs	0.106	0.487	0.701		0.632	0.134					0.191	0.370		0.304	0.179	0.108	0.105		0.282	
r ddd/rs	0.120	0.482	0.701	0.288	0.632	0.148	3.428	0.196	22.349	0.492	0.205	0.384	0.148	0.317	0.193	0.121	0.119	0.564	0.296	0.

		Semain	e 5, 31/10 au	7/11/17		Semaine 6, 7/11 au 14/11/17						Semaine	e 7, 14/11 au 2	21/11/17		Semaine 8, 21/11 au 28/11/17				
pg/m3	Site n°1,	Site n°2,	Site n°3,	Siten°4,	Site n°5,	Site n°1,	Site n°2,	Site n°3,	Siten°4,	Site n°5,	Site n°1,	Site n°2,	Site n°3,	Siten°4,	Site n°5,	Site n°1,	Site n°2,	Site n°3,	Siten°4,	Site n°5,
10,	PA18	lvry	Saint-Ouen	Villeneuve	Montreuil	PA18	lvry	Saint-Ouen	Villeneuve	Montreuil	PA18	lvry	Saint-Ouen	Villeneuve	Montreuil	PA18	lvry	Saint-Ouen	Villeneuve	Montreuil
2,3,7,8 TCDD	0.002	0.001	0.001	0.004	0.004	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002
1,2,3,7,8 PeCDD	0.009	0.008	0.009	0.019	0.017	0.013	0.007	0.009	0.012	0.018	0.009	0.008	0.013	0.014	0.023	0.005	0.007	0.003	0.006	0.001
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.008	0.009	0.009	0.019	0.015	0.008	0.011	0.011	0.010	0.021	0.006	0.011	0.014	0.017	0.016	0.008	0.014	0.003	0.007	0.004
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.041	0.038	0.044	0.066	0.068	0.033	0.027	0.052	0.042	0.082	0.046	0.036	0.044	0.043	0.065	0.024	0.050	0.007	0.021	0.010
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.031	0.031	0.030	0.052	0.055	0.023	0.023	0.042	0.034	0.066	0.021	0.018		0.036	0.062	0.019	0.029			
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.337	0.392	0.351	0.667	0.731	0.333	0.244	0.550	0.587	1.018	0.307	0.362	0.422	0.389	0.662	0.214	0.300	0.074	0.177	0.098
OCDD	0.678	0.713	0.630	1.546	1.392	0.560	0.379		1.023	1.525	0.600	0.713	0.743	0.668	1.262	0.381	0.506	0.162	0.303	0.202
PCDDs	1.106	1.192		2.373	2.282	0.970	0.693		1.709		0.990	1.151		1.170	2.094	0.653	0.908			
2,3,7,8 TCDF	0.054	0.022		0.035	0.027	0.021	0.028		0.040		0.019	0.029		0.029	0.054	0.014	0.007	0.010		
1,2,3,7,8 PeCDF	0.025	0.011		0.030	0.013	0.013	0.014		0.018		0.014	0.012		0.018	0.011	0.011	0.013			
2,3,4,7,8 PeCDF	0.050	0.025		0.058	0.025	0.033	0.039		0.048		0.031	0.033		0.042	0.050	0.032	0.029			
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.026	0.015		0.050	0.017	0.019	0.023		0.031	0.030	0.030	0.022		0.030	0.040		0.040			
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.022	0.015		0.044	0.016	0.019	0.023		0.020		0.027	0.019		0.027	0.032	0.025	0.041			
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.039	0.018		0.058	0.024	0.035	0.033		0.033		0.047	0.027	-	0.045	0.044	0.032	0.054	0.012		
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.011	0.006		0.014	0.007	0.007	0.006		0.008		0.012	0.003		0.008	0.011	0.008	0.013			
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.072	0.041	0.057	0.135	0.053	0.070	0.058		0.087	0.117	0.129	0.067		0.079	0.114		0.159			
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.010	0.007	0.007	0.018	0.008	0.007	0.008		0.012			0.008		0.009	0.013		0.014			
OCDF	0.039	0.032		0.075	0.049	0.037	0.063	0.044	0.036		0.081	0.035		0.036	0.067	0.025	0.048			
PCDFs	0.349	0.192		0.518	0.240	0.261	0.294	0.224	0.334		0.404	0.255		0.322	0.437	0.248	0.417			
PCDD/Fs	1.455	1.383		2.890	2.522	1.231	0.986		2.043		1.394	1.405		1.492	2.531	0.902	1.325		0.715	
Total TCDD (pg/éch)	444	241		627	385	632	173		379			335		765	425		122			
Total PeCDD (pg/éch)	586	306		685	523	582	341	190	404			390		625	290		736			
Total HxCDD (pg/éch)	999	829		1465	1541	912	890				1177	893		1253	1714		2425			
Total HpCDD (pg/éch)	1602	1630	_	2870	3003	1452	1094	2199	2437		1971	1508		1579	2676		1593			
Total PCDD (pg/éch)	5327	4753		9404	8840	4979	3441		6820		6021	4822		5814	7725		6139			
Total TCDF (pg/éch)	1163	953		2648	1309	1882	1035				1517	1015		1326	1858		396			
Total PeCDF (pg/éch)	925	522		1732	681	1026	820				1024	699		962	534		771			
Total HxCDF (pg/éch)	729	383		1169	466	634	609				893	509		758	869		1142			
Total HpCDF (pg/éch)	327	199	_	524	246	285	232				485	242		280	533		546			
Total PCDF (pg/éch) 2,3,7,8 TBDD	3242 0.001	2135 0.001		6256 0.002	2820	3920	2852		3575		4121 0.001	2549 0.001		3411	3955 0.001	-	2976 0.001			
1,2,3,7,8 PeBDD	0.001				0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001			0.001		0.003	0.001			
1,2,3,4/6,7,8 HxBDD	0.001	0.002		0.002 0.002	0.002	0.001	0.001 0.002		0.001 0.002	0.001 0.004	0.001	0.001		0.001 0.003	0.001	0.001	0.001			
1,2,3,7,8,9 HxBDD	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002	0.002		0.002		0.002	0.003		0.003	0.002	0.009	0.002			
1,2,3,4,6,7,8 HpBDD	0.002	0.002		0.002	0.002	0.002	0.002		0.002		0.002	0.003		0.003	0.002	0.005	0.002		0.002	
OBDD	0.003	0.003	0.008	0.009	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003		0.003	0.003		0.003	0.003	0.014	0.003		0.003	0.003
PBDDs	0.004	0.004		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004		0.004	0.004		0.004	0.004	0.212	0.004		0.004	
2,3,7,8 TBDF	0.014	0.013		0.022	0.010	0.014	0.014	0.014	0.014		0.014	0.014		0.014	0.014		0.014		0.014	
1,2,3,7,8 PeBDF	0.003	0.003		0.027	0.014	0.007	0.004		0.000		0.003	0.001		0.017	0.013	0.008	0.003			
2,3,4,7,8 PeBDF	0.002	0.002		0.030	0.059	0.002	0.002	0.002	0.002		0.002	0.002		0.002	0.002	0.007	0.002	0.002		0.002
1,2,3,4,7,8 HxBDF	0.042	0.043	0.024	0.101	0.039	0.060	0.027	0.018	0.033		0.012	0.013		0.010	0.003	0.023	0.007			
1,2,3,4,6,7,8 HpBDF	0.343	0.083		0.203	0.114	0.269	0.269		0.073	0.091	0.024	0.038		0.030	0.032	0.120	0.130			
OBDF	0.016	0.016		1.897	0.016	0.182	0.225	0.208	0.448		0.224	0.244		0.128	0.130	0.016	0.437	0.016		
PBDFs	0.505	0.010	1.558	3.146	0.686	0.182	0.580		0.903		0.425	0.612		0.128	0.017		0.437			0.010
PBDD/Fs	0.518	0.454	1.578	3.168	0.703	0.546	0.593	0.454	0.903		0.423	0.626		0.495	0.240	0.451	0.530			
F DDD/FS	0.518	0.454	1.5/8	3.168	0.703	0.546	0.593	0.454	0.917	0.663	0.439	0.626	0.514	0.495	0.240	0.451	0.610	0.110	0.175	0.05