

# Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets

*Analyse et prospective*



**SUBSTANCES EMERGENTES, POLLUANTS EMERGENTS  
DANS LES DECHETS : ANALYSE ET PROSPECTIVE**

**RAPPORT FINAL**

juin 2012

M.-A. MARCOUX, M. MATIAS, F.OLIVIER - Ecogeos

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets : analyse et prospective, 2012, 182 p, n°10-0143/1A
  
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2012

## **RESUME**

La présence dans les produits en fin de vie, et donc dans les déchets, de substances émergentes peut présenter des risques pour la santé, l'environnement ou pour les procédés de traitement eux-mêmes. Il peut s'agir de substances émergentes dans l'environnement, de substances déjà identifiées comme à risque et interdites à l'utilisation en France, mais qui peuvent être présentes dans les déchets de produits anciens ou dans les déchets de produits d'importation, ou de substances déjà connues mais dont l'utilisation récente dans de nouveaux produits peut générer des problèmes s'agissant de leur traitement futur sous forme de déchets. Une synthèse bibliographique et des entretiens auprès d'experts à partir d'une liste pré-établie de substances (nanoparticules, micropolluants, OGM, pesticides, résidus médicamenteux) ont permis d'évaluer les informations et les connaissances disponibles quant à la présence de ces catégories de nouveaux polluants dans les déchets. De manière générale, peu d'études scientifiques ont été réalisées pour évaluer la présence de ces substances dans les déchets. L'ensemble des filières de traitement classiques est concerné par ces nouveaux polluants, même si les filières produisant des résidus liquides (lixiviats d'ISDND, boues de STEP) sont plus particulièrement sensibles à la présence des micropolluants. La question spécifique des rejets diffus semble particulièrement problématique, du fait de leur quasi continuité (pseudo-persistance) et de la grande variété de polluants présents. Des difficultés analytiques ont été recensées quant à l'évaluation de la présence de polluants émergents dans les déchets et/ou leurs résidus de traitement. La quantification des flux de déchets concernés ou des substances polluantes résiduelles dans les déchets est également complexe puisqu'elle nécessite de connaître les concentrations dans les diverses applications ainsi que les voies de dégradation de ces substances lors de l'utilisation du produit les contenant ou du traitement des déchets. Une analyse prospective visant de nouvelles substances peu ou pas documentées, mais susceptibles de se retrouver dans les déchets a également été réalisée, à travers des entretiens auprès de différents acteurs et experts ciblés. Par ailleurs, un croisement de listes de polluants émergents établies par différents groupes d'experts et pour différentes matrices a été réalisé et une liste de polluants émergents potentiels par type de déchet a été établie.

## **MOTS CLES**

Déchets, substance émergente, nanodéchets, micropolluants, analyse prospective.

-----

## **SUMMARY**

The presence in consumer products, and therefore in waste, of emerging substances whose behaviour and effects are not well understood, may present health and environmental risks as well as a risk for the treatment processes themselves. It may include emerging substances in the environment, substances already identified as risky and whose use in items is prohibited in France (but which may be present in old products waste or import products waste) or substances already known but whose recent use in new products can cause problems for their future treatment as waste. A literature review and interviews with experts based on a pre-established list of substances (nanoparticles, micropollutants, GMOs, pesticides, drug residues) were used to assess the information and knowledge available about the presence of these categories of new pollutants in waste. Few scientific studies have been conducted so far to assess their presence in waste. All conventional treatment processes are affected by these new pollutants, although the pathways that produce liquid residues (landfill leachate, sewage sludge) are particularly sensitive to the presence of micropollutants. The specific issue of diffuse releases seems particularly problematic, because of their near continuity (pseudo-persistence) and the wide variety of pollutants. Analytical issues were identified in the evaluation of the presence of emerging pollutants in waste and of their treatment residues. The quantification of waste streams involved or of residual pollutants in waste is also complex since it requires knowing the initial concentrations in the various applications, the degradation pathways of these substances when using the product or treating it as waste. A prospective analysis for new substances with few or no studies, but likely to be found in waste, was also conducted through interviews with various chosen key experts. Moreover, a lists' crossing of emerging pollutants established by various expert groups and for different matrices was carried out and a list of potential emerging pollutants by waste type was established.

## **KEY WORDS**

Waste, emerging contaminant, nanowaste, micropollutant, prospect.

## **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>14</b>
<b>PHASE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>22</b>
I. Objectifs et contexte de l'étude .....	15
II. Définition de substance émergente.....	16
I.1. Définition de substance/polluant émergent(e) dans un contexte environnemental .....	16
I.2. Application de la terminologie aux déchets .....	19
III. Contexte médiatique et sociétal .....	20
II. Méthodologie de la synthèse.....	23
III. Les nanomatériaux .....	25
III.1. Généralités sur les nanomatériaux.....	25
III.2. Contexte d'apparition de la problématique.....	29
III.3. Risques sanitaires des nanotechnologies.....	30
II.4 Sources de nanodéchets.....	34
II.5 Modes de transfert.....	35
II.6 Modes de traitement et valorisation .....	36
II.7 Méthodes analytiques pour la quantification des NP .....	43
II.8 Quantification des flux de nanodéchets .....	46
II.9 Principaux enseignements sur les nanodéchets.....	49
IV. Les OGM .....	51
IV.1. Généralités sur les OGM.....	51
IV.2. Contexte d'apparition de la problématique.....	53
IV.3. Sources d'OGM .....	53
IV.4. Modes de transfert et de traitement .....	53
IV.5. Méthodes analytiques pour la quantification .....	55
IV.6. Quantification des flux de résidus d'OGM.....	55
IV.7. Principaux enseignements sur les résidus d'OGM dans les déchets .....	55
V. Les micropolluants émergents.....	56
V.1. Généralités sur les micropolluants émergents .....	56
V.2. Contexte d'apparition de la problématique.....	58
V.3. Modes de transfert.....	58
V.4. Comportement dans les filières de traitement et valorisation classiques .....	58
V.5. Méthodes analytiques pour la quantification des micropolluants émergents.....	67
V.6. Quantification des flux de micropolluants.....	71
IV.7 Principaux enseignements sur les micropolluants émergents.....	76
VI. Les résidus de pesticides .....	77
V.1 Généralités sur les pesticides .....	77
V.2 Contexte d'apparition de la problématique .....	78
V.3 Sources de résidus de pesticides .....	78

V.4 Modes de transfert .....	80
V.5 Modes de traitement et valorisation .....	82
V.5.1 Traitement de pesticides en quantités concentrées (contenus dans les PPNU).....	82
V.5.1.1 Prétraitement chimique avant stockage en ISD.....	83
V.5.1.2 Incinération à haute température .....	83
V.5.2 Traitement des pesticides en quantités diluées .....	84
V.5.2.1 Valorisation matière .....	84
V.5.2.2 Stockage en ISDND .....	84
V.5.2.3 Incinération.....	85
V.5.2.4 Compostage, méthanisation .....	86
V.5.2.5 Traitement des sols pollués .....	86
V.5.2.6 Traitement des effluents liquides .....	86
V.6 Risques pour les travailleurs du déchet .....	87
V.7 Méthodes analytiques pour la quantification.....	88
V.8 Quantification des flux de résidus de pesticides .....	88
V.9 Principaux enseignements sur les résidus de pesticides dans les déchets .....	89
<b>VII. Les résidus médicamenteux.....</b>	<b>90</b>
VI.1 Généralités sur les résidus médicamenteux.....	90
VI.2 Contexte d'apparition de la problématique .....	93
VI.3 Risques pour les travailleurs du déchet .....	93
VI.4 Sources de résidus médicamenteux.....	93
VI.5 Modes de transfert .....	95
<b>VIII. Conclusions sur la synthèse.....</b>	<b>105</b>
<b>IX. Bibliographie .....</b>	<b>106</b>
<b>PHASE B : SYNTHÈSE PROSPECTIVE.....</b>	<b>120</b>
<b>I. Méthodologie de la phase prospective.....</b>	<b>121</b>
<b>II. Enquête .....</b>	<b>123</b>
II.1 Analyse de la participation .....	123
II.2 Analyse critique de la méthode employée (limites de la méthode).....	124
II.3 Synthèse des réponses aux questionnaires obtenues.....	124
II.3.1 Phase 1 : Nouvelles substances déjà documentées.....	125
II.3.1.1 Evolution des flux attendue .....	125
II.3.1.2 Nature du risque ressenti .....	126
II.3.1.3 Probabilité de présence dans les filières de traitement des déchets .....	126
II.3.1.4 Degré de gravité (effets potentiels) .....	127
II.3.1.5 Niveau de complexité pressenti du traitement de déchets.....	128
II.3.1.6 Quantité d'information disponible .....	128
II.3.1.7 Substitution par d'autres substances .....	129

II.3.2 Phase 2 : Nouvelles substances émergentes .....	129
II.3.2.1 Liste de substances citées .....	129
II.3.2.2 Informations sur les substances .....	130
I.3.2.3 Types de déchets concernés .....	131
II.3.2.4 Traitements des déchets associés .....	132
<b>III. Projets de R&amp;D en cours .....</b>	<b>134</b>
III.1 Projets relatifs aux nanomatériaux dans les déchets .....	135
III.2 Projets relatifs aux micropolluants dans les déchets .....	136
<b>IV. Croisement de listes de polluants.....</b>	<b>138</b>
IV.1 Listes considérées .....	138
IV.1.1 Liste REACH .....	138
IV.1.2 Liste PIC.....	140
IV.1.3 Liste du réseau NORMAN .....	140
IV.1.4 Liste POP .....	140
IV.1.5 Liste SIN 2.0.....	141
IV.1.6 Liste du projet SCOREPP.....	141
IV.1.7 Liste de la Directive Cadre sur l'Eau.....	141
IV.1.8 Liste RSDE 2.....	142
IV.1.9 Liste du plan micropolluants 2010-2013 .....	142
IV.1.10 Liste VLEP .....	142
IV.2 Résultat du croisement des listes .....	143
IV.3 Le cas des USA .....	148
IV.4 Prise en compte de ces substances pour le traitement des déchets .....	149
<b>VI. Couplage substances / déchets .....</b>	<b>150</b>
VI.1. Liste de substances citées dans la présence étude .....	150
VI. 2. Liste de substances citées dans le doc ECHA/REACH : substances de la liste candidate présents dans des articles de consommation .....	152
<b>VII. Conclusions sur la phase prospective.....</b>	<b>156</b>
<b>VIII. Bibliographie .....</b>	<b>158</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>159</b>
<b>Annexe 1 :.....</b>	<b>163</b>
<b>Annexe 2 : Complément d'information sur les PFOS : Quantification dans les déchets .....</b>	<b>165</b>
I. Présentation des composés perfluorés .....	165
II. Contexte d'apparition de la problématique environnementale et sanitaire .....	167
III. Sources des substances polluantes .....	168
IV. Modes de traitement et valorisation .....	170
<b>Annexe 3 : Questionnaires envoyés.....</b>	<b>177</b>

## **INDEX DES FIGURES**

Figure 1 : Evolution de l'efficacité de filtration par matériaux fibreux en fonction de la taille des particules (d'après NanoSafe, 2008b).....	32
Figure 2 : Evolution de l'efficacité de filtration par (a) filtres respiratoires électrostatiques et (b) filtres HEPA, en fonction de la taille des particules (d'après NanoSafe, 2008b).....	33
Figure 3 : Flux de particules de 40 et 80 nm passant à travers différents types de textiles (d'après NanoSafe, 2008b).....	33
Figure 4 : Efficacité de filtration des particules ultra-fines lors de l'incinération de déchets (d'après Burtscher <i>et al.</i> , 2002).....	39
Figure 5 : Représentation hypothétique des mécanismes opérant dans une STEP (d'après Brar <i>et al.</i> , 2010).....	41
Figure 6 : Synoptique du nano Argent issus des textiles et des plastiques (en tonnes/an) : estimation pour l'UE 25 en 2010 (d'après Blaser <i>et al.</i> , 2008).....	47
Figure 7 : Quantités de nanodéchets générés au Danemark en 2011 (gauche) et tonnages de nanomatériaux dans ces nanodéchets (droite) (d'après Boldrin <i>et al.</i> , 2011).....	48
Figure 8 : Produits de transformation probables, pour le BPA, d'après le UM-PPS.....	67
Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'un MS conventionnel et en tandem (Laprévotte, mai 2011).....	69
Figure 10 : Répartition de l'utilisation de plastiques produits en 2009 (Plastics Europe <i>et al.</i> , 2010).....	72
Figure 11 : Synoptique de la production d'emballages plastiques en France (t/an) (Adapté de l'ADEME, 2009 ; informations sur les tonnages issues de la base de données ADEME, 2007).....	73
Figure 12. Synoptique de la valorisation et élimination d'emballages en PVC et quantités maximales de phtalates attendues en France (t/an).....	75
Figure 13 : Sources des Résidus de Pesticides (RP).....	79
Figure 14 : Motivation d'apport des PPNU (ADIVALOR, 2007).....	79
Figure 15 : Filières de traitement des déchets de pesticides (Chambre d'agriculture Rhône-Alpes, mars 2011).....	82
Figure 16 : Centres de traitement des PPNU (ADIVALOR, 2008).....	83
Figure 17 : Temps de demi-vie de pesticides et de leurs produits de transformation dans le sol (d'après Boxall <i>et al.</i> , 2004).....	85
Figure 18 : Risque lors des manipulations de déchets associés à chaque type de procédé de traitement des effluents phytosanitaires (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).....	88
Figure 19 : Synoptique de production de RM : sources, filières de collecte et de traitement.....	94
Figure 20 : Principe de fonctionnement de la filière de collecte des MNU (ADEME, 2009).....	96
Figure 21 : Localisation des UIOM recevant des MNU (ADEME, 2009).....	98
Figure 22 : Composition du contenu des cartons de collecte de MNU (ADEME, 2009).....	102
Figure 23 : Estimation des synoptique de devenir du métoprolol et de l'ibuprofène (en %), d'après Bound et Voulvoulis (2005).....	103
Figure 24 : Risques liés à la présence de composés chimiques dans un processus de recyclage (Bilitewski <i>et al.</i> , 2011).....	137



## **INDEX DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Liste des substances émergentes du projet NORMAN (mise à jour novembre 2010). ....	17
Tableau 2 : Liste des substances retenues dans le cadre de cette étude. ....	23
Tableau 3 : Classification des nanomatériaux selon leur dimension et leur forme. ....	25
Tableau 4 : Classification des nanomatériaux selon leur composition chimique. ....	25
Tableau 5 : Nanoparticules courantes, leurs propriétés et usages. ....	27
Tableau 6 : Nanoparticules courantes, leurs propriétés et usages. ....	28
Tableau 7 : Différents types de nanodéchets et leurs sources. ....	34
Tableau 8 : Méthodes de classification pour les nanodéchets (d'après Boldrin et al., 2011). ....	35
Tableau 9 : Potentiel d'exposition de différents types de NM lors de la fin de vie des produits (d'après Ross et Aitken, 2010a et b et Ross et Aitken, 2011). ....	37
Tableau 10 : Technologies de mesure des nanoparticules (NP) dans l'air. ....	44
Tableau 11 : Technologies de mesure des nanoparticules (NP) dans les sols et matrices solides (d'après Nowack et Bucheli, 2007). ....	45
Tableau 12 : Estimation des proportions de NP traitées par les différents modes de traitement de déchets aux U.S.A. (d'après Gottschalk et al., 2009). ....	46
Tableau 13 : Exemples indicatifs d'applications connues des nanotechnologies. ....	52
Tableau 14 : Traitement des déchets OGM en fonction du niveau de confinement (adapté de Cornillon, 2006 ; Directive 2009/41/CE). ....	54
Tableau 15 : Évolution du nombre de sites de dissémination volontaire dans l'environnement de 2003 à 2007 (www.ogm.gouv.fr, consulté en mai 2011). ....	55
Tableau 16 : Exemples de micropolluants émergents (non exhaustif), leurs usages et propriétés. ....	57
Tableau 17 : PE détectés dans les lixiviats (d'après Bertanza et Pedrazzini, 2005). ....	60
Tableau 18 : Tableau de synthèse de la dégradation des micropolluants organiques en digesteur anaérobie (tableau non exhaustif, d'après Couturier et al., 2009). ....	61
Tableau 19 : Comparaison entre les techniques de LC/MS les plus fréquentes (adapté de Ibáñez et al., 2006 ; Sancho et al., 2006 ; Petrovic et Barceló, 2006 ; Krauss et al., 2010). ....	70
Tableau 20. Estimation de la quantité maximale de phtalates issus du PVC dans les filières de valorisation/traitement de déchets (en t/an). ....	75
Tableau 20 : Guide de classement des pesticides par groupe chimique (MDDEP, 2007). ....	77
Tableau 21 : Catégories d'EVPP en fonction de leurs formes et contenance. ....	80
Tableau 22 : Influence de la température d'incinération sur la destruction de pesticides, en % <sub>m</sub> de dégradation (d'après Kennedy et al., 1969). ....	84
Tableau 24 : Procédés de traitement des effluents phytosanitaires reconnus comme efficaces par le MEDDTL (2011). ....	87
Tableau 25 : Chiffres-clés de la collecte de déchets de pesticides, d'après les rapports d'activité d'ADIVALOR (de 2005 à 2009). ....	89
Tableau 26 : Classes de substances médicamenteuses identifiées dans les eaux et nom des principes actifs correspondants (d'après ANP, 2008). ....	91
Tableau 27 : Modes d'élimination des MNU en fonction du type de médicament (d'après Bound et Voulvoulis, 2005). ....	97
Tableau 28 : Taux d'élimination des RM en STEP, d'après Bound et Voulvoulis (2005). ....	101
Tableau 29 : Exemples d'estimation des flux de RM, d'après Bound et Voulvoulis (2005). ....	102
Tableau 30 : Personnes contactées par domaine d'expertise et type de questionnaire envoyé. ....	122
Tableau 31 : Récapitulatif des questionnaires envoyés et réponses obtenues. ....	123
Tableau 32 : Evolution des flux attendue par catégorie de substances. ....	125
Tableau 33 : Evolution des flux attendue par substance. ....	125
Tableau 34 : Nature du risque ressenti par catégorie de substance. ....	126
Tableau 35 : Probabilité de présence des différentes catégories de substance dans les filières de traitement des déchets. ....	127
Tableau 36 : Degré de gravité lié à la présence des différentes substances dans les filières de traitement des déchets. ....	128
Tableau 37 : Niveau de complexité du traitement des déchets lié à la présence des différentes substances. ....	128
Tableau 38 : Niveau d'information disponible. ....	129
Tableau 39 : Propositions de substitution. ....	129
Tableau 40 : Liste de nouvelles substances émergentes citées. ....	130
Tableau 41 : Informations sur les nouvelles substances émergentes. ....	131
Tableau 42 : Présence des nouvelles substances émergentes dans les déchets. ....	132
Tableau 43 : Impact de la présence de ces substances sur le traitement des déchets. ....	133
Tableau 44 : Projets de R&D en cours sur les nanomatériaux et les micropolluants émergents. ....	134
Tableau 45 : Liste de composés étudiés dans le cadre de Riskcycle (Bilitewski et al., 2012). ....	136

Tableau 46 : Récapitulatif des listes de nouvelles substances considérées. ....	138
Tableau 47 : Liste détaillée de dioxines et furanes citées.....	145
Tableau 48 : Récapitulatif des substances citées dans 7,6 et 5 listes.....	146
Tableau 49 : Récapitulatif de substances citées dans 5 listes.....	147
Tableau 50 : Liste de composés chimiques prioritaires de l'US EPA ( <a href="http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/priority.htm">http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/priority.htm</a> ).....	148
Tableau 51 : Réduction des émissions de composés prioritaires aux USA entre 2007 et 2010. ....	149
Tableau 52 : Liste de substances citées dans le document RECORD par catégorie d'article. ....	150
Tableau 53 : Liste de substances très préoccupantes (SVHC) citées par l'ECHA dans des articles de consommation (d'après ECHA, 2012).....	154

## LEXIQUE

<b>Additif</b>	Désigne une substance qui est introduite dans un mélange pour apporter une propriété spécifique.
<b>ADN</b>	Acide DésoxyriboNucléique.
<b>ADIVALOR</b>	Agriculteurs, Distributeurs, Industriels pour la VALORisation des déchets de l'agro-fourriture.
<b>AFSSET</b>	Ex. ANSES
<b>AMM</b>	Autorisation de Mise sur le Marché. Accord de droits d'exploitation d'un médicament ou d'un produit phytosanitaire fabriqué industriellement, en vue de sa commercialisation.
<b>ANSES</b>	Agence Nationale de Sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'Environnement et de la Santé
<b>Article</b>	Terme utilisé par l'ECHA dans le cadre de REACH pour définir des éléments dont la forme définit leur fonction de manière plus importante que leur composition. Exemples de la tasse en polystyrène : bien qu'elle soit en polystyrène pur, sa forme (une coupelle) implique que c'est un article et non une substance. Le conditionnement, les composants électroniques, les fils, les cartes de circuit imprimé (PCB) et l'équipement fini sont des exemples courant dans l'industrie. Par contre, les soudures, les alliages, les peintures et les colles sont des exemples de préparations ou de mélanges de substances.
<b>ATNC</b>	Agents Transmissibles Non Conventionnels (prions).
<b>BBP</b>	Benzyl Butyl Phtalate.
<b>BPA</b>	Bisphénol A.
<b>BPS</b>	Bisphénols en général.
<b>CAS</b>	Numéro CAS d'un produit chimique, polymère, séquence biologique et alliage : numéro d'enregistrement unique auprès de la banque de données de <i>Chemical Abstracts Service</i> .
<b>Chromatographie</b>	Technique physique de séparation d'espèces chimiques. L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile : liquide (chromatographie en phase liquide - CPL), gaz (chromatographie en phase gazeuse - CPG) ou fluide supercritique, le long d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée, etc.) ; chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases.
<b>Cytotoxique</b>	Agent ou produit susceptibles d'altérer voire de détruire les cellules.
<b>CMR</b>	Cancérogène, Mutagène ou Reprotoxique (toxiques pour la reproduction).
<b>Composé parent</b>	Composé chimique permettant d'amorcer une réaction pour être ensuite transformé ( <i>parent compound</i> ).
<b>COV</b>	Composé Organique Volatil.
<b>CPC</b>	Compteur de Particules à Condensation.
<b>DASRI</b>	Déchet d'Activité de Soins à Risques
<b>DBP</b>	DiButyl Phtalate.
<b>DCE</b>	Directive Cadre sur l'Eau.
<b>Déchet</b>	Est un déchet "tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destiné à l'abandon" (article L. 541-1 du Code de l'environnement).
<b>Déchet Ultime</b>	Déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux (loi de juillet 1975 modifiée en 1992).
<b>DDS</b>	Déchet Diffus Spécifiques.
<b>Désorption</b>	Transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules sorbées se détachent du substrat.
<b>DEEE</b>	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques.
<b>DEHP</b>	Di(2(EthylHexyl)Phtalate.
<b>DEP</b>	Di Ethyl Phtalate.
<b>DIB</b>	Déchet Industriel Banal.
<b>DIDP</b>	DilsoDecylPhtalate.
<b>DINP</b>	DilsoNonylPhtalate.
<b>DIS / DID</b>	Déchets Industriels Spéciaux / Déchets Industriels Dangereux. Les DIS sont caractéristiques de l'activité industrielle bien qu'on en trouve également dans d'autres domaines (agriculture, hôpitaux, laboratoires...). Ils contiennent des éléments toxiques en quantités variables et sont classés aux chapitres 1 à 19 de la nomenclature des déchets du 18 avril 2002.
<b>DL<sub>50</sub></b>	Dose Létale 50 ou Concentration Létale 50 (CL <sub>50</sub> ). Indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance. Cet indicateur mesure la dose de substance causant la mort de 50 % d'une population animale donnée. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme d'animal. Plus ce chiffre est petit, plus la substance est toxique.

<b>DMA</b>	Déchets Ménagers et Assimilés.
<b>DMAC</b>	N,N-Diméthylacétamide
<b>DMEP</b>	Bis(2-Méthoxyéthyl)Phtalate.
<b>DMP</b>	Di Methyl Phtalate.
<b>DPHP</b>	Di Propyl Heptyl Phtalate.
<b>ECHA</b>	European CHEmical Agency.
<b>Écotoxicite</b>	Désigne l'effet néfaste d'une substance chimique sur les organismes vivants et leur organisation fonctionnelle (écosystème).
<b>EMA</b>	<i>European MEdicine Agency</i> (Agence européenne du médicament).
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agence de protection de l'environnement américaine)
<b>EPI</b>	Équipements de Protection Individuelle.
<b>EVPP</b>	Emballage Vide de Produit Phytosanitaire.
<b>Famille chimique</b>	Regroupe l'ensemble des molécules dérivées d'un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Cependant les propriétés des molécules ne dépendent pas uniquement d'un groupe donné. Elles résultent également de l'existence de motifs moléculaires particuliers (ex : noyaux aromatiques...) et de la présence d'atomes et/ou d'autres groupes fonctionnels (ex : groupe alcoolique). Ainsi, il n'existe pas toujours de relation simple entre une famille chimique et les propriétés des substances qui la composent.
<b>Fond de cuve</b>	Bouillie phytosanitaire restant dans l'appareil de pulvérisation après épandage et désamorçage du pulvérisateur qui, pour des raisons techniques liées à la conception de l'appareil de pulvérisation, n'est pas pulvérisable.
<b>Frittage</b>	Procédé de fabrication consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion du produit final.
<b>HAP</b>	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
<b>HBCD</b>	HexaBromoCycloDodecane
<b>HCB</b>	Haut Conseil des Biotechnologies.
<b>HEPA</b>	<i>High Efficiency Particule Air</i> (filtre à air à très haute efficacité).
<b>INERIS</b>	Institut National de l'EnviRonnement industriel et des rISques.
<b>INRS</b>	Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.
<b>ISD</b>	Installation de Stockage de Déchets.
<b>ISDD</b>	Installation de Stockage de Déchets Dangereux.
<b>ISDND</b>	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux.
<b>K<sub>ow</sub> et K<sub>oc</sub></b>	Coefficient de partage octanol/eau et coefficient de partage carbone organique/eau. Permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule.
<b>LAS</b>	<i>Linear Alkylbenzene Sulfonates</i> (plastifiants sulfonamides).
<b>LIPE</b>	Laboratoire d'Ingénierie des Procédés (Toulouse).
<b>LISBP</b>	Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés de l'INSA de Toulouse.
<b>Mâchefers</b>	Résidus solides relativement grossiers issus de l'incinération de déchets et qui subissent différentes étapes de refroidissement et de traitement (filtration et/ou neutralisation). Moyennant le respect de règles d'usage techniques et environnementales, les mâchefers peuvent être réutilisés en technique routière.
<b>MEDDTL</b>	Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, du Transport et du logement.
<b>MES</b>	Matières En Suspension.
<b>Métabolisme</b>	Ensemble des transformations moléculaires et énergétiques qui se déroulent de manière ininterrompue dans la cellule ou l'organisme vivant.
<b>Métabolites</b>	Composés organiques intermédiaires issus des réactions du métabolisme.
<b>MGM</b>	Micro-organismes Génétiquement Modifiés.
<b>Micropolluants</b>	Substances d'origines industrielle ou pharmaceutique susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose dans un milieu donné (de l'ordre du microgramme par litre pour l'eau).
<b>MNU</b>	Médicament Non Utilisé.
<b>MOCA</b>	2,2'-dichloro-4,4'-méthylenedianiline
<b>MOD</b>	Matière Organique Dissoute.
<b>MPPS</b>	<i>Maximum Penetrating Particule Size</i>
<b>MTBE</b>	Méthyl Tert Butyl Ether
<b>NIOSH</b>	National Institute for Occupational Safety and Health ( ).
<b>NP</b>	Nanoparticules.
<b>NTC</b>	Nano Tube de Carbone
<b>NPEO</b>	NonylPhenol ethOxylates
<b>OGM</b>	Organisme Génétiquement Modifié. Organisme vivant dont le patrimoine a été modifié par l'homme.
<b>OM</b>	Ordures Ménagères
<b>ORDIMIP</b>	Observatoire Régional des Déchets Industriels en Midi Pyrénées

<b>PBDE</b>	PolyBrominated DiphenyEther
<b>PCB</b>	PolyChloroBiphényles.
<b>PCDD / PCDF</b>	PolyChloroDibenzo-p-Dioxines / PolyChloroDibenzo-furanés.
<b>PE</b>	Perturbateur Endocrinien : molécule ou agent chimique xénobiotique, ayant des propriétés hormono-mimétiques et qui peut pour cela agir sur l'équilibre hormonal d'espèces vivantes.
<b>Pesticide</b>	Produit phytosanitaire. Substance émise dans une culture pour lutter contre des organismes nuisibles ou prévenir leur apparition. Terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides.
<b>PFOA</b>	Acide PerFluoroOctanoïque.
<b>PFOS</b>	PerFluoroOctane Sulfonate
<b>PGM</b>	Plantes Génétiquement Modifiées
<b>Phtalates</b>	Groupe de produits chimiques dérivés (sels ou esters) de l'acide phtalique, couramment utilisés dans la composition de matières plastiques.
<b>PIC</b>	<i>Prior Inform Consent.</i>
<b>Polluant émergent</b>	Substance actuellement non incluse dans les programmes de suivi mais qui pourrait faire l'objet d'une réglementation future du fait de ses effets ou de sa persistance.
<b>POP</b>	Polluant Organique Persistant : substance chimique qui persiste dans l'environnement, s'accumule dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire et présente le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement.
<b>PPNU</b>	Produits Phytosanitaires Non Utilisables (ou non Utilisés).
<b>PPSC</b>	Produits Pharmaceutiques et de Soins Corporels ( <i>pharmaceutical and personal care products - PPCP</i> ).
<b>Produit phytosanitaire</b>	Autrement désigné en tant que produit phytopharmaceutique (produits "phyto") ou pesticide. Substance active ou préparation commerciale constituée d'une ou plusieurs substances actives qui permettent de lutter contre ou prévenir les maladies des organismes végétaux.
<b>PT</b>	Produit de Transformation : produit formé à la suite de la dégradation d'un composé ou d'une substance dans l'environnement. Plusieurs types de réactions de dégradation peuvent être envisagés (hydrolyse, oxydoréduction, photolyse, biodégradation par catalyse enzymatique, etc.).
<b>PVC</b>	<i>PolyVinyl Chloride</i> ou Polychlorure de vinyle.
<b>REACH</b>	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances.</i> Règlement (CE) N° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.
<b>REP</b>	Responsabilité Elargie du Producteur : les fabricants nationaux, les importateurs de produits et les distributeurs pour les produits de leurs propres marques doivent prendre en charge, notamment financièrement, la collecte sélective puis le recyclage ou le traitement des déchets issus de ces produits. Flux de déchets actuellement considérés : déchets d'emballages ménagers, DEEE, VHU, pneumatiques usagés, piles et accumulateurs usagés, textiles usagés, déchets de papiers graphiques, MNU.
<b>REFIDI</b>	Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération de Déchets Industriels.
<b>REFIOM</b>	Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères.
<b>REP</b>	Responsabilité Elargie du Producteur : principe qui étend la responsabilité des fabricants à la gestion de leurs produits en fin de vie. Participe au financement des filières d'élimination des déchets.
<b>Retardateur de flamme</b>	Substance chimique que l'on ajoute aux matériaux au cours de leur processus de fabrication afin de réduire le risque que le produit fini ne prenne feu ou tout au moins pour ralentir sa combustion.
<b>RFID</b>	<i>Radio-Frequency Identification.</i>
<b>RSDE</b>	Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau.
<b>RSRAE</b>	<i>Royal Society and Royal Academy of Engineering.</i>
<b>SCR</b>	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (Réduction sélective catalytique des NOx)
<b>SCOREPP</b>	<i>Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Polluants</i>
<b>SIN</b>	<i>Substitut It Now !</i>
<b>Sorption</b>	Action d'absorber ou d'adsorber, à l'inverse de la désorption. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption). Dans les deux cas, la molécule fixée n'est plus présente dans le solvant.
<b>Spectrométrie de masse</b>	La spectrométrie de masse (Mass Spectrometry ou MS) est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse et de caractériser leur structure chimique. La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) consiste à sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, à le fragmenter puis à effectuer une deuxième spectrométrie de masse sur les fragments ainsi générés.
<b>STEP</b>	STation d'ÉPuration des eaux usées.

<b>Substance active</b>	Ou matière active. Molécule à la base des principes actifs du produit.
<b>Substance émergente</b>	Substance qui a été détectée dans l'environnement, qui n'est pas encore incluse dans les programmes de suivi et dont le comportement, le devenir et les effets (éco)toxicologiques ne sont pas encore bien compris.
<b>TBBP- A</b>	Tetra Bromo BisPhénol A
<b>TBT</b>	TriBuTylin (composé organostannique)
<b>TPT</b>	TriPhenylTin (composé organostannique)
<b>T<sub>1/2</sub></b>	Temps de demi-vie ou temps de demi-réaction. Temps mis par une substance (molécule, médicament, noyau radioactif ou autres) pour perdre la moitié de son activité pharmacologique, physiologique ou radioactive. T <sub>1/2</sub> indique la durée au bout de laquelle la quantité de molécules est diminuée de moitié.
<b>UIOM</b>	Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères.
<b>Valorisation énergétique</b>	Récupération et utilisation du potentiel énergétique du déchet.
<b>VLE</b>	Valeur Limite d'Exposition.
<b>VLEP</b>	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle.
<b>Xénobiotiques</b>	Substance étrangère à l'organisme vivant. En général, un xénobiotique est une molécule chimique polluante et peut être toxique à l'intérieur de l'organisme, y compris à de faibles concentrations. Cette toxicité s'explique par l'inadaptation des organismes vivants à traiter ce type de substance.

# Introduction générale

# I. Objectifs et contexte de l'étude

---

L'évolution des modes de production et de consommation entraîne la présence dans les produits en fin de vie et donc dans les déchets, de nouvelles substances susceptibles d'engendrer des risques sanitaires et environnementaux différents de ceux envisagés jusqu'alors. Devant ce constat, l'association RECORD a décidé de mener une étude approfondie sur les nouvelles substances pouvant se retrouver dans les déchets, aux diverses étapes de leur traitement ou de leur valorisation.

L'objectif premier de cette étude est d'apporter des éléments de réponse quant à la présence de ces substances nouvelles au sein du cycle de gestion des déchets et sur les risques qu'elles sont susceptibles de générer pour l'environnement au sens large (être humain mais aussi faune, flore, eaux de surface et eaux souterraines, etc.).

Une distinction a été faite entre les substances émergentes déjà documentées et les substances émergentes qui pourraient nécessiter une prise en compte à l'avenir quant à leur présence dans les déchets. Cette étude s'articule en deux parties distinctes :

- Partie A : une **analyse critique des situations déjà documentées** : à partir d'une liste pré établie de substances, une revue bibliographique, au niveau national comme international, des études scientifiques concernant la présence de substances émergentes dans les déchets et leur impact sur le traitement de ces derniers. Compte tenu du caractère fortement évolutif de la thématique considérée, l'actualité environnementale relative aux substances émergentes a également été analysée et intégrée à la rédaction de ce document.
- Partie B : une **analyse prospective** visant de nouvelles substances peu ou pas documentées, mais susceptibles de se retrouver dans les déchets à une échelle de temps de 5 à 15 ans. Cette phase repose principalement sur des entretiens auprès de différents acteurs et d'experts ciblés, notamment :
  - o des experts dans les différents domaines relatifs aux nouvelles substances présentes dans les déchets ;
  - o des journalistes spécialisés ayant pris part à la rédaction d'articles de divulgation dans des revues techniques spécialisées ou encore des revues de vulgarisation scientifique. Ces entretiens ont eu pour but de développer la question du contexte médiatique entourant l'apparition de certaines substances nouvelles ;
  - o des associations de consommateurs et de protection de l'environnement représentant la société civile, de façon à mieux cerner le contexte sociétal dans lequel apparaissent des produits contenant de nouveaux polluants.

Le présent document constitue le rapport final de ce travail, synthétisant et analysant les données existantes sur les substances émergentes (définition du terme, présence dans les déchets, possibles altérations lors du traitement des déchets, etc.) ainsi que les données recueillies dans le cadre de la phase prospective (nouvelles substances encore peu étudiées ou divulguées, opinions quant à l'information existante et aux risques potentiels, croisement de listes actuelles de nouvelles substances préoccupantes, etc.).



## II. Définition de substance émergente

### I.1. Définition de substance/polluant émergent(e) dans un contexte environnemental

Durant la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, des progrès importants ont été réalisés pour limiter les impacts sur l'environnement et sur la santé humaine de la fabrication de produits pharmaceutiques et chimiques. Cependant, il a aussi été mis en évidence que les produits eux-mêmes, comme les médicaments, les désinfectants, les peintures, les pesticides, les produits de soins corporels, par exemple, peuvent contribuer à la pollution environnementale et/ou présenter un risque pour la santé.

La majorité des programmes de surveillance sont axés sur des substances réglementées qui répondent en général à des caractéristiques de persistance, bioaccumulation et/ou toxicité. Mais des questions se posent actuellement sur les impacts potentiels d'autres substances, pas nécessairement nouvelles sur le marché, mais non réglementées à ce jour. Il s'agit souvent de substances présentes depuis longtemps dans l'environnement mais dont les effets ne sont pas connus ou pas encore suffisamment étudiés. Ces substances ne seront dans certains cas identifiées que longtemps après leur mise sur le marché et utilisation, et pourraient être susceptibles de provoquer, à terme, des effets nocifs sur un écosystème et/ou sur l'homme.

Dans ce contexte, le projet européen NORMAN<sup>1</sup> (<http://www.norman-network.net>), financé pendant trois ans par la Commission Européenne, a débuté ses activités en 2005 avec 17 organismes partenaires coordonnés par l'INERIS<sup>2</sup>) : ce réseau regroupe des laboratoires de référence, des centres de recherche et des organismes associés pour la surveillance des **substances émergentes** dans l'environnement. A la fin du contrat européen, en novembre 2008, une association loi 1901 a été créée afin de poursuivre les activités de ce réseau indépendant. Ses objectifs sont (1) d'améliorer la qualité et la comparabilité des données par le biais de la validation et de l'harmonisation des méthodes de mesure (chimiques et biologiques) et des outils de surveillance et (2) d'assurer un échange d'informations sur la présence de ces substances dans l'environnement et leur impact sur l'homme et les écosystèmes. Ils proposent les définitions suivantes, qui seront retenues dans le cadre de cette étude :

**Substance émergente** : substance qui a été détectée dans l'environnement, qui n'est pas encore incluse dans les programmes de suivi et dont le comportement, le devenir et les effets (eco)toxicologiques ne sont pas bien compris.

**Polluant émergent** : substance actuellement non incluse dans les programmes de suivi et qui peut faire l'objet d'une réglementation future du fait de ses effets ou de sa persistance.

Le groupe de travail du *Massachusetts Department of Environmental Protection* (MassDEP) aux U.S.A. a défini les polluants émergents comme des substances ou des mélanges dangereux (naturels ou anthropiques, microbiens ou radiologiques), caractérisés par :

- un risque perçu ou réel pour la santé humaine ou l'environnement ;
- l'absence de standards ou de données publiées ;
- des informations toxicologiques limitées ou insuffisantes ou des informations en cours d'évolution ou réévaluées ;
- ou encore de nouvelles données significatives concernant leurs sources, devenir ou limites de détection.

Une liste préliminaire de polluants émergents prioritaires a également été dressée par le MassDEP. Elle contient environ 80 substances, parmi lesquelles :

- 30 ont été placées sur une liste d'observation pour collecter des informations complémentaires,
- 9 ont été identifiées comme des priorités à long-terme dont : nanoparticules, retardateurs de flamme bromés, tungstène, Méthyl Tert Butyle Ether (MTBE) et trichloréthylène,

<sup>1</sup> Projet présenté plus en détail dans la partie B

<sup>2</sup> Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

- et 4 identifiées pour des actions à court terme dont : Perturbateurs Endocriniens (PE), résidus pharmaceutiques et de produits de soins corporels, RDX (cyclotriméthylènetrinitramine ou cyclonite : explosif militaire).

Ces substances émergentes ne font pas l'objet d'une définition générale et il n'existe pas de liste exhaustive de composés inclus dans ce terme. Il ne s'agit pas uniquement de substances chimiques. Afin de simplifier leur recensement, une classification des substances doit être établie. Différents types de classement peuvent être envisagés : par type d'application/d'usage, par structure chimique, par mode d'action ou par effet. Il n'existe pas de classification claire et les recouvrements de différentes catégories sont fréquents (Kümmerer, 2011). Les produits pharmaceutiques, par exemple, sont souvent classés en fonction de leur but et principe actif. Cependant, des substances avec des structures et des propriétés très différentes peuvent relever d'une même catégorie en termes d'usage. La classification par structure chimique est souvent utilisée pour distinguer plusieurs sous-catégories. D'autres sous-catégories peuvent être établies en fonction du mode d'action de la substance, mais dans ce cas, des substances avec des propriétés et donc des effets potentiels différents peuvent appartenir à une même sous-catégorie. Par ailleurs, le polluant émergent peut être la substance elle-même ou un Produit de Transformation (PT) ou métabolite. Enfin, la classification par type d'effet sur l'environnement ou la santé<sup>3</sup> est intéressante puisque par définition elle indique directement les effets ou risques potentiels, mais elle est redondante vu que certaines substances peuvent relever de plusieurs catégories.

Dans le cadre du projet NORMAN, une liste classée en catégories et sous-catégories a été dressée, telle que présentée dans le Tableau 1. Les catégories sont déterminées principalement (mais pas uniquement) par types d'application/d'usage et les sous-catégories par la structure chimique, usage ou mode d'action de la substance. Au total, plus de 750 substances individuelles ont été recensées.

**Tableau 1 : Liste des substances émergentes du projet NORMAN (mise à jour novembre 2010).**

Catégorie	Sous-catégorie	Nombre de substances individuelles
Toxines algales	Cyanotoxines	3
Anticorrosifs	-	8
Agents anti mousse	-	1
Agents antifouling	Organo étains ou organostannane	6
Antioxydants		5
Biocides	Biocides Agents antimicrobiens	4
Agents de bio-terrorisme/sabotage		1
Agents complexant		4
Détergents	Sulfonates aromatiques Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) Ethoxylates/carboxylates of octyl/nonyl Phénols Autres	10
Sous-produits de désinfection de l'eau potable		67
Drogues		5
Retardateurs de flamme	Composés bromés PolyBromoDiphénylEther (PBDEs) Organophosphates Paraffine chlorée	18
Additifs alimentaires		3
Fragrances	Muscs nitrés Muscs polycycliques Autres	30
Additifs pour le pétrole	Ether dialkylque	1
Produits chimiques industriels		33

<sup>3</sup> Exemple de catégorie : Perturbateurs Endocriniens (PE), composés Cancérogènes Mutagènes Reprotoxiques (CMR), Polluants Organiques Persistants (POP)...

Catégorie	Sous-catégorie	Nombre de substances individuelles référencées
NanoParticules (NP)	Fullerenes Nanotubes de carbone Noir de carbone NP à base de silicone NP à base de calcium NP à base d'aluminium Cellulose Gypse Calcaire Magnésite Oxyde de magnésium Marbre Mica Dioxyde de titane Cuivre Diester de zinc	24
Autres		88
Substances perfluoroalkylées	Perfluoroalkyles et métabolites	27
Produits de Soins Corporels	Protections solaire Répulsifs anti-insectes Parabènes (hydroxybenzoic acid esters)	31
Pesticides et leurs métabolites	Acide chlorophénoxyacétique Acétanilides Herbicides de phénylurée et sulfonilurée Triazines Nitrophénols Pesticides organophosphorés Carbamates Pyréthroïdes Autres	143
Produits pharmaceutiques	Analgésiques Anorexiques Anthelminthiques Antibactériens Anticonvulsants Antidépresseurs Antidiabétiques Antiémétiques Antihistaminiques Antihypertensives Anti-inflammatoires Agents antimicrobiens Antinéoplasiques Anxiolytiques Bétabloquants Agents de viscosité sanguine Bronchodilatateurs Diurétiques Régulateurs lipidique Sédatifs, hypnotiques Stéroïdes et hormones Médicaments psychiatriques Médias de contraste pour rayons X	213
Additifs pour le plastique	Phtalates Autres	17
Eléments trace métalliques	Methylbenzotriazoles (MBT) Tolyltriazoles (TT)	8
Conservateurs du bois	Phénols	2

## **I.2. Application de la terminologie aux déchets**

La notion de polluant émergent doit être définie en fonction du milieu visé. Ainsi, dans le cas particulier des déchets, certaines substances qui ne sont pas encore prises en compte dans les filières de traitement des déchets peuvent présenter des risques sanitaires et environnementaux (risques pour les travailleurs du déchet ou risques de rejet dans l'environnement) ou pour les procédés de traitement eux-mêmes (risques d'inhibition ou de d'interférence avec les procédés). Il peut s'agir :

- de substances nouvelles et donc en particulier certaines des substances émergentes détectées dans l'environnement (ex : nanoparticules ou micropolluants émergents) ;
- de substances déjà identifiées comme à risque et interdites à l'utilisation en France, mais qui peuvent être présentes dans les déchets selon deux origines : déchets de produits anciens ou déchets de produits d'importation provenant de pays ne réglementant pas ces substances ;
- de substances déjà relativement connues mais dont l'utilisation récente dans de nouveaux produits peut générer des problèmes concernant leur traitement futur sous forme de déchets (cas du mercure dans les ampoules à basse consommation).

### III. Contexte médiatique et sociétal

---

Dans le cadre de cette étude, une enquête auprès de journalistes de presse spécialisée dans l'environnement et d'associations de protection de l'environnement et des consommateurs a été réalisée afin d'évaluer le contexte médiatique et sociétal d'apparition de cette problématique. D'une manière générale, les premières questions soulevées sur la présence de nouvelles substances polluantes dans les déchets ont fait surface dans le milieu de la recherche scientifique. Mais au fur et à mesure que des journaux spécialistes de l'environnement ont repris le sujet, celui-ci s'est ouvert à un public plus large et sensible aux questions touchant à l'environnement et au cadre de vie. Cet intérêt accru a mené par la suite les médias plus généralistes à alimenter le débat sur cette question et a ainsi permis de toucher un public plus large et avide d'information. En effet, « l'inquiétude croissante pousse naturellement les gens à s'informer et les médias ont bien compris ce besoin d'informations » (JOUR. 1<sup>4</sup>).

Par conséquent, tandis qu'il y a quelques années la plupart des enquêtes concernant le devenir des substances polluantes restaient assez confidentielles (JOUR. 1), actuellement, les médias (plus ou moins spécialisés dans le domaine de l'environnement) relayent plus rapidement les informations obtenues, notamment par le biais d'Internet. De ce fait, les médias sont importants dans la divulgation des questions de société, mais les associations jouent elles aussi un rôle prépondérant de lanceurs d'alertes. Les enquêtes que celles-ci effectuent ont souvent pour but d'avertir les pouvoirs publics sur les questions ayant trait à la protection de l'environnement ou des consommateurs (ASSO. 1). De plus, la mise en place de nouvelles réglementations<sup>5</sup> prenant en compte les progrès réalisés en termes de connaissance des substances ou encore l'élaboration d'études par les agences de sûreté sanitaire<sup>6</sup>, dont certaines sont commandées pour répondre aux inquiétudes du public (JOUR. 1), servent à relancer les débats, structurer les questionnements et les connaissances mais en même temps elles alimentent les craintes des citoyens.

En fonction du sujet traité, le temps de maturation des recherches peut être plus ou moins long, allant jusqu'à une dizaine d'années voire plus dans certains cas (ASSO. 1). Néanmoins, ce temps de maturation a tendance à diminuer. En effet, après le cas des pesticides (premières alertes lancées dans les années 1960's), de l'amiante ou du plastique pour lesquels cette période a été longue, « les personnes commencent à comprendre le modèle et sont plus critiques dans l'analyse des dysfonctionnements » (ASSO. 1).

Sur le contenu de la majorité des articles consultés dans la presse spécialisée, les thématiques les plus reprises actuellement touchent principalement à la contamination des aliments (ex : par des résidus de pesticides) ou des objets de consommation quotidiens (ex : additifs dans les biberons) qui affectent directement la santé des utilisateurs. De manière attendue, « le public est sensible à ce qui le touche de plus près » (JOUR. 1), qu'il s'agisse de produits de consommation ou de l'environnement proche (ASSO. 1). Mais c'est la question de la qualité de l'eau de consommation qui tient une place prépondérante en établissant le lien entre l'utilisation de produits de consommation courante et le devenir de ces produits et des substances qu'ils contiennent, une fois sous forme de déchets.

Un des exemples de cette prise de conscience concerne l'utilisation de la pilule contraceptive et des métabolites produits qui « survivent aux traitements en station d'épuration » (JOUR. 1). En effet, les allusions faites dans les médias quant aux conséquences que les hormones peuvent avoir sur les

---

<sup>4</sup> Enquête réalisée dans le cadre de cette étude, auprès d'une dizaine de journalistes de presse spécialisée dans l'environnement et d'une demi-douzaine d'associations de protection de l'environnement et des consommateurs (deux participations reçues : JOUR 1 : Journaliste N°1 ; ASSO 1 : Association N°1).

<sup>5</sup> Ex : la **Directive 2002/95/CE** du 23 Janvier 2003 qui interdit l'utilisation de 6 substances dangereuses dont 2 retardateurs de flammes dans la fabrication d'équipement électrique et électronique ; Règlement (**CE**) n° **1907/2006** du 18 décembre 2006, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) ; la récente **Directive RoHS** en faveur de la limitation/interdiction de nouvelles substances dangereuses dans les EEE et qui aborde la question des nanomatériaux ; Vote favorable à l'adoption de la **proposition de loi** interdisant phtalates, parabènes et alkylphénols (vote des députés datant de Mai 2011 et à la suite duquel le journal Le Monde a fait paraître une liste de 400 médicaments contenant des parabènes) ; avis du Comité des régions de l'UE sur le thème de la liberté pour les États membres d'accepter ou non les cultures génétiquement modifiées sur leur territoire, publié au **JOUEC 104 du 2 avril 2010** ; **Plan national sur les résidus de médicaments** dans l'eau, etc.

<sup>6</sup> Ex : expertise de l'AFFSA sur le bisphénol A ; étude du National Institute of Environmental Health Science (NIEHS) sur les additifs pour le plastique publiée le 2 mars 2011 ; recommandations de l'Agence Européenne de Sécurité Alimentaire (AES, EFSA en anglais) sur l'utilisation d'études scientifiques dans le processus d'autorisation des pesticides datant de Février 2011, etc.

milieux récepteurs (féminisation des poissons etc.), et cela en dépit du traitement de l'eau en STEP, ont suscité certains questionnements sur les limites de ces dernières. Mais de façon plus générale, la question des résidus de médicaments ne semble pas affecter le public autant que d'autres substances, au vu de leur utilisation sensée être bénéfique (ASSO. 1). À l'inverse, l'utilisation des pesticides renvoie actuellement une image plus négative et entraîne plus facilement des prises de conscience face au devenir des produits (ASSO. 1).

D'autres substances telles que les additifs pour plastique ont aussi été souvent mises en avant (ex : épisode médiatique récent sur le bisphénol A, qui s'est soldé par une interdiction de l'utilisation de cette substance dans certains produits, notamment les biberons) et se retrouvent par conséquent au centre des préoccupations du public. D'ailleurs, indirectement, cette prise de conscience se traduit par une augmentation dans les ménages de l'utilisation d'articles liés à l'amélioration de la qualité de l'eau, à l'instar des cartouches filtrantes ou des adoucisseurs d'eau (JOUR. 1).

Au-delà des préoccupations concernant l'apparition de substances polluantes dans l'eau de consommation, c'est l'efficacité du traitement des déchets (eaux usées et même lixiviats issus des Installations de Stockage de Déchets) qui est remise en cause, notamment s'agissant de produits ayant une filière de traitement de déchets dédiée comme dans le cas des résidus médicamenteux ou des pesticides. Par conséquent, même si la problématique de la gestion des déchets implique une chaîne de fonctionnement avec plusieurs acteurs (dont les utilisateurs qui peuvent participer aux collectes spécifiques), il semble qu'en cas de défaillance, le public se tourne plus facilement vers les pouvoirs publics et/ou les sociétés en charge du traitement, pas assez vigilants à leurs yeux (JOUR. 1). Mais de manière générale, l'investissement des personnes semble pour l'instant s'arrêter au recyclage de leurs propres déchets (ASSO. 1).

Tout ceci a pour conséquence une plus grande méfiance par rapport au traitement de déchets contenant de nouvelles substances encore au stade expérimental (ex : OGM) ou à un stade de commercialisation récent (ex : nanotechnologies), à laquelle s'ajoutent les incertitudes scientifiques concernant le devenir de ces substances. En effet, le public peut percevoir l'intérêt de certaines de ces nouvelles technologies mais il est de plus en plus conscient que tous ces produits et leur élimination peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'environnement (Grunwald, 2008), d'autant plus que le cycle de vie d'un produit est un concept de mieux en mieux connu et divulgué. Preuve en est, le débat national sur les nanotechnologies où la question du cycle de vie des nanoproduits a été soulevée par l'audience (CNDP, 2010). Enfin, à l'inverse des États-Unis où les OGM et les nanotechnologies sont relativement bien acceptés et cela malgré les études encore en cours sur leur devenir, les Européens mettent en avant l'application du principe de précaution (moratoires et limitations au cas par cas), considéré comme une menace pour l'économie par les Américains (Kirilenko *et al.*, 2010).

# Partie A :

# Synthèse bibliographique

## II. Méthodologie de la synthèse

Cette étude vise les déchets solides et liquides (effluents industriels et ménagers) ; les effluents gazeux ne sont pas traités en tant que matière de départ. La partie volatile des déchets est cependant incluse (COV, etc.), ainsi que le devenir des substances lors des opérations de traitement (sous forme brute ou de sous-produits dans les fumées d'incinération notamment).

Cette synthèse bibliographique a été réalisée par substance et non par type de déchets ou mode de traitement. En effet :

- Concernant l'entrée par type de déchets, elle nécessiterait de connaître la composition précise pour chaque catégorie d'article (matériaux plastiques, déchets d'ameublement, déchets textiles, OM...) or ces données ne sont pas disponibles (grande variété d'articles et problèmes de confidentialité).
- Plusieurs études relatives aux modes de traitement de déchets ont été réalisées, mais l'efficacité d'un traitement en particulier dépend du type de substance considéré. De plus, il convient de prendre en compte qu'aucune technologie isolée ne peut éliminer l'ensemble des substances (Kümmerer, 2011). Ceci implique d'évaluer le devenir des substances émergentes dans les déchets par type de substance et non par mode de traitement.

Concernant les substances retenues, l'exhaustivité étant hors d'atteinte devant le grand nombre de substances émergentes (Tableau 1), plusieurs simplifications ont été faites :

- seules les substances avec un large spectre d'utilisation et susceptibles de se retrouver en grande quantité dans les déchets ont été retenues : ainsi par exemple, les agents de bioterrorisme (utilisation rarissime) et les algues toxiques (faible présence dans les déchets) ne sont pas traités dans cette étude.
- un regroupement de ces substances a été réalisé : la catégorie « micropolluants émergents » regroupe l'ensemble des micro-substances chimiques émergentes susceptibles de présenter un comportement similaire dans les filières de traitement classiques. Pour cette catégorie, les substances faisant l'objet de filières de collecte/traitement spécifiques (les résidus de pesticides et les résidus pharmaceutiques) sont traitées de manière plus détaillée.

Le Tableau 2 synthétise les substances ainsi retenues dans cette phase bibliographique.

**Tableau 2 : Liste des substances retenues dans le cadre de cette étude.**

Catégorie	Sous-catégorie
Nanomatériaux manufacturés	-
OGM	-
Micropolluants émergents	Résidus pharmaceutiques*
	Pesticides*
	Autres : additifs pour le plastique, surfactants, produits de soins corporels, antiseptiques, retardateurs de flamme ...

\* substance pour laquelle les déchets les contenant font l'objet d'une filière de collecte spécifique.

La recherche bibliographique a eu pour objectif de compiler l'information existante sur les déchets contenant des substances polluantes déjà plus ou moins abordées dans les études scientifiques récentes.

Pour chacune des substances sélectionnées pour cette étude (Tableau 2), les recherches ont été réalisées à partir de moteurs de recherche généraux (ex : Google), de moteurs de recherche de publications scientifiques (ex : Springer Link, Science Direct, Scopus, etc.) et de sites Internet institutionnels (ex : ANSES, INERIS, REACH CE, EEA, ECHA, US EPA, etc.). Les mots-clés ont été sélectionnés de manière à renseigner de façon la plus complète possible plusieurs sujets et afin de dresser un état des lieux des connaissances sur :

- la substance traitée (définition, liste d'exemples) ;
- le contexte d'apparition de la problématique environnementale pour le traitement des déchets (à partir du contexte médiatique et sociétal) ;



- les modes de rejets (quelles sont les sources, dans quels types de déchets retrouve-t-on ces substances) ;
- le mode de transfert des déchets contenant les substances ciblées
  - ✓ dans le cas de filières de collectes spécifiques : quelle est l'évolution de la collecte et quels sont les traitements actuels ;
  - ✓ dans le cas de rejets diffus : que se passe-t-il s'il n'existe pas de filière de collecte dédiée ? ;
- les modes de traitement/valorisation (traitements actuels et perspectives, risques sanitaires pour les travailleurs exposés, produits et sous-produits suivant le mode de traitement/valorisation) ;
- la quantification des flux et limites des méthodes analytiques actuelles.

Les résultats ainsi obtenus sont très inégaux suivant les substances considérées. Les connaissances apportées par la recherche bibliographique ont de plus été complétées en partie lors des entretiens réalisés au cours de la phase prospective.

# III. Les nanomatériaux

## III.1. Généralités sur les nanomatériaux

### III.1.1 Définition

Le terme « nano » désigne un préfixe qui décrit un ordre de grandeur : un nanomètre est équivalent à un milliardième de mètre, soit  $10^{-9}$  mètre. C'est le décalage d'échelle qui explique les propriétés et applications variées des objets nanométriques puisque les lois qui régissent le nanomonde sont bien différentes de celles qui prévalent pour des objets courants.

L'ensemble des nanomatériaux peut se décrire en fonction de différents paramètres :

- leurs sources (naturelles et/ou anthropiques) : bien que cette étude porte sur les nanoparticules (NP) intentionnellement produites (nanoparticules manufacturées), il existe d'autres nanoparticules produites soit par des processus naturels soit à l'occasion d'activités d'origine humaine ;
- leur dimension et leur forme (objets à 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques, Tableau 3) ;

**Tableau 3 : Classification des nanomatériaux selon leur dimension et leur forme.**

Nombre de dimensions nano	Terminologie	Exemples
3	Nanoparticules	- Fullerènes (C60) - Dendrimères (polymères de structure bien définie) - Noir de carbone - Grains quantiques (NP de semi-conducteur)
2	Nanobâtonnets ou nanofibres	- Nanotubes de carbone ou minéraux - Nanofilaments utilisés en optique, magnétisme, électronique (silicium, dérivés du gallium et de l'indium) - Biopolymères (ADN)
1	Nanofeuillets ou nanocouches	- Films minces, couches minces (couches de graphite) - Surfaces, surfaces organisées ou travaillées

- leur composition chimique : les nanoparticules peuvent se trouver sous trois formes chimiques (Tableau 4).

**Tableau 4 : Classification des nanomatériaux selon leur composition chimique.**

Forme chimique	Exemples
Organique	Composés possédant un squelette essentiellement carboné ; les autres éléments majeurs sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et en quantité moindre le soufre.
Minérale	Essentiellement les composés semblables aux roches : composés de l'alumine, de la silice, du phosphore, du calcium ; on y rencontre aussi les composés issus des métaux et des terres rares.
Métallique	Composés formés par des métaux purs ou des alliages ; on place parfois dans cette catégorie les composés oxydés.

Les nanoparticules présentent des caractéristiques différentes puisque leurs propriétés varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient (AFSSET, 2010).

Après consultation publique, la **Commission européenne** a établi une **définition précise des nanomatériaux**. Cette dernière, adoptée le 18 octobre 2011, se fonde sur une démarche prenant en compte les dimensions des particules constitutives des matériaux, plutôt que des considérations de risque ou de danger. Elle décrit le nanomatériau comme « un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ».

D'après l'OFEV<sup>7</sup> (2010), les risques liés à l'utilisation de nanomatériaux (élimination incluse) proviennent essentiellement des nanoparticules et des nanobâtonnets (affirmation non étayée). A l'inverse, l'ISO<sup>8</sup> (2008) classe les nanomatériaux en premier lieu selon leur composition chimique, la forme n'étant prise en compte qu'en second lieu.

Enfin, les nanomatériaux peuvent se trouver associés avec d'autres matrices, ce qui leur confère des propriétés ou des devenir différents :

- dans des matrices solides (on parle alors de composites) : par exemple de la nano-silice dans des ciments ou du nano-carbone dans des pneus ;
- dans des matrices liquides : par exemple dans l'eau des effluents ou des rivières ou encore dans d'autres matrices plus ou moins complexes (peintures, lixiviats d'ISDND...) ;
- dans des matrices pâteuses : crème, gel, etc. ;
- et en suspension dans des gaz : aérosols.

Selon les cas, les risques de dispersion et les possibilités d'agrégation sont différentes ; par exemple, l'agrégation en phase solide dépend essentiellement des propriétés de surface de chaque particule. L'agrégation en phase liquide dépend des propriétés des particules mais aussi de celles du liquide (en particulier présence d'autres éléments et pH).

### II.1.2 Domaines d'application

On distingue actuellement trois principaux secteurs d'application pour les nanotechnologies :

- la nanoelectronique, qui s'inscrit dans le prolongement de la microélectronique mais à des échelles nettement plus petites et permet de créer des ordinateurs et des transistors beaucoup plus puissants, utilisables en téléphonie, dans les voitures, les appareils électroménagers et la multitude d'autres applications industrielles ou grand public actuellement contrôlées par des microprocesseurs.
- la nanobiotechnologie, qui combine l'ingénierie nanométrique et la biologie pour manipuler des organismes vivants ou construire des matériaux inspirés des systèmes moléculaires biologiques.
- et la fabrication de nanostructures, qui produit des matériaux aux propriétés nouvelles ou perfectionnées. Au niveau industriel, les nanomatériaux manufacturés sont présents dans l'agroalimentaire, dans le textile et dans l'aéronautique et de nombreux autres produits d'usage quotidien.

### II.1.3 Principales nanoparticules fabriquées en France

Le Tableau 5 présente une liste non exhaustive de nanoparticules courantes ainsi que leurs propriétés et usages.

Les principales NP fabriquées en France sont le TiO<sub>2</sub>, les nanoparticules d'argent et de silice et les nanotubes de carbone.

<sup>7</sup> Office Fédéral de l'Environnement en Suisse

<sup>8</sup> International Organization for Standardization, "Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies"

**Tableau 5 : Nanoparticules courantes, leurs propriétés et usages.**

Nanoparticule	Propriétés de la nanoparticule	Domaines d'application
Nanoparticules d'argent	Propriétés antibactériennes, résistance à l'eau, au feu, aux UV et à l'abrasion	Industrie textile Électroménagers Matériel d'assainissement Produits de soins personnels Matériel à usage médical
Nanoparticules de dioxyde de titane / titane	Catalyse, résistance à l'abrasion, filtre les rayonnements ultra-violet, colore en blanc	Produits de soins personnels Matériaux
Nanotubes / Nanoparticules de carbone	Légèreté, résistance mécanique, conductivité	Matériaux divers
Nanoparticules de silice	Augmente la résistance à l'abrasion (dans le cas des pneus), ou augmente le pouvoir abrasif (dans le cas des dentifrices)	Matériaux Pneumatiques Produits de soins personnels
Noir de carbone	Pigment, agent de renforcement, isolant de la lumière	Pneumatiques Emballages
Nanoparticules d'argile	Ignifuge	Matériaux
Nanotransistors	Composant de microprocesseurs	Microélectronique
Nanoparticules d'oxyde de zinc	Filtre les rayonnements ultra-violet, capte les enzymes qui dessèchent la peau	Produits de soins personnels
Nanoparticules de peroxyde de calcium	Blanchit et désinfecte	
Nanoparticules de phosphate de calcium	Colmate les microfissures et diminue la sensibilité dentaire	Produits de soins personnels
Nanoparticules de céramique	Résistance à l'abrasion	
Nanocouches de matériaux organiques	Diodes électroluminescentes organiques ce qui permet de dispenser de rétro-éclairage	
Liposomes (de taille nanométrique)	Encapsulent les principes actifs et les transportent au travers de la barrière cutanée	Produits de soins personnels

#### II.1.4 Perspectives de développement futur

Depuis les années 2000, les nanotechnologies sont entrées dans une phase d'industrialisation et de commercialisation intense. Il est ainsi estimé qu'à l'horizon 2015, plus de 15 % des produits manufacturés seront issus des nanotechnologies (Dawson, 2008). Les experts s'accordent pour considérer que les nanotechnologies vont passer par quatre étapes (Sciences et Vie, 2010) :

- la première génération (tout début du XXI<sup>ème</sup> siècle), constituée de nanomatériaux passifs : des nanoparticules ont été introduites dans des matériaux pour en modifier les propriétés ;
- la deuxième génération (années 2000), constituée de nanomatériaux actifs, capables de répondre à des stimulations externes : nanotransistors, nano-amplificateurs, nano-vecteurs ciblés en médecine, etc. ;
- la troisième génération (actuelle, constituée de nanosystèmes complets, aux fonctions multiples et conçus grâce au croisement de plusieurs disciplines (électronique, génie des matériaux, médecine...)) ;
- et la quatrième génération qui ne devrait pas voir le jour avant dix ans, et qui concernera des objets assemblés atome par atome ou molécule par molécule.

Toutefois, les incertitudes restent nombreuses quant aux perspectives de développement au-delà de 2025. En particulier, la prospective se heurte à la question de l'acceptabilité de ces nouvelles technologies : dans un rapport publié en 2008, le centre des études stratégiques de la Haye constate que d'une étude à l'autre, ce sont les paramètres sociaux qui présentent le plus d'incertitudes. Ainsi, si le lancement prématuré d'un nanoproduct venait à causer un incident majeur, ou même mineur, cela pourrait avoir de graves conséquences sur la perception du risque associé aux nanotechnologies et provoquer le refus du public pendant un temps considérable.

## II.1.5. Normalisation sur les nanomatériaux

Le Tableau 6 récapitule les normes françaises et européennes relatives aux nanoparticules. Bien qu'aucune ne cible directement les déchets, elles donnent un aperçu sur les définitions existantes et les possibilités de mesure et de quantification. En particulier, les normes relatives au comptage des NP dans les lieux de travail peuvent, par défaut, s'appliquer aux installations de traitement des nanodéchets.

**Tableau 6 : Nanoparticules courantes, leurs propriétés et usages.**

Norme	Titre	Domaine d'application
<b>FD T16-101-5 Décembre 2011</b>	Nanotechnologie - Vocabulaire - partie 5 : interface nano/bio	Définition
<b>FD ISO/TR 27628 Février 2007</b>	Air des lieux de travail - Particules ultrafines, nanoparticules et aérosols nanostructurés - Caractérisation et évaluation de l'exposition par inhalation	Environnement / santé
<b>FD ISO/TR 11360 Septembre 2010</b>	Nanotechnologies - Méthodologie de classification et catégorisation des nanomatériaux	Définition
<b>NF EN ISO 14577-4 Août 2007</b>	Matériaux métalliques - Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux - Partie 4 : méthode d'essai pour les revêtements métalliques et non métalliques	Caractérisation
<b>XP P41-270 Juillet 2001</b>	Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Protocole de vérification de l'inertie des matériaux constitutifs des modules de filtration placés au contact des eaux destinées à la consommation humaine	Environnement / santé
<b>FD T16-101-4 Février 2012</b>	Nanotechnologies - Vocabulaire - Partie 4 : Matériaux nanostructurés	Définition
<b>PR NF ISO 12025 Février 2011</b>	Nanomatériaux - Quantification de libération de nano-objet des poudres par production d'aérosols	Environnement / santé
<b>ISO/TS 80004-3:2010 Mai 2010</b>	Nanotechnologies - Vocabulaire - Partie 3 : nano-objets en carbone	Définition
<b>ISO/TS 80004-5:2011 Décembre 2011</b>	Nanotechnologies - Vocabulaire - Partie 5 : interface nano/bio	Définition
<b>ISO/TS 12805:2011 Novembre 2011</b>	Nanotechnologies - Spécifications de matériaux - Lignes directrices de spécification des nano-objets	Définition
<b>ISO/TS 27687:2008 Août 2008</b>	Nanotechnologies - Terminologie et définitions relatives aux nano-objets - Nanoparticule, nanofibre et nanoplat	Définition
<b>ISO/TR 27628:2007 Février 2007</b>	Air des lieux de travail - Particules ultrafines, nanoparticules et aérosols nanostructurés - Caractérisation et évaluation de l'exposition par inhalation	Environnement / santé
<b>ISO/DIS 12025 Mars 2011</b>	Nanomatériaux - Quantification de la libération de nano-objets par les poudres par production d'aérosols	Environnement / santé

### III.2. Contexte d'apparition de la problématique

Le débat public sur les nanotechnologies a été organisé par la Commission Nationale du Débat Public entre octobre 2009 et février 2010 (CNDP, 2010). Ce débat, qui avait pour objectif de répondre aux interrogations des diverses parties prenantes et d'éclairer les orientations stratégiques à adopter, a plutôt mis l'accent sur les lacunes qui persistent dans ce domaine encore relativement inconnu du grand public.

Des prises de position assez fortes ont été adoptées au cours du déroulement du débat. Certains participants ont même refusé d'y contribuer, allant jusqu'à manifester et empêcher la réalisation de réunions qui ont fini par être déplacées vers d'autres supports tel qu'Internet. Selon eux, le débat a été organisé trop tard par rapport à la diffusion déjà très large des nanotechnologies. Ceci a aussi contribué pour certains à la sensation d'être mis devant le fait accompli, et par conséquent, en présence d'un débat qui semblait vouloir promouvoir cette technologie plutôt que d'ouvrir réellement le débat sur les risques (le moratoire proposé lors des débats a été exclu, Sciences&Vie, 2010).

Néanmoins, les contributions des participants tout au long du débat, et notamment au travers des cahiers d'acteurs, ont permis de soulever plusieurs questions sur les difficultés relatives aux méthodes de quantification des nanoparticules et au degré d'incertitude associé (par rapport aux mesures mais aussi aux données toxicologiques commençant à ressortir d'études récentes) qui ont largement alimenté le débat.

La gestion des déchets contenant des nanoparticules a elle aussi été abordée au travers de l'importance de l'analyse du cycle de vie des produits sur laquelle plusieurs cahiers d'acteurs se sont penchés. La grande majorité des participants ayant abordé ce sujet s'accordent sur le fait que des études poussées pourraient déboucher sur des dispositions spécifiques à prendre en matière de gestion et traitement des déchets industriels et domestiques (CNDP, 2010). Si certains intervenants semblent dire que l'élimination des nanotubes de carbone s'avère être simple (« *C'est un composé qui ne contient que du carbone, donc il suffit de les incinérer et on obtient du CO<sub>2</sub>* » (chercheur au CNRS à Toulouse, CNDP, 2010)), des questions subsistent concernant les autres types de nanoparticules répertoriées.

Le recyclage des nanomatériaux a aussi été abordé mais il implique que des efforts soient fournis au moment de la conception des produits ce qui amène certains acteurs à demander que toute convention de financement de recherches sur les nanomatériaux prévoie un volet obligatoire sur l'analyse du cycle de vie, de récupération et de remise en ordre des déchets produits (ORDIMIP<sup>9</sup> dans CNDP, 2010). Ainsi, de même qu'il faudrait consacrer plus de crédit pour la recherche en toxicologie, des industriels du déchet et d'autres secteurs réclament que l'on puisse être capable de dégager des fonds substantiels pour les recherches sur les déchets, pour mettre en œuvre des protections et des filières de traitement spécifiques. En somme, il ressort des cahiers d'acteurs et des interventions lors de réunions publiques qu'il ne suffit pas d'être vigilant sur les résultats des études de toxicité pour l'homme, cette vigilance doit être exercée en parallèle, au travers de recherches de toxicité des nanoparticules sur l'environnement et par une évaluation des risques que génèrent leur production, leur transport et leur utilisation dans des nanomatériaux y compris au niveau de la gestion de leurs déchets. Ceci doit être complété également par une surveillance des impacts, à l'aide de mesures tout au long du cycle de vie des nanomatériaux (CNDP, 2010).

Du point de vue de la législation, il est considéré que le cadre réglementaire actuel pour les déchets est inadéquat pour les nanodéchets, sur plusieurs niveaux (Franco et al., 2007). Tout d'abord, la législation couvre des flux de déchets de l'ordre de la tonne et n'est donc pas utilisable telle quelle pour les nanodéchets. Par ailleurs, les seuils d'émissions et limites d'exposition ne sont pas incluses, principalement à cause du manque de connaissances sur le sujet. Dans cette situation, aucun acteur des nanomatériaux et nanodéchets n'a d'obligation et de responsabilité spécifique. Cependant, compte tenu de l'augmentation des travaux de recherche sur cette thématique, des réglementations plus strictes sont attendues dans les années à venir (Boldrin et al., 2011). Au niveau français, deux décrets parus le 19 février 2012 au Journal officiel prévoient la mise en place d'un dispositif de déclaration obligatoire des quantités et des usages des substances nanoparticulaires ou des nanomatériaux produits, importés ou distribués en France. Ils visent ainsi un suivi des nanomatériaux par le biais d'une déclaration obligatoire périodique de fabrication, d'importation ou de distribution des « nano », ou de matériaux pouvant en rejeter (déclaration annuelle obligatoire à partir du 1er janvier 2013).

---

<sup>9</sup> Observatoire Régional Des Déchets Industriels en Midi-Pyrénées

### III.3. Risques sanitaires des nanotechnologies

Peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité pour l'homme des nano-objets et des nanomatériaux. Tandis que le règlement REACH<sup>10</sup> oblige les producteurs à une évaluation des substances chimiques produites à plus de 10 tonnes par an, la règle semble ne pas concerner les nanosubstances. De plus, aucune analyse du cycle de vie de ces nanomatériaux n'a été réalisée de façon approfondie.

Il a cependant déjà été démontré que les composés particulaires ultra-fins de la pollution atmosphérique émise notamment par les usines et les moteurs diesel présentent des propriétés toxiques susceptibles d'entraîner des effets néfastes sur la santé humaine (pathologies allergiques respiratoires – rhinite, asthme, bronchite – et troubles cardiovasculaires, notamment chez les personnes fragilisées). Ces propriétés spécifiques pourraient s'appliquer aux nano-objets manufacturés (INRS<sup>11</sup>). Par ailleurs, plusieurs publications récentes - dont la validité des modèles animaux ou *in vitro* utilisés, et leur extrapolation éventuelle à l'homme doit encore être analysée - ont ainsi mis en évidence la dangerosité potentielle de certains nanomatériaux, notamment les nanotubes de carbone ou encore les nanoparticules de chrome-cobalt (AFSSET, 2010).

#### II.3.1 Voies de contamination

Les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme humain par trois voies : respiratoire, cutanée et digestive (d'après l'INRS).

**L'appareil respiratoire** constitue la voie majeure de pénétration des nano-objets et notamment des nanoparticules et des nanofibres dans l'organisme humain. Les nanoparticules et les nanofibres, une fois inhalées, peuvent soit être exhalées, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire que sont les voies aériennes supérieures (les fosses nasales, la bouche, le pharynx et le larynx), l'arbre trachéo-bronchique (la trachée, les bronches et les bronchioles) et les alvéoles pulmonaires. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans le poumon profond (dans les alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les particules plus petites, quant à elles, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique.

Les nano-objets peuvent, également, se retrouver dans le **système gastro-intestinal** après avoir été ingérés ou après déglutition lorsqu'ils ont été inhalés.

La **pénétration transcutanée** des nano-objets est une hypothèse encore à l'étude. L'épiderme, lorsqu'il est en bon état, constitue une barrière efficace à la pénétration des particules. Les expériences montrent néanmoins qu'il existe un gradient de taille : plus leur diamètre est petit, meilleure sera leur pénétration à travers l'épiderme. Les propriétés de surface et l'élasticité des nano-objets ainsi que le sébum, la sueur, les pores, les irritations locales (égratignures, eczéma...) et les flexions répétées de la peau sont également des facteurs susceptibles de favoriser la pénétration percutanée des nano-objets.

#### II.3.2 Devenir dans l'organisme et effets potentiels sur la santé

La toxicité des nano-objets inhalés dépend en partie de leur dépôt dans l'arbre respiratoire (région, quantité...) mais également de la capacité de ce dernier à les éliminer partiellement ou totalement (processus de clairance). Deux procédés sont impliqués (d'après l'INRS) :

- l'élimination chimique, qui consiste en la dissolution de nano-objets solubles dans les fluides biologiques.
- l'élimination physique, qui consiste au transport des nano-objets non solubles ou peu solubles vers un ou plusieurs autres sites de l'organisme et en particulier vers la bouche et le nez. Les mécanismes impliqués dans l'élimination physique diffèrent selon les régions du système respiratoire considérées. Les nano-objets insolubles qui se déposent dans les voies aériennes supérieures et dans l'arbre trachéo-bronchique sont principalement éliminés par transport muco-ciliaire en direction du nez et de la bouche. Ils peuvent alors être soit déglutis (et ainsi accéder au système digestif) ou soit être rejetés vers l'extérieur (éternuement, mouchage). Au

<sup>10</sup> Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances

<sup>11</sup> Institut National de Recherche et de Sécurité

niveau des alvéoles pulmonaires, ce sont généralement des cellules immunitaires épuratrices nommées macrophages qui prennent en charge l'élimination des nano-objets insolubles par un mécanisme de digestion appelé phagocytose. Cependant, plusieurs études semblent indiquer que les nano-objets individuels, c'est-à-dire non agrégés et non agglomérés, ne sont pas phagocytés de façon efficace par les macrophages. Il peut en résulter une accumulation importante de nano-objets dans les alvéoles pulmonaires ainsi qu'une plus grande interaction avec les cellules de ces alvéoles. Cette surcharge est susceptible de causer une inflammation pouvant conduire au développement de certaines pathologies pulmonaires.

Les nano-objets inhalés ou ingérés sont de surcroît capables, contrairement aux autres poussières, de franchir les barrières biologiques : nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale et placentaire et de migrer vers différents sites de l'organisme (processus de translocation). Ils peuvent ainsi rejoindre les tissus interstitiels du poumon et passer dans le sang et la lymphe. Ils peuvent alors atteindre divers organes notamment les plus irrigués comme le foie, le cœur ou la rate dans lesquels ils pourraient causer divers dommages. Ils peuvent également traverser la muqueuse nasale et être transportés via les nerfs jusqu'au cerveau (INRS).

### II.3.3 Mécanismes de toxicité

En raison de leur taille extrêmement réduite, les nanoparticules possèdent une grande surface spécifique et une forte mobilité, elles sont ainsi très réactives à leur environnement.

Il n'est pas encore possible de déterminer l'ensemble des dangers potentiels pour la santé associés aux nanoparticules. Une évaluation des risques classique qui se fonderait uniquement sur la base de la concentration massique ne semble pas pertinente, car les effets observés ne dépendent pas nécessairement de la masse, tout au moins pas uniquement. On ne peut pas non plus établir un rapport direct entre le nombre de particules et leurs effets. La nature, la surface spécifique, la structure et la composition chimique de la surface de ces particules jouent un rôle essentiel dans les effets possibles sur la santé. Chaque type de particule doit par conséquent être considéré individuellement.

Kirchner *et al.* (2005) distinguent trois causes potentielles de toxicité des nanoparticules :

- la toxicité chimique des matériaux à partir desquels elles ont été réalisées : un relargage est en effet probable du fait du grand ratio volume/surface des nanoparticules.
- leur petite taille : les nanoparticules peuvent pénétrer les cellules et/ou se coller aux membranes cellulaires et gêner le fonctionnement cellulaire, même dans le cas de nanoparticules inertes.
- leur forme : les bâtonnets ou les nanotubes de carbone peuvent facilement percer les membranes cellulaires.

Selon l'OFEV (2010), les nanodéchets doivent être considérés comme dangereux si :

- en raison de leur composition et de leurs propriétés chimiques, ils doivent être classés comme toxiques, dangereux ou écotoxiques (« voie classique »),
- ou en raison de leurs propriétés nano-spécifiques, il n'est pas possible d'exclure des impacts négatifs sur la santé, la sécurité ou l'environnement (« voie nano »).

Un projet de directive destinée aux entreprises qui fabriquent ou transforment des nanomatériaux ou qui traitent des nanodéchets est en cours de rédaction en Suisse. Le champ d'application de cette directive comprend les déchets générés lors de la production et de la transformation des nanomatériaux. D'éventuelles propositions pour le traitement en fin de vie des produits contenant des nanomatériaux seront formulées dans une phase ultérieure.

L'US EPA a classé les nanotubes de carbone comme déchets dangereux (Bystrzejewska-Piotrowska *et al.*, 2009).

En France, à ce jour, aucune classification particulière n'a été mise en place. Néanmoins, un des deux décrets paru le 19 février 2012 précise les organismes auxquels l'Anses pourra transmettre les informations qu'elle détient (l'AFSSAPS, de l'InVS, de l'INRS, de l'INERIS, etc.) et qui pourront ainsi participer au dispositif de déclaration afin « de mieux connaître ces substances et (...) de collecter les informations disponibles sur les propriétés toxicologiques et écotoxicologiques » (Ministère de l'Ecologie).



### II.3.4 Conclusions sur la toxicité

Par rapport à la toxicité spécifique des nanoparticules, on a pu voir que les données existantes sont très limitées et surtout, qu'il n'existe pas de nanoparticule générique. Pour chaque nanoparticule, une évaluation des risques devra donc être réalisée, partant de l'hypothèse minimale que les NP présentent au moins la même toxicité et qu'elles sont probablement plus dangereuses que les particules de taille micrométrique de même nature chimique.

### II.3.5 Protection des travailleurs du déchet

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de mesure établie ou qui fasse l'objet d'un consensus pour caractériser l'exposition de professionnels à proximité immédiate des procédés ou des opérations mettant en œuvre des nanoparticules.

Afin de protéger les travailleurs, une traçabilité réelle et un inventaire systématique des nanomatériaux et des industries les utilisant constitue un pré-requis indispensable. C'est l'un des enjeux de la déclaration obligatoire des nanoparticules, prévue dans les lois Grenelle, qui fait l'objet d'un décret d'application publié le 19 février 2012.

L'inhalation, la transmission par voie cutanée et la combustion/explosion sont les principaux risques liés à la manipulation de nanomatériaux ou de nanodéchets. Pour limiter l'exposition des travailleurs, la première approche consiste à éviter la libération des particules dans l'air (stabilisation dans une matrice solide et/ ou confinement des matériaux). Si cela n'est pas possible, des Equipements de Protections Individuelles (EPI) doivent être utilisés : gants, masques, combinaisons, chaussures de sécurité. L'efficacité des EPI classiques pose cependant question, du fait des propriétés particulières des nanomatériaux.

Wang et Kasper (1991) ont ainsi supposé la limitation des propriétés de filtration (d'un masque par exemple) par effet de rebond thermique. Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée pour l'instant, pour des particules jusqu'à 2 nm (NanoSafe, 2008b). Bien que les interstices et les fibres des filtres soient de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , les nanoparticules sont tout de même susceptibles d'être retenues par les filtres par des forces de Van der Waals, qui sont prédominantes à cette échelle. Par ailleurs, les particules de taille inférieure à 100 nm étant soumises à un mouvement Brownien de diffusion et de fait à un déplacement aléatoire, la probabilité de collision avec les fibres du filtre est augmentée. Ainsi, NanoSafe (2008b) rapporte qu'en deçà de 100 nm, plus les particules sont petites et plus la filtration est efficace : la Figure 1 montre en effet que ce sont les tailles intermédiaires (150 – 300 nm) qui ont le taux de pénétration maximum (MPPS : *Maximum Penetrating Particle Size*).

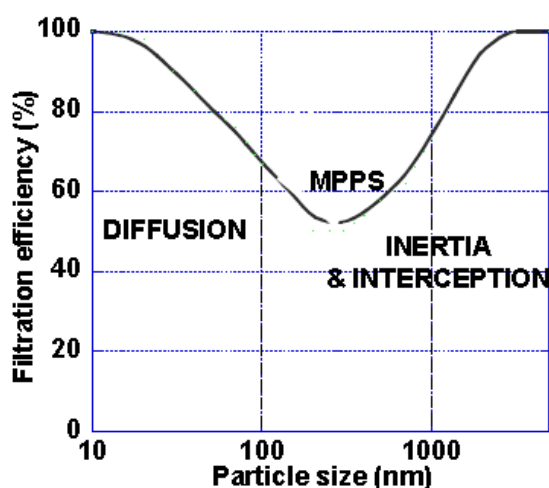


Figure 1 : Evolution de l'efficacité de filtration par matériaux fibreux en fonction de la taille des particules (d'après NanoSafe, 2008b).

De manière similaire, pour les filtres respiratoires électrostatiques, la MPPS est de l'ordre de 30 nm (Figure 2a). En conditions sèches, cette pénétration diminue avec le temps. Néanmoins, l'humidité liée à la respiration tend à faire augmenter la pénétration des particules après 2 heures d'utilisation. Des tests réalisés avec des nanoparticules de graphite confirment que pour les filtres HEPA (*High Efficiency Particulate Air*), le taux de pénétration décroît pour les plus petites particules (Figure 2b).

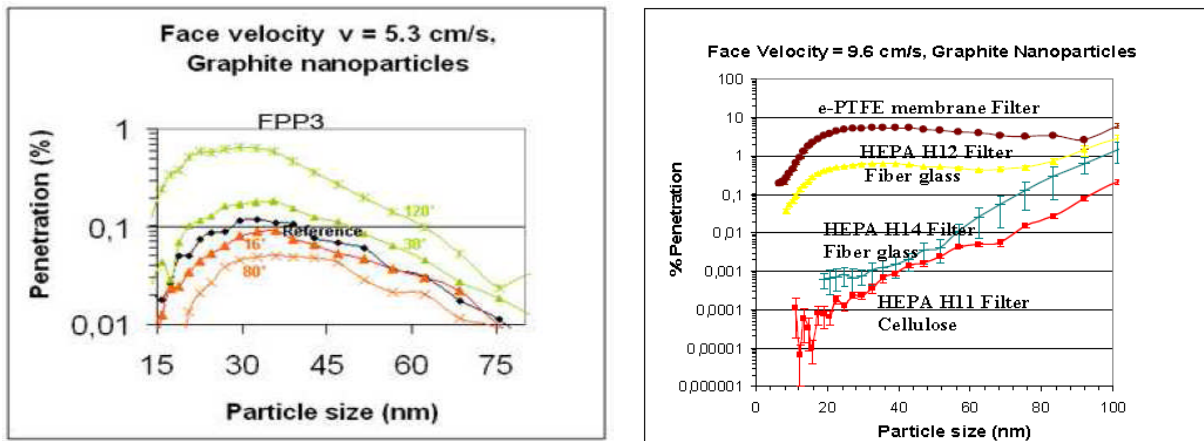


Figure 2 : Evolution de l'efficacité de filtration par (a) filtres respiratoires électrostatiques et (b) filtres HEPA, en fonction de la taille des particules (d'après NanoSafe, 2008b).

De manière générale, NanoSafe (2008b) conclut donc que les filtres sont plus efficaces pour les nanoparticules. Dans le cas particulier des masques filtrants, le risque est lié principalement à l'interstice entre le masque et le visage.

Des tests réalisés par Huang *et al.* (2007), avec un flux d'air imposé, ont montré que les matériaux tissés ont le même comportement que les filtres fibreux non tissés. Le MPPS est compris entre 100 et 500 nm et l'efficacité diminue avec la taille des particules. L'équipe de NanoSafe2 a réalisé également des tests sans flux d'air imposé, avec des nanoparticules de graphite de 40 et 80 nm. Dans ces conditions, plus proches des conditions réelles d'utilisation, les résultats obtenus avec le polyéthylène à haute densité (textile de type Tyvek<sup>®</sup>) sont meilleurs qu'avec le coton et le polypropylène.

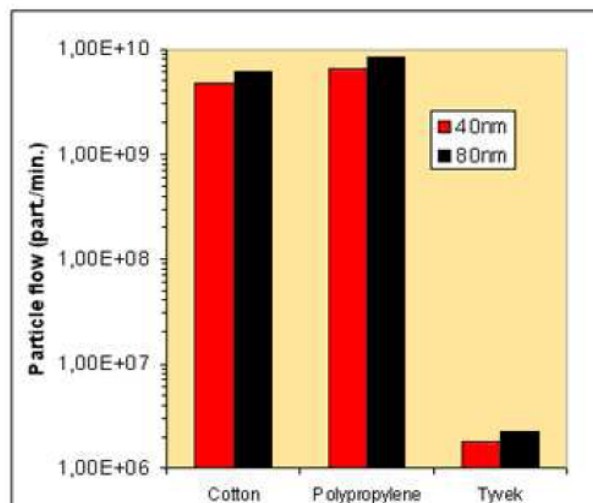


Figure 3 : Flux de particules de 40 et 80 nm passant à travers différents types de textiles (d'après NanoSafe, 2008b).

Concernant la protection cutanée, différents types de gants ont été testés. Malgré leur porosité, leur efficacité pour stopper les nanoaérosols est très importante. Cependant, ce résultat ne peut pas être extrapolé aux solutions liquides contenant des nanomatériaux et des tests complémentaires sont nécessaires. Il n'existe notamment pas d'expérience standard pour tester l'efficacité des gants en termes de barrière contre les nanomatériaux, même si dans certains rapports (exemple de NanoSafe) des recommandations sont faites par rapport à l'utilisation de deux paires en simultanément (NIOSH, 2008).

Enfin, le risque de feu et d'explosion dû aux nanoparticules mérite une attention spéciale car certains matériaux inorganiques non métalliques ainsi que la plupart des matériaux organiques et des métaux ont la capacité d'entraîner la formation de nuages de poussière potentiellement explosifs. Le principal

facteur d'influence sur la sensibilité d'ignition et la violence de l'explosion est la taille des particules ou plus précisément sa surface spécifique (plus la particule est petite, plus la surface spécifique augmente). On constate alors une augmentation de la violence de l'explosion et de la sensibilité d'ignition. Pour certains matériaux, cette tendance n'est plus vraie quand les particules ont un diamètre de quelques micromètres. Mais il n'existe encore aucune donnée sur la taille limite des particules à partir de laquelle l'explosion ne se produira pas. A notre connaissance, aucune expérience n'a encore été réalisée sur ce sujet.

## II.4 Sources de nanodéchets

Il n'existe aucune définition officielle des nanodéchets dans les cadres réglementaires actuels relatifs aux déchets. Quelques définitions ont été proposées par des chercheurs ou des institutions académiques, cependant, Boldrin et al. (2011) considèrent que ces définitions sont soit incomplètes soit non satisfaisantes du point de vue du traitement des déchets. En particulier, ces définitions ne font pas de distinction entre la responsabilité liée à la production et celle liée la détention de nanodéchets. Les auteurs ont donc établi une définition qui distingue les déchets de production ou de refus de fabrication (appelés nanodéchets manufacturés) des produits en fin de vie contenant des nanomatériaux. Cette distinction permet notamment de simplifier la quantification. En effet, les nanodéchets manufacturés peuvent être estimés à partir des rendements et des données des procédés de production. Pour les produits en fin de vie contenant des nanomatériaux, des facteurs bien différents doivent être pris en compte, comme par exemple les comportements des consommateurs, les schémas de traitement des déchets, etc. Boldrin et al. (2011) introduisent également la notion de « capacité à être collecté », de manière à distinguer les nanodéchets de la pollution (émission de nanoparticules).

Différents types de nanodéchets peuvent être considérés (Tableau 7).

**Tableau 7 : Différents types de nanodéchets et leurs sources.**

Type de nanodéchets		Sources
Nanodéchets manufacturés	Déchets de nanomatériaux purs	Refus de fabrication et déchets de production de l'industrie manufacturière de nanomatériaux
	Objets souillés par des nanomatériaux (récipients, chiffons ou EPI jetables)	Industrie manufacturière de nanomatériaux
	Suspensions liquides de nanomatériaux	Effluents industriels Effluents de laboratoires de recherche Effluents ménagers
	Résidus provenant de la R&D	Laboratoires de recherche
Produits d'usage courant en fin de vie, contenant des nanomatériaux		OM, DIB

La première source de nanodéchets est l'industrie productrice de nanomatériaux (nanodéchets manufacturés). La production de certains nanomatériaux est elle-même hautement productrice de nanodéchets, qu'il s'agisse de **déchets de production ou de refus de fabrication**. C'est le cas principalement des méthodes de production « top down », qui regroupent des procédés mécaniques (broyage, frittage...), lithographiques (dessin à l'aide d'une pointe à balayage), la production d'agrégats en phase gazeuse (vaporisation suivie de condensation), l'érosion (par exemple laser) et la pyrolyse laser. A l'inverse, les méthodes « bottom up » (synthèse chimique, auto-assemblage d'atomes ou de molécules) produisent moins de déchets (MEDD, 2006). Pour la fabrication de fullerènes, par exemple, une étude montre que seulement 10 % du matériau manufacturé est utilisable alors que le reste est envoyé en décharge (RCEP, 2008). Ces déchets issus de l'industrie sont principalement sous forme pure (non mélangée) et relativement stables dans le temps (faible diversité des matériaux fabriqués).

La fabrication et l'utilisation de nanomatériaux engendre également la production **d'objets souillés par des nanomatériaux**, qui doivent être éliminés : par exemple, les récipients, des chiffons ou des équipements de protection individuelle jetables. L'OFEV (2010), en se basant sur les recommandations du programme Nanosafe, considère que tous les objets d'équipement entrant en contact avec des nanoparticules doivent être considérés comme nanodéchets après utilisation.

Des nanodéchets peuvent également être produits par des laboratoires de recherche (CEA, CNRS, universitaires, industriels). Ces **résidus de la R&D** sont de nature beaucoup plus variée que les

déchets industriels, mais représentent des quantités bien plus faibles (production de nanoparticules de l'ordre du kilogramme par les laboratoires, contre plusieurs milliers de tonnes par le secteur industriel).

Des **matrices solides (ou produits d'usage courant en fin de vie) contenant des nanomatériaux** sont également source de nanodéchets. Les nanomatériaux étant en effet présents dans de nombreux produits manufacturés pour le grand public, une production disséminée de nanodéchets peut avoir lieu, dans les OM et les Déchets Industriels Banals (DIB), sans pour autant qu'une séparation de ces déchets spécifiques soit possible. Le déchet ne pourra alors pas être dirigé vers une filière spécifique et sera traité comme un déchet non dangereux. Se pose cependant la question du devenir de ces substances dans les filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. En particulier, des nanoparticules non liées peuvent être relarguées par des résidus de peinture, de cosmétiques ou de produits pharmaceutiques ; à l'inverse, Bystrzejewska-Piotrowska (2009) estime peu probable que des nanoparticules se détachent d'éléments structurels.

Enfin, des **suspensions liquides de nanomatériaux** peuvent être éliminées comme déchet (effluent liquide), que ce soit par les industriels producteurs de nanomatériaux, par les laboratoires ou par les particuliers.

Différentes classifications des nanodéchets peuvent être employées, comme par exemple la composition chimique du nanodéchet, les propriétés physico-chimiques du matériau, les possibles voies de traitement du déchet ou sa dangerosité (Boldrin et al., 2011). Musee (2011) établit une classification basée sur le risque, selon laquelle les nanodéchets sont rangés en cinq classes de risque en fonction de leur dangerosité et des potentielles voies d'exposition. Cette méthode souffre cependant du manque d'information relatif à la toxicité des nanomatériaux.

Boldrin et al. (2011) créent donc une classification basée sur (1) la localisation du nano-élément dans le déchet et (2) les propriétés visibles ou attendues du nanodéchet. Ces données sont en effet utiles à la fois à l'industrie du déchet et aux législateurs. Cette classification intègre également des informations sur l'origine du nanodéchet et l'état physique du déchet brut (Tableau 8).

**Tableau 8 : Méthodes de classification pour les nanodéchets (d'après Boldrin et al., 2011).**

<b>Origine/ présence dans le déchet</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Absence de NP</li> <li>- Contamination par des NP</li> <li>- Déchet contenant des NP</li> </ul>
<b>Etat physique du déchet</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solide</li> <li>- Liquide</li> <li>- Gazeux</li> </ul>
<b>Localisation de la nanostructure dans le déchet</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En vrac</li> <li>- En surface</li> <li>- En suspension</li> </ul>

## II.5 Modes de transfert

Il n'existe actuellement pas de filière de collecte spécifique aux nanodéchets, ni de réglementation particulière quant à leur stockage, conditionnement et transfert. Ils arrivent d'ores et déjà sur les centres de traitement mais aucune formation des personnels ou procédure spécifique n'est en place. En particulier ces déchets ne sont pas identifiables et arrivent en mélange avec d'autres déchets qui ne contiennent pas de nanoparticules.

Les connaissances sont actuellement très limitées sur la mise en circulation de nanoparticules dans l'environnement. Les recherches industrielles sont à la fois confidentielles et cloisonnées, portant d'un côté sur les propriétés des nanoparticules au moment de leur production et de l'autre, sur le comportement des matériaux qui les incorporent par la suite. Aussi, les entreprises productrices n'ont pas connaissance des éventuels résultats obtenus par les industries en aval (par exemple en ce qui concerne le devenir des nanoparticules lors de la destruction des pneumatiques).

Face à ce constat et considérant que les risques liés à la manipulation des nanodéchets ne sont pas encore maîtrisés, l'application du principe de précaution est souvent recommandée. La RSRAE<sup>12</sup> (2004) notamment, estime que les risques liés à la manipulation de nanoparticules sont

<sup>12</sup> Royal Society and Royal Academy of Engineering

particulièrement importants lors de la gestion des déchets et suggère aux fabricants d'éditer des procédures décrivant comment ces matériaux doivent être manipulés en fin de vie. C'est le cas de Nanocyl, par exemple, fabricant de nanotubes de carbone, qui délivre des directives pour l'utilisation de ses produits en fin de vie : « les contenants vides et les protections souillées doivent être stockés dans des sacs plastiques qui seront fermés et pourront être incinérés, puisque les nanotubes de carbone seront convertis en CO<sub>2</sub> lors de l'incinération ». De même, l'AFSSET (2010) recommande la construction d'un référentiel ou cadre normatif permettant de caractériser les émissions de nanomatériaux par les produits contenant des nanomatériaux manufacturés en fin de vie.

L'entreposage des nano-objets présente un aspect particulier en raison de leurs caractéristiques granulométriques et de leur réactivité de surface. Le faible diamètre des composés augmente les temps de sédimentation et facilite la remise en suspension. L'INRS recommande donc que les nano-objets soient stockés dans des réservoirs ou emballages totalement étanches et soigneusement fermés. Ces réservoirs doivent être entreposés dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition ainsi que de matières inflammables. Les déchets, notamment les matériels, les conditionnements, les filtres, les équipements et les vêtements contaminés, doivent être sortis de la zone de production conditionnés dans des sacs fermés, étanches et étiquetés.

De même, l'ORDIMIP (2009a) préconise de séparer les nanodéchets des autres déchets dès leur production et d'identifier leurs contenants clairement dans les locaux de stockage de déchets, afin d'une part de permettre une protection des personnels des centres de traitement et d'autre part, d'éviter la dilution et la « contamination » d'autres déchets par les nanoparticules.

Le groupe de travail « Elimination des nanodéchets » de l'OFEV suisse (2010), quant à lui, suggère de conditionner les nanodéchets sous forme de pâtes ou de granulés et non sous forme pulvérulente, afin de réduire le potentiel de dissémination lors de manipulations ultérieures. Ils doivent être emballés dans des sacs plastiques doubles placés dans des caisses solides.

Enfin, NanoSafe (2008a) précise de conditionner les poudres dans des sacs antistatiques, à l'intérieur de conteneurs qui pourront être réutilisés par la suite. Les poudres métalliques doivent être conditionnées dans des conteneurs métalliques et les minéraux oxydés dans des conteneurs en plastiques.

### **Cas des déchets produits par les laboratoires**

L'ORDIMIP (2009a), dans le cadre d'une étude sur les nanoparticules dans les déchets, a constaté des pratiques très hétérogènes vis à vis des déchets contenant des nanoparticules dans les laboratoires, faute de solutions adéquates. Certains stockent leurs déchets en attendant une solution satisfaisante. D'autres éliminent ces déchets avec les déchets dangereux sans autre précaution particulière. D'autres, enfin, renvoient leurs déchets directement vers le réseau collectif. On peut citer l'exemple de l'Université d'Oxford qui, suite à la classification des nanotubes de carbone comme dangereux par l'agence environnementale au Royaume Uni, impose à ses laboratoires de traiter les déchets contenant plus de 0,1% (massique) de nanotubes non liés (i.e. non fixés sur une matrice) comme des déchets dangereux.

## **II.6 Modes de traitement et valorisation**

A l'heure actuelle, il n'existe ni méthode ni préconisation pour la prise en compte du risque particulier que pourraient poser des déchets comprenant des nanoparticules (MEDD, 2006). Ces dernières arrivent aujourd'hui sur des installations de traitement « classiques » qui ne sont pas toutes en capacité de les retenir ou de les détruire. On en sait en effet très peu sur le sort des nanomatériaux au cours du traitement et de l'élimination des déchets (pendant le broyage, le traitement biologique, la combustion et/ou stockage) (Reinhart *et al.*, 2010).

L'INRS et le programme Nanosafe (2008a et 2008b) considèrent qu'une fois placés en conditionnement étanche, les nanodéchets peuvent être traités dans des installations classiques (incinération ou stockage). A l'inverse, l'ORDIMIP (2009) juge indispensable de réaliser des adaptations sur les centres de traitement, d'orienter les déchets vers des filières mieux adaptées ou, en dernier recours, de créer une filière dédiée. L'OFEV suisse (2010) quant à elle, sur la base du principe de précaution, recommande de ne pas éliminer de grandes quantités de nanodéchets dans les UIOM.

En l'absence de données réelles et sur la base de dires d'experts, ObservatoryNano a estimé que les potentiels d'exposition lors de la fin de vie des produits contenant des nanomatériaux est faible à modéré (Tableau 9). Ce potentiel dépend principalement de la manière dont les NP sont incorporées dans le produit : ainsi pour des produits textiles, le risque de relargage estimé est faible pour des NP liées, modérées pour des NP tissées et fort pour des NP libres (dans la garniture) (Ross et Aitken, 2011). Le potentiel d'exposition pour la santé humaine est globalement faible, puisque les hommes n'entreront vraisemblablement pas en contact avec les nanomatériaux, sauf en cas de relargage environnemental. Le potentiel d'exposition pour l'environnement peut lui être jusqu'à fort (NP libres) ; en particulier si les déchets sont broyés ou incinérés avec une combustion incomplète. Pour le secteur du bâtiment, le potentiel d'exposition dépend principalement du mode de démolition employé : le risque de relargage à partir de la matrice est plus élevé si le traitement des déchets est réalisé par explosion/combustion ou broyage (Ross et Aitken, 2010a).

**Tableau 9 : Potentiel d'exposition de différents types de NM lors de la fin de vie des produits (d'après Ross et Aitken, 2010a et b et Ross et Aitken, 2011).**

Application	Type de NP	Incorporation dans le produit	Potentiel d'exposition en fin de vie	
			Sur la santé humaine	Sur l'environnement
<b>Secteur textile</b>				
Protection UV Textile médical Tissus antimicrobiens	ZnO, NanoArgile TiO <sub>2</sub> , MgO Argent, or NTC	Fibres composites Nanocapsules Tissé ou filé	Faible	Modéré : relargage possible
Stockage d'énergie Imperméabilité	NP semi-conducteur Nanosphères	Incorporé dans les fibres textiles	Faible	Faible : relargage improbable
Equipement sportif	NP métalliques ZnO, SiO <sub>2</sub>	Garniture textile	Modéré : risque d'abrasion du fait de l'usure	Fort
<b>Secteur du bâtiment</b>				
Additifs pour le ciment	Nanosilice NTC	Ajout dans le mélange ciment	Faible à modéré	Faible à modéré
Revêtements	TiO <sub>2</sub> , silice, SiO <sub>2</sub>	Non spécifié	Faible à modéré	Faible à modéré
<b>Secteur biomédical</b>				
Nanomédicaments Traceurs biomédicaux Implants	Fullerènes NTC Titane	Non spécifié	Faible	Modéré : relargage possible via les effluents de STEP
<b>Secteur de la chimie (additifs)</b>				
Protection solaire (cosmétiques) Filtres UV (lunettes)	TiO <sub>2</sub> ZnO	Non spécifié	Modéré : exposition possible si les traitements en STEP ne sont pas efficaces	Fort, via les STEP
Ferrofluides (ex : liquides de frein)	NP ferromagnétiques	Non spécifié	Faible	Modéré à fort, via les STEP
Pigments	NP de graphite	Non spécifié	Faible	Modéré à fort, via les STEP

Face à ces différents avis, il convient d'évaluer, filière par filière, les données scientifiques disponibles.

### II.6.1 Prétraitement sur place

L'OFEV (2010) recommande autant que possible de traiter les nanodéchets sur leur lieu de production, afin qu'ils perdent leur caractère nanoscopique. Des méthodes sont proposées (par exemple dissolution de nanomatériaux métalliques dans des bains acides, frittage à haute température), mais leur efficacité mériterait d'être confirmée.



## II.6.2 Valorisation matière des déchets/recyclage

Le recyclage des nanomatériaux requiert la séparation des nanodéchets, le démantèlement de leurs composants (par exemple des couches composites d'un produit domestique) et leur récupération chimique ou physique (Bystrzejewska-Piotrowska, 2009). Seules certaines particules ont une valeur suffisante pour que leur recyclage soit économiquement rentable (des recherches sont faites sur les particules d'or par exemple) (ORDIMIP, 2009a). La récupération des métaux lourds des batteries a aussi été envisagée, afin de limiter leur relargage dans l'environnement. Nanosafe (2008) suggère également la réutilisation des poudres conditionnées en sac étanches. Concernant les produits d'usage courant contenant des nanomatériaux, la mise en place d'étiquettes RFID (*Radio-Frequency Identification*) sur les nanoproduits pourrait faciliter leur ségrégation durant le traitement des déchets (Bystrzejewska-Piotrowska, 2009).

Actuellement, on ne connaît cependant pas de méthodes standardisées, ni de procédés commerciaux.

## II.6.3 Incinération

Le devenir des nanoparticules au sein d'un incinérateur n'a pour l'instant été que peu étudié. En l'absence de travaux de recherche supplémentaires, l'OFEV (2010) recommande de ne pas éliminer en UIOM les nanodéchets provenant d'activités de production et de transformation contenant des proportions élevées de nanoparticules et de nanotubes libres.

Toutefois, on peut raisonnablement penser que les nanoparticules de nature organique sont détruites lors de l'incinération (ORDIMIP, 2009b). Ce sont les nanoparticules minérales et métalliques qui soulèvent le plus de question. En particulier, leur température de fusion, mais aussi leur potentiel d'agglomération doivent être évalués (2009b). Les températures de fusion sont connues pour des particules de taille classique (par exemple, 2 400 °C pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit supérieure aux températures d'incinération classiques), mais l'ORDIMIP suggère que la vitesse de combustion des nanoparticules pourrait être inférieure à celle de particules plus grosses et remet de fait en question cette température de fusion pour les nanoparticules. Une seule étude a été réalisée sur la réactivité thermique des matériaux carbonés (Cataldo, 2002), qui indique une stabilité thermique des nanotubes de carbone proche de celle du diamant (i.e. environ 850 °C), alors que les fullerènes sont considérés comme étant moins stables.

Par ailleurs, des tests de combustion devraient être réalisés afin d'évaluer si les nanoparticules qui ne fondent pas restent sous forme nanoparticulaire ou s'agglomèrent par frittage avec d'autres particules. Le rapport du MEDD (2006), sans véritable justification scientifique, admet l'hypothèse d'une forte tendance à la réagglomération des nanoparticules à haute température pour estimer qu'il est peu probable qu'il puisse en exister dans les rejets gazeux des incinérateurs. Les travaux de P. Guiraud, du LISBP<sup>13</sup> vont dans ce sens : en déposant sur une plaque des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  en suspension et après évaporation du liquide, il a été constaté que les nanoparticules s'agglomèrent immédiatement lors de l'évaporation du liquide (résultat non publié, cité dans ORDIMIP, 2009b). Les conditions requises pour que le frittage ait lieu sont le contact entre les nanoparticules et le temps de contact de ces particules. Dans un incinérateur à lit fluidisé, à cause de l'injection d'air chaud, les collisions entre particules sont fréquentes, mais le temps de contact peut ne pas être assez élevé pour produire le frittage.

Dans cette hypothèse d'agglomération, soit les nanoparticules se retrouvent dans les mâchefers soit elles sont transportées sous forme plus "grosse" vers les filtres. A ce jour, il n'existe pas de protocole de prise en compte des nanoparticules dans les mâchefers qui sont utilisés en sous-couche routière et donc en contact avec le milieu naturel. Cependant, la réglementation relative aux matériaux pulvérulents peut s'appliquer :

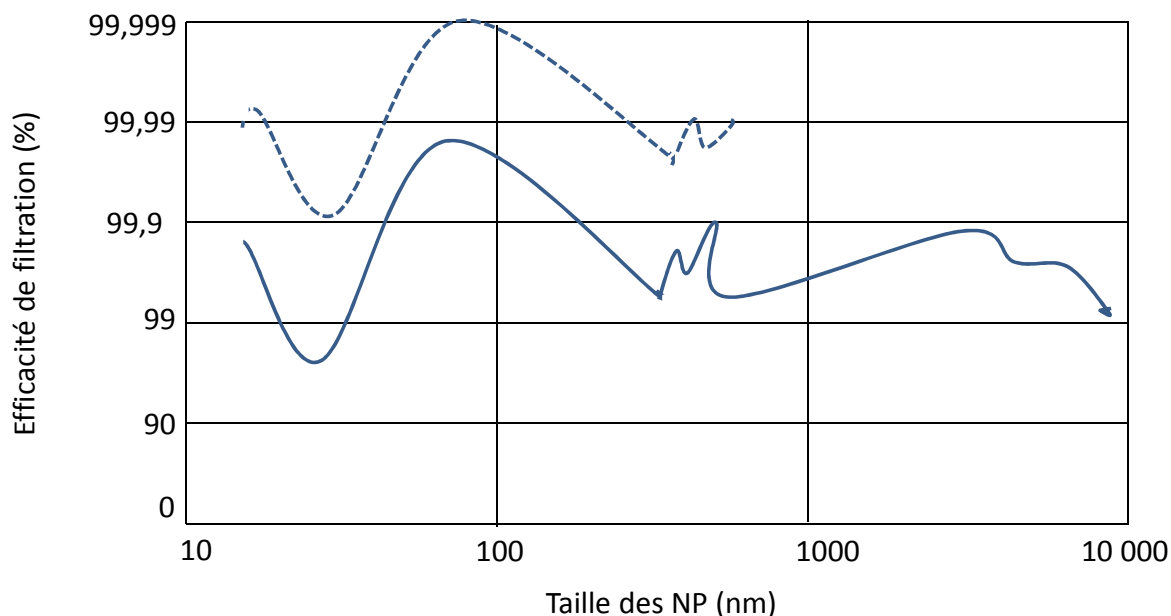
- l'arrêté du 28-10-2010 prévoit le refus d'admission de déchets pulvérulents (inférieur à 45  $\mu\text{m}$ ) en ISDI.
- l'arrêté du 06-07-2011 prévoit le refus d'admission de déchets pulvérulents (inférieur à 45  $\mu\text{m}$ ) en ICPE rubrique 2515 - 2516 ou 2517.

A l'inverse, si la réagglomération des nanoparticules n'a pas lieu, celles-ci sont transportées dans les fumées. Les filtres d'incinérateur n'ont pas été initialement conçus pour des particules si fines. Les filtres retenant les nanoparticules sont des filtres d'ultrafiltration qui produisent une perte de charge

---

<sup>13</sup> Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés de l'INSA de Toulouse.

trop importante pour le fonctionnement correct d'un l'incinérateur. D'après le compte-rendu de l'ORDIMIP (2009b), les filtres à manche, majoritairement utilisés pour le traitement des fumées des incinérateurs, captent les particules jusqu'à 5 à 8 µm. Lors de l'incinération de déchets, avec un traitement des fumées composé d'un électrofiltre, d'un laveur humide et d'une Réduction Sélective Catalytique des Nox (SCR), Burtcher *et al.* (2002) ont obtenu des efficacités de captage des nanoparticules produites (comprises entre 10 et 100 nm) comprises entre 99 et 99,99 % pour l'électrofiltre seul et comprises entre 99,95 et 99,995% pour la chaîne de traitement complète (Figure 4). Partant de ce résultat, Mueller et Nowack (2008) considèrent que les nanoparticules manufacturées sont efficacement filtrées lors de leur incinération.



**Figure 4 : Efficacité de filtration des particules ultra-fines lors de l'incinération de déchets (d'après Burtcher *et al.*, 2002).**

Chaîne de traitement des fumées : électrofiltre (ESP) + lavage humide + deNox SCR (réduction sélective catalytique des Nox)  
 Mesure par SMPS (Scanning Mobility Particle Size) pour les particules < 1 µm ; Mesure par comptage particulaire (OPC) pour les particules > 1 µm

Pour gérer les cendres volantes produites par l'incinération des déchets, il a été proposé un inertage expérimental thermique par torche à plasma (vitrification) qui présente l'inconvénient d'être très coûteux énergétiquement (MEDD, 2006). Les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) produits sont stabilisés puis enfouis en installation de stockage de classe 1 ; l'étanchéité de ce type d'installation aux NP n'a cependant pas été vérifiée.

Bien que peu d'études directement relatives à l'incinération des nanoparticules aient été mises en évidence, les résultats de projets connexes pourraient contribuer à un apport de connaissance sur ce sujet.

Le programme de recherche national 'NanoFeu' regroupant différents partenaires<sup>14</sup> s'intéresse à l'introduction de nanoparticules dans des matrices de polymères comme alternative aux systèmes d'ignifugation usuellement employés (projet en cours). L'étude de la réaction au feu de polymères comportant des nanoparticules pourrait contribuer à une meilleure connaissance des comportements de ces nanoparticules face à une dégradation thermique.

Font *et al.* (2010) ont quant à eux étudié la formation de dioxines et de furanes lors de la combustion de polychlorure de vinyle (PVC) en présence de nanoparticules de fer, selon deux régimes de température (375 et 850 °C). En effet, la présence de composés métalliques comme le fer ou le cuivre est un élément clé dans la formation de dioxine et de furanes dans la zone de post-combustion des incinérateurs (Halonen *et al.*, 1997 ; Ryan et Altwicker, 2004). Les résultats de cette étude montrent

<sup>14</sup> INERIS, Laboratoire national de Métrologie et d'Essais, Ecole des Mines d'Alès, Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés et Plastics Europe.



que la présence de nanoparticules de fer favorise fortement la formation chlorobenzènes, chlorophénols et de PCDD et PCDF<sup>15</sup> lors de la combustion à 375 °C, alors que l'impact n'est pas clair pour des températures plus élevées (850°C). Ceci peut être expliqué par une fonction duale des particules de fer : synthèse/chlorination de composés aromatiques du fait de la présence de chlorures de fer à des faibles températures et réaction de craking/oxydation à plus haute température, pour lesquelles le fer est présent à l'état oxydé.

Yoo et Kwak (2011) ont évalué l'impact de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> encapsulées dans du PVC, comme catalyseur de décomposition de composés chlorés, dans le but de réduire les émissions de dioxines lors de l'incinération de PVC sans traitement approprié des dioxines. L'hypothèse de base est que la présence de nanoparticules au sein même du matériau PVC augmente les chances de contact des catalyseurs avec les dioxines. Les émissions de PCDDs, PCDFs, et PCBs<sup>16</sup> ont ainsi pu être réduites de 40 à 80% lors de l'incinération de PVC avec des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> encapsulées par rapport à l'incinération de PVC seul.

#### II.6.4 Stockage en ISD

Une récente analyse du cycle de vie de certains produits suggère que plus de 50% des nanoparticules produites se retrouveront dans une Installation de Stockage des Déchets (Mueller and Nowack, 2008). La dégradation des nanoproduits en ISD n'a pas été l'objet d'études jusqu'à présent (Breggin et Pendergrass, 2007). Comprendre le comportement des nanoparticules pendant le stockage est cependant essentiel pour évaluer les rejets potentiels de particules des sites d'enfouissement. Par exemple, des questions subsistent sur l'interaction des nanoparticules avec les autres types de déchets présents, sur leur potentiel d'agrégation dans les lixiviats et leur diffusion à travers les membranes de fond (Reinhart *et al.*, 2010). Des études à l'échelle du laboratoire ont montré que les fullerènes C60 étaient toxiques pour certaines bactéries en conditions aérobies et anaérobies (Fortner *et al.*, 2005), ce qui pourrait notamment être préjudiciable pour la biodégradation des déchets en ISDND. Des études complémentaires sont toutefois nécessaires.

Par ailleurs, les conditions environnementales (condition de pH, de conductivité, de température...) rudes et variables tant spatialement que temporellement, peuvent causer la libération de nanoparticules. Reinhart *et al.* (2010) émettent les hypothèses de comportement suivantes, qu'ils proposent de vérifier via des tests expérimentaux en laboratoire et des modélisations :

- des conditions de pH faible et un milieu fortement réducteur peut aider à la libération de nanoparticules reliées à des matières plastiques/polymères ;
- les nanomatériaux présents dans des produits liquides ou en gel (cosmétiques, crèmes solaires, etc.), les biosolides des eaux usées, ou ceux retrouvés dans les flux de déchets des procédés de fabrication de produits contenant des nanoparticules peuvent être plus facilement transférées vers les lixiviats ;
- les nanomatériaux qui ont tendance à s'agglomérer et à précipiter dans les premières années du stockage (pH faible et molécules organiques), peuvent être relargués en fin de vie d'ISDND (présence de matière organique humifiée), lorsque les barrières de fond sont devenues moins performantes (Handy *et al.*, 2008). Ce relargage est fonction du type de nanoparticule : en effet, l'inhibition de l'agrégation des nanotubes de carbone par les acides fulviques et humiques a été mis en évidence par Hyung *et al.* (2007), alors que Giasuddin *et al.* (2007) ont observé l'adsorption d'acides humiques par des nanoparticules de fer.

Cependant, le comportement des nanodéchets étant différent de celui des déchets classiques, les tests standards (tests de biodégradation, de lixiviation...) pourraient ne pas s'avérer adaptés et un travail de mise en place préalable de tests spécifiques pourrait être nécessaire (Breggin et Pendergrass, 2007).

#### II.6.5 Traitement des effluents liquides

Les eaux de process et de nettoyage des unités de fabrication de nanoparticules sont actuellement envoyées en STEP par les voies classiques. Par ailleurs, il est possible que des nanoparticules contenues dans les produits courants se retrouvent dans les effluents domestiques : Benn et Westerhoff (2008) ont notamment démontré que les nanoparticules d'argent contenues dans les

---

<sup>15</sup> Polychlorodibenzo-p-dioxines et Polychlorodibenzo-furanes

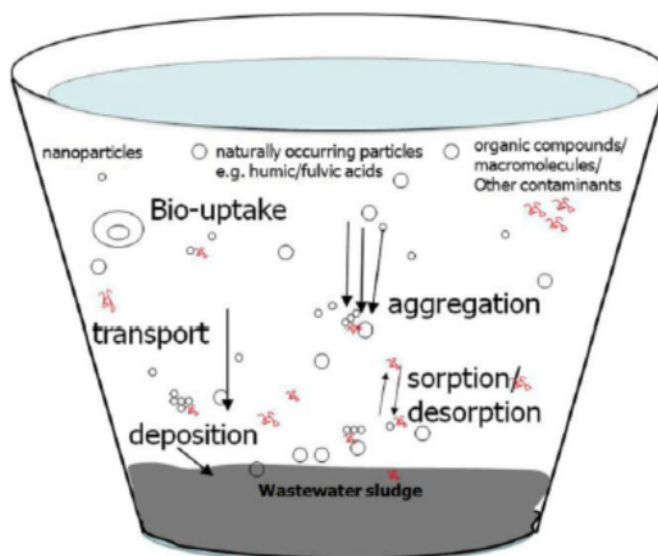
<sup>16</sup> Polychlorobiphényles

vêtements se retrouvent dans les eaux de lavage, sous forme nanoparticulaire et dissoute. Brar *et al.* (2010) estiment une émission comprise entre 42 et 58 g/jour/habitant en Europe, les sources principales étant les détergents pour le linge et les produits d'hygiène corporelle. Enfin, les nanomatériaux sont largement utilisés pour la décontamination des eaux usées, par adsorption des polluants (principalement des métaux) et se retrouvent donc directement dans les stations d'épuration des eaux usées (Shan *et al.*, 2009). C'est le cas notamment des nanoparticules de fer ou de TiO<sub>2</sub> (Brar *et al.*, 2010).

La question de l'impact des nanoparticules dans les STEP a été posée (Brar *et al.*, 2010, cas des NP d'argent ; Sellers et Bergeson, 2008). La première préoccupation est que ces nanoparticules interfèrent avec le procédé de traitement des eaux, la seconde concerne leur devenir après traitement et leur relargage dans le milieu naturel. En particulier, les fortes concentrations résiduelles en argent, par exemple, pourraient nécessiter des restrictions sur l'épandage des boues de STEP comme amendement agricole (Benn et Westerhoff, 2008).

Afin de comprendre le comportement des nanoparticules dans les eaux usées et de dimensionner des traitements adaptés, leurs caractéristiques doivent être connues, que ce soit de manière individuelle ou en mélange. Les particules présentes dans les STEP sont en effet extrêmement hétérogènes en nature, taille, densité, forme, composition chimique, charge surfacique, etc.

Les processus qui régissent le transport et le déplacement des nanoparticules dans l'eau et plus particulièrement les eaux usées ont été étudiés et notamment la photochimie des nanoparticules en vue de son application éventuelle dans le traitement de l'eau (Moore, 2006 ; Wiesner *et al.*, 2006), mais leur devenir exact dans les réseaux de collecte et les usines de traitement d'eaux résiduaires reste incertain (AFSSA, 2008). La taille nanométrique des particules est susceptible d'être modifiée par des processus de sorption (par exemple dans les traitements primaires) et des réactions chimiques (Ivanov *et al.*, 2004). Les principaux mécanismes susceptibles d'entrer en jeu sont : l'agrégation, le transport, le dépôt, la sorption et la désorption mais aussi l'adsorption par la biomasse (Figure 5, d'après Brar *et al.*, 2010).



**Figure 5 : Représentation hypothétique des mécanismes opérant dans une STEP (d'après Brar *et al.*, 2010).**

La capacité de ces processus à immobiliser ou détruire les particules dépend de la nature chimique et physique de ces dernières et des temps de séjour dans les compartiments appropriés de la filière de traitement (AFFSA, 2008). En particulier, l'agrégation des nanoparticules permet de les éliminer efficacement. Pour quantifier la stabilité des nanoparticules dans l'eau, il est donc nécessaire de prédire la stabilité de leur suspension et leur tendance à s'agglomérer ou à interagir avec d'autres particules (Mackay *et al.*, 2006). La sorption, l'agglomération et la mobilité des colloïdes minéraux sont fortement affectées par le pH qui peut également modifier la sorption et l'arrangement des nanoparticules (Ivanov *et al.*, 2004 ; EPA, 2007). Ainsi, Fortner *et al.* (2005), ont montré que le pH de l'eau affecte la taille des particules pour les fullerènes (C60) : un pH fort, de l'ordre de 9, engendre des petites particules, alors qu'un pH de l'ordre de 5 engendre de plus grosses particules.

Théoriquement le taux de sédimentation des particules dans l'eau dépend de leur masse volumique, et, à masse égale, les particules les plus petites sédimentent plus lentement. Cependant, il semble que la sédimentation des nanoparticules soit accélérée par un phénomène d'encapsulation dans des floccs de plus grande taille, dont l'élimination est l'objectif des traitements de clarification secondaire (EPA, 2007). En particulier, la stabilité des nanoparticules dépend de la concentration ionique de la solution aqueuse. Les nanoparticules de C60, nécessitent en effet une surface chargée négativement pour rester en suspension, alors qu'une concentration élevée en ions, tels que NaCl, peut rendre la surface neutre (Fortner *et al.*, 2005).

L'ultra-filtration membranaire des effluents est utilisée pour la filtration de macromolécules ou pour la décontamination de l'eau pour l'obtention d'eau potable. Les membranes d'ultra-filtration présentent des tailles de pore comprises entre 10 nm et 1 µm et peuvent donc être utilisées pour la filtration des nanoparticules. Le principal problème de ce type de filtration est le colmatage, qui limite le transfert d'eau à traiter.

A l'exception de l'ultrafiltration, la seule méthode capable d'éliminer les nanoparticules et en particulier les non biodégradables dans l'eau semble être l'agrégation ou la floculation (Mackay *et al.*, 2006). Cependant, cette constatation ne s'appuie que sur des essais réalisés en laboratoire. En effet, il n'existe pas actuellement d'essais réalisés à l'échelle industrielle (AFSSA, 2008).

Le LIPE<sup>17</sup> a lancé en 2006 un programme de recherche « *Développement de procédés innovants pour l'élimination de nanoparticules polluants les milieux liquides* », qui privilégie la floculation. Plus récemment, le LISBP a étudié le même procédé de dépollution des effluents aqueux contaminés par des nanoparticules, afin de pouvoir les traiter dans les STEP industrielles et urbaines classiques (ORDIMIP, 2009b).

Une autre piste de recherche actuelle est la mise au point de granules microbiens qui auraient la capacité d'éliminer les nanoparticules des eaux usées (Ivanov *et al.*, 2004). En effet, les nanoparticules qui échappent à la sorption dans le traitement primaire pourraient être éliminées des eaux usées par un traitement biologique lors des traitements secondaires. La biodégradabilité des nanoparticules au cours du traitement des eaux usées et dans l'environnement est soumise à de nombreux facteurs qui rendent sa maîtrise encore complexe (EPA, 2007). Néanmoins, une étude préliminaire a montré que les C60 et C70 étaient dégradés par des champignons décomposeurs de bois en 12 semaines (Filley *et al.*, 2005).

Enfin, la question de l'interaction des nanoparticules avec les traitements des STEP a été soulevée. Les nanoparticules peuvent en effet réduire l'efficacité des traitements secondaires par voie biologique (aération, nitrification, dénitrification) des STEP. D'une part, elles peuvent colmater les films des lits bactériens (Brar *et al.*, 2010). D'autre part, elles peuvent interagir avec les microorganismes nécessaires au traitement biologique : ainsi, plusieurs études ont montré que les nanoparticules de fullerènes C60 inhibent le développement de bactéries réductrices du nitrate (Fortner *et al.*, 2005 ; Choi *et al.*, 2008). Concernant les nanoparticules d'argent, plusieurs études contradictoires sont à signaler :

- Wang *et al.* (2003) ont évalué l'interaction des nanoparticules d'argent avec les composants des eaux usées (chlorures, MES, matière organique dissoute). Les résultats ont montré que la plupart de l'argent peut être enlevé par précipitation avec les chlorures et adsorption sur les particules de boue. Par contre, l'adsorption augmente avec le pH en milieu acide mais à l'inverse décroît avec le pH en milieu basique. Puisque la Matière Organique Dissoute (MOD) augmente avec le pH en milieu basique, les auteurs concluent que la formation de complexes Ag-MOD réduit l'adsorption de l'argent par les boues.
- Une étude conduite par An *et al.* (2007) a montré que la croissance des microorganismes est significativement réduite par la présence de nanoparticules d'argent.
- A l'inverse, Burkhardt *et al.* (2010) indiquent que, du fait des faibles concentrations présentes dans les eaux usées, la présence de nano argent n'impacte pas la nitrification et que des taux d'élimination des nanoparticules d'argent de l'ordre de 95 à 99 % peuvent être atteints en STEP : en effet, le nano-Ag a tendance à flocculer (et peut donc être filtré) ou à se transformer rapidement en sulfite d'argent insoluble.
- Le risque de résistance aux antibiotiques liés à l'utilisation croissante de nanoparticules d'argent a par ailleurs été soulevé (Silver, 2003). Prendre en compte cet aspect impliquerait d'envisager la séparation des nanoparticules d'argent durant le traitement des effluents.

---

<sup>17</sup> Laboratoire d'Ingénierie des Procédés, à Toulouse.

## II.7 Méthodes analytiques pour la quantification des NP

### II.7.1 Limites des méthodes de quantification actuelles

La métrologie des NP reste du domaine de la recherche : les protocoles sont encore discutés et les types de milieux ou de nanoparticules à étudier sont nombreux. La forme des nanoparticules en particulier peut poser problème puisqu'il est plus facile de détecter des nanoparticules sphériques par rapport à d'autres, tubulaires par exemple (Bloch, 2006). De plus, le bruit de fond causé par la multitude de nanoparticules présentes dans l'air ambiant, que ce soit les nanoparticules d'origine naturelle (éruptions volcaniques, érosion par le vent, feux de forêt, pollens, embruns, etc.) ou d'origine humaine produites de façon involontaire (fumées industrielles ou domestiques, pots d'échappement de véhicules, principalement diésels, etc.), rend difficile la détection de nanoparticules manufacturées (Bloch, 2006). Se pose donc le défi de savoir comment distinguer les nanoparticules manufacturées par l'homme des autres nanoparticules existantes, sachant que les premières ne représenteront qu'une partie minime du total mesuré, ce qui ne facilite pas leur détection (Sciences & Vie, 2010).

La question du mode de comptabilisation des nanoparticules est également soulevée. La masse est en effet actuellement la mesure de référence pour les polluants : les concentrations et Valeurs Limites d'Exposition (VLE) sont exprimées en  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou parties par million (ppm). Dans le cas particulier des fibres, des concentrations en nombre sont utilisées. Concernant les nanoparticules, du fait de leurs propriétés particulières, c'est la surface spécifique qui semble constituer l'unité la plus pertinente. En effet, un million de nanoparticules de 10 nm peut avoir la même masse qu'une particule d'un  $\mu\text{m}$ , alors qu'à masse équivalente, la surface représentée par un aérosol de particules de 10 nm est cent fois plus grande qu'un aérosol de particules d'un  $\mu\text{m}$  (Bloch, 2006).

Il n'existe pas à l'heure actuelle de protocoles normés pour les mesures, ni de valeurs seuil de nanoparticules dans l'air ambiant ou dans l'eau. Seul le NIOSH<sup>18</sup> (2008) a proposé en 2005 une valeur limite pour les expositions au dioxyde de titane en milieu professionnel, soit une limite de  $2,4 \text{ mg}/\text{m}^3$  pour le  $\text{TIO}_2$  fin (entre 150 et 400 nm) et  $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$  pour le  $\text{TIO}_2$  ultrafin (en deçà de 100 nm, généralement de l'ordre de 10 à 50 nm).

### II.7.2 Technologies de quantification pour la mesure des nanoparticules dans l'air ambiant

Actuellement, compte tenu du niveau de connaissance encore insuffisant, il n'existe pas de définition normative définissant la fraction de taille de l'aérosol devant être mesurée. Toutefois, l'INRS considère raisonnable la gamme submicronique (particules dont le diamètre est compris entre 1 nm et environ 1 000 nm) dès lors qu'il est question d'évaluer l'exposition professionnelle autour de procédés ou de manipulations mettant en œuvre des nanoparticules.

Outre ces critères d'échantillonnage, l'exposition professionnelle aux aérosols est classiquement définie par le biais des deux indicateurs que sont la masse et la composition chimique des particules. C'est pourquoi la valeur limite d'exposition d'une substance s'exprime sous la forme d'une concentration en masse de particules (solides ou liquides) en suspension dans l'air ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ). La seule exception concerne les fibres, pour lesquelles il s'agit d'une concentration en nombre. Les résultats des recherches sur la toxicité des nanoparticules démontrent que, pour les substances insolubles ou faiblement solubles, ces deux seuls indicateurs (masse et composition chimique) semblent être inappropriés ou insuffisants (INRS). Même s'il n'existe encore aucune certitude, deux autres indicateurs d'exposition semblent devoir être mesurés : la surface et le nombre. En pratique, il s'agit de mesurer une concentration en surface ( $\mu\text{m}^2/\text{m}^3$ ) et/ou une concentration en nombre ( $1/\text{cm}^3$ ).

Le NIOSH (2008) recommande une approche plurielle incluant différentes techniques d'échantillonnage et de mesure. La source d'émissions de nanoparticules doit tout d'abord être identifiée ; un compteur de particules à condensation CPC (*Condensation Particle Counter*) semble une solution acceptable pour cette tâche. Une fois la source d'émission identifiée, il faut réaliser la mesure de l'aire de surface de l'aérosol avec un chargeur de diffusion portable, et de la distribution de taille de particule avec un analyseur différentiel de mobilité DMA (*Differential Mobility Analyser*) ou ELPI (*Electrostatic Low Pressure Impactor*) en utilisant un moniteur statique.

Le spectromètre SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), qui combine la technologie CPC et DMA, est de plus en plus employé pour la quantification des nanoparticules. Cet appareil permet une mesure des particules comprises entre 3 et 1 000 nm, pour des concentrations comprises entre 20 et 10 000 000 particules/ $\text{cm}^3$ .

---

<sup>18</sup> National Institute for Occupational Safety and Health

Cependant, ces appareils, disponibles pour une mesure de terrain, ne mesurent que des paramètres quantitatifs (masse totale, taille et nombre) mais ne peuvent pas déterminer la nature des particules détectées, ni les distinguer du bruit de fond (Sciences & Vie, 2010). L'analyse en laboratoire reste donc indispensable pour obtenir le plus d'information possibles, par spectrométrie, diffraction des rayons X, analyse chimique, microscope électronique, etc.

**Tableau 10 : Technologies de mesure des nanoparticules (NP) dans l'air.**

Application	Type de mesure	Description
Mesure des concentrations en nombre	Compteur de particules à condensation CPC ( <i>Condensation Particle Counter</i> )	Principe : basé sur la condensation de vapeur sur les particules mesurées et la détection ultérieure des gouttelettes formées. Donne une valeur de concentration de particules en temps réel. Gamme : 10 et 1000 nm pour concentrations de 0 à 100 000 particules/cm <sup>3</sup> .
	Electromètre	Mesure électrique
Mesure de la granulométrie	Chargeurs de diffusion	Principe : mesure de la zone de surface des particules déposées sur différents endroits du poumon correspondants à la zone trachéo-bronchiques ou alvéolaires des poumons. Gamme : 10 et 1000nm ou 0,01 à 2500 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> .
	DMA ( <i>Differential Mobility Analyzor</i> )	Principe : analyse de mobilité électrique
	Instruments d'Impact électrostatique à faible pression (ELPI)	Principe : mesure en temps réel de la concentration de surface active des nanoparticules. Gamme : 6 à 10 000 nm, avec un maximum de 10 <sup>8</sup> particules/ cm <sup>3</sup> .
Identification de la NP après échantillonnage	Microscopes électroniques en transmission (MET)	Principe : microscopes dont le fonctionnement est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon, qui donne pour résultat une image. Identification de la NP par sa forme
	Spectromètres de masse ou absorption atomique	Principe : identification de la NP selon sa nature chimique.

### II.7.3 Technologies de quantification pour la mesure des nanoparticules dans un milieu liquide

De même que pour la mesure dans l'air ambiant, bien que des techniques analytiques soient aujourd'hui disponibles afin de rechercher et de mesurer des nanoparticules dans l'eau à l'échelle du laboratoire et lors de leur production, les difficultés surviennent dès que l'on s'intéresse à des prélèvements d'eaux et de sols, du fait de la présence de nanoparticules naturelles dans ces milieux (*a priori* du fait de faibles niveaux de présence de ces nanoparticules) ce qui peut conduire à exiger des prises d'essais importantes et la nécessité de prélever et d'isoler la fraction nanoparticulaire de l'eau ou du sol (AFSSA, 2008).

Lead et Wilkinson (2006) suggèrent que la plupart des méthodes utilisées actuellement pour la mesure des colloïdes serviront au développement de techniques analytiques pour la mesure des nanoparticules : méthodes microscopiques, chromatographie ou spectromètres lasers.

Les perspectives de développement en cours concernent la mise en place d'appareillages permettant une mesure sur le terrain, sur le principe du spectromètre laser : un rayon laser transforme les nanoparticules en un plasma, qui émet un spectre lumineux caractéristique de ses composants. Cette méthode fonctionne pour des solutions diluées en laboratoire, ce qui correspond aux gammes de mesures attendues *in situ*, mais l'appareillage reste imposant et onéreux.

## II.7.4 Technologies de quantification pour la mesure des nanoparticules dans une matrice solide

La mesure dans les sols ou dans les matrices solides (et en particulier dans les déchets) soulève les mêmes problèmes que dans le cas d'une matrice liquide.

Le Tableau 11 présente différentes technologies de mesure des nanoparticules dans les sols et par extrapolation dans les matrices solides (d'après Nowack et Bucheli, 2007). Alors qu'il existe des méthodes de caractérisation et de quantification pour les nanoparticules organiques, aucune méthode n'a pu être recensée pour les nanoparticules inorganiques manufacturées.

**Tableau 11 : Technologies de mesure des nanoparticules (NP) dans les sols et matrices solides (d'après Nowack et Bucheli, 2007).**

Type de NP	Types de mesure	Références
Fullerènes (fortes concentrations)	UV-vis	
Fullerènes (faibles concentrations)	HPLC	Fortner <i>et al.</i> (2005) ; Becker <i>et al.</i> (1994) ; Heymann <i>et al.</i> (1995) ; Chijiwa <i>et al.</i> (1999)
	ESI-TOF-MS (spectrométrie de masse par électrospray couplée à un analyseur à temps de vol)	Kozlovski <i>et al.</i> (2004)
CNT dans le sol	Aucune méthode recensée	
CNT dans des carottes de glace	MET (détection uniquement, pas de quantification)	Esquivel et Murr (2004)
CNT en laboratoire	UV-vis (fortes concentrations)	Sano <i>et al.</i> (2001) ; Jiang <i>et al.</i> (2003)
CNT applications médicales	Fluorescence	
NP inorganiques naturelles	MET ; <i>Scanning probe microscopy</i> (détection et caractérisation uniquement, pas de quantification)	Burleson <i>et al.</i> (2004)
NP inorganiques manufacturées	Aucune méthode recensée.	Gimbert <i>et al.</i> 2007

Mise à part le comptage particulaire (technique lourde et couteuse), les techniques analytiques couramment employées ne permettent pas d'obtenir des informations à la fois sur le type de nanoparticules et leur concentration dans une matrice spécifique.

Par ailleurs, Boldrin *et al.* (2011) expliquent que les méthodes de quantification physiques utilisées dans les déchets (échantillonnage et analyses directes) ne sont pas applicables actuellement. En effet, le tri des nanodéchets à partir des flux d'OM est problématique, puisque la plupart des nanoproducts ne sont pas marqués et difficilement repérables visuellement.

Dans le cadre des développements futurs de techniques analytiques pour l'identification de nanoparticules dans des matrices environnementales, des chercheurs du RCMN (*Research Center for Microtechnology and Nanotechnology*, Université de Kaunas, Lituanie) cherchent à optimiser une méthode basée sur la diffusion Raman (Effet raman exacerbé en surface ou *Surface-Enhanced Raman Scattering* : SERS). La spectroscopie Raman classique est une méthode non destructive basée sur la diffusion non élastique de lumière monochromatique, qui fournit une information à la fois sur la composition chimique et sur la structure du matériel investigué. Cette nouvelle méthode, ainsi que des méthodes additionnelles comme la séparation des NP ou la centrifugation seront utilisées dans le cadre du projet NanoSustain pour identifier de faibles concentrations de NP dans différentes matrices environnementales.

## II.8 Quantification des flux de nanodéchets

Face au manque de données quantitatives relatives aux nanodéchets, et en particulier à leur détection dans l'environnement, les flux et leur synoptique dans la chaîne de traitement des déchets peuvent être évalués par modélisation stochastique, sur la base d'une analyse du métabolisme ou *Probabilistic Material Flow Analysis* (Gottschalk *et al.*, 2010a). Pour cela, les paramètres d'entrée du modèle (volumes de production, émissions et devenir dans l'environnement) doivent être estimés à partir d'hypothèses, d'extrapolations ou de facteurs de sécurité.

Gottschalk *et al.* (2010b) mettent ainsi en place un modèle comprenant :

- les points sources de nanodéchets : usines de production, usines d'assemblage ;
- les centres de traitement des déchets : usines d'incinération, ISDND, STEP ;
- les émissions, qu'elles soient accidentelles durant la production ou lors des transferts et de l'utilisation des nanoparticules ou encore par application directe (en agriculture par exemple) ;
- les réceptacles des émissions : sol, atmosphère, eaux souterraines, eaux de surface, sédiments.

Quatre études de cas réalisées par Gottschalk *et al.* (2009) aux U.S.A. sont présentées de manière synthétique en Annexe 1. Afin de déterminer le mode de traitement des nanodéchets, les auteurs émettent des hypothèses sur leur utilisation (quel type de produit/substance) (Mueller et Nowack, 2008). Ainsi, ils supposent que 60 % du TiO<sub>2</sub> produit est utilisé dans les cosmétiques et crèmes solaires et que 95 % se retrouve dans les STEP. Par opposition, ils considèrent que les nanotubes de carbone sont préférentiellement utilisés comme additifs de produits solides (plastiques ou autres composites) et qu'ils finiront par conséquent plutôt comme déchet solide. Concernant le nano argent, ces utilisations étant diverses, plusieurs devenirs sont considérés (eaux usées et déchets solides).

Ainsi, alors que les nanoparticules comme le TiO<sub>2</sub> et le nano-Argent sont traitées en STEP ou en ISDND, l'exutoire principal du ZnO est la STEP et celui des NanoTubes de Carbone (NTC) est l'ISDND (Tableau 12). Pour le nano-argent, le TiO<sub>2</sub> et le ZnO, une efficacité de traitement comprise entre 91 et 99,5 % a été considérée à partir des travaux de Limbach *et al.* (2008). Pour les NTC, une efficacité comprise entre 96 et 100 % a été considérée, sur la base d'études de sédimentation (Hyung *et al.*, 2007).

**Tableau 12 : Estimation des proportions de NP traitées par les différents modes de traitement de déchets aux U.S.A. (d'après Gottschalk *et al.*, 2009).**

	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Nano-Ag	Nanotubes de carbone
<b>Hypothèse de production annuelle (en t / an)</b>	2979	513	30	75
<b>Part recyclée</b>	2 %	< 0,01 %	1 %	3 %
<b>Part stockée en ISDND (% stocké directement)</b>	<b>54 %</b> (31 %)	18 % (4 %)	<b>50 %</b> (28 %)	<b>78 %</b> (72 %)
<b>Part incinérée (dont incinéré directement)</b>	15 % (7 %)	7 % (1 %)	13 % (4 %)	17 % (17 %)
<b>Part reçue en STEP</b>	<b>53 %</b>	<b>90 %</b>	63 %	1 %

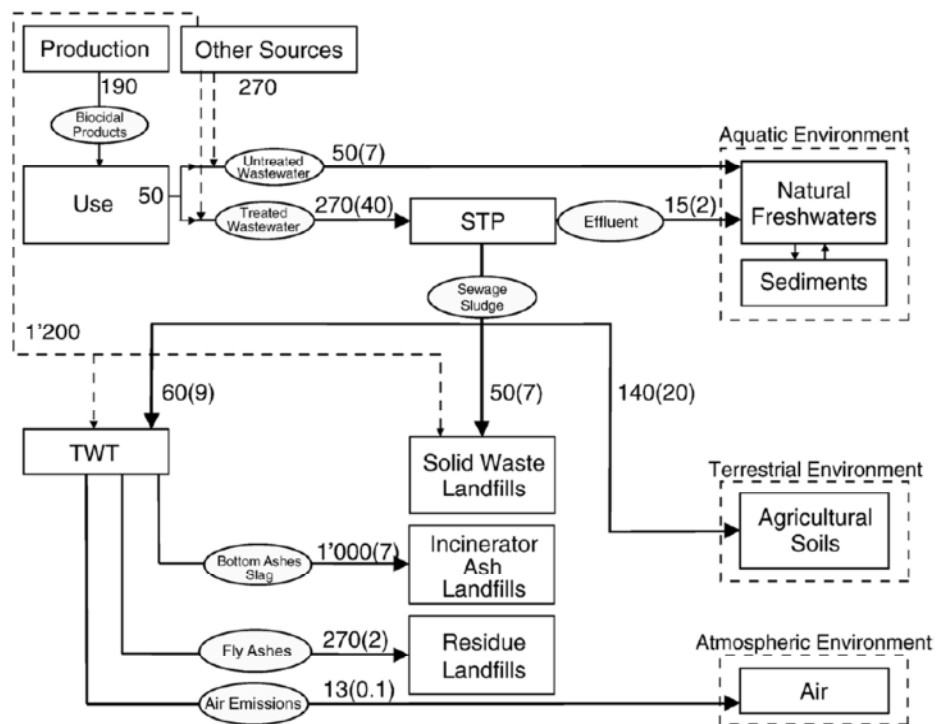
Remarque : les nanodéchets stockés en ISDND indirectement correspondent à ceux contenus dans les résidus d'incinération ou de STEP traités en ISDND ; les nanodéchets incinérés indirectement sont des résidus issus des STEP.

Il est important de noter que les hypothèses émises dépendent du système considéré (zone géographique) et ne sont pas forcément extrapolables. Ainsi, pour le cas de la Suisse où l'épandage de boue est interdit contrairement à l'UE et aux U.S.A., les quantités de nanoparticules dans le réceptacle « sol » sont moindres (Gottschalk *et al.*, 2010b). Par ailleurs, les proportions de déchets incinérés et stockés en ISDND dépendent des choix nationaux en termes de filière de traitement des déchets solides.

De manière générale, les auteurs mettent en évidence que les quantités de nanoparticules rejetées dans l'atmosphère via l'incinération sont faibles, de même que celles issues de la lixiviation au sein des ISDND atteignant les eaux souterraines. Une attention particulière est portée cependant aux eaux de surface, qui peuvent être contaminées, via les résidus issus des STEP principalement. Il est donc conseillé d'approfondir les connaissances sur le devenir des nanoparticules dans les STEP.



D'autres auteurs (Blaser *et al.*, 2008) ont étudié le devenir du nano argent (Figure 6). Les quantités considérées (110 – 230 t/an) correspondent à une extrapolation de la production de nanoargent utilisé dans les textiles et plastiques uniquement, au niveau européen (UE 25), pour l'année 2010. Les résultats estiment que 15 % de l'argent contenu dans les eaux de surface ou souterraines proviennent du nano argent utilisé comme biocide dans les plastiques et textiles. Ils indiquent également que le milieu susceptible de recevoir le plus de nano argent est le sol, via l'épandage de boues de STEP.



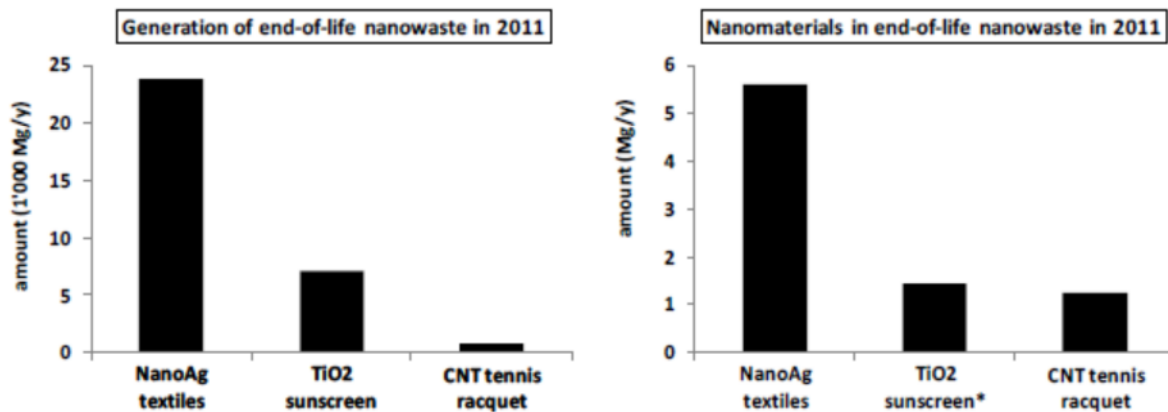
**Figure 6 : Synoptique du nano Argent issu des textiles et des plastiques (en tonnes/an) : estimation pour l'UE 25 en 2010 (d'après Blaser *et al.*, 2008).**

De même, Boldrin *et al.* (2011) présentent une procédure de quantification pour estimer les quantités de nanodéchets et de nanomatériaux contenus dans ces déchets pour trois types de nanoproduits spécifiques au Danemark : les textiles garnis avec du Nano-Argent, les crèmes solaires contenant du Nano TiO<sub>2</sub>, les raquettes de tennis en nanotubes de carbone.

Cette méthode utilise les données de production suivantes : les taux de production globaux de nanoproduits, les contenus de nanomatériaux dans les nanoproduits, les facteurs de pénétration du marché, les facteurs de fin de vie à la fois pour les nanoproduits et les nanomatériaux contenus dans les produits.

Les quantités de nanodéchets et des quantités de nanomatériaux contenus dans ces déchets ont ainsi pu être estimées (Figure 7). Cette analyse indique que les quantités de nanodéchets générées étaient déjà de l'ordre de plusieurs milliers de tonnes au Danemark en 2011, avec de fortes différences entre les produits, dépendant des applications spécifiques et du marché. Concernant nanomatériaux contenus dans ces nanodéchets, les quantités sont également très variables, à causes des caractéristiques spécifiques des produits, et sont de l'ordre de 0,5 à 1 000 tonnes par an.





**Figure 7 : Quantités de nanodéchets générés au Danemark en 2011 (gauche) et tonnages de nanomatériaux dans ces nanodéchets (droite) (d'après Boldrin et al., 2011).**

\* les quantités de nano TiO<sub>2</sub> dans les nanodéchets (droite) sont exprimées en 1 000 tonnes/an.

Ces données estimées peuvent être utilisées pour évaluer les quantités envoyées aux différentes filières de traitement des déchets. Ainsi, au Danemark, où l'incinération et le recyclage sont les modes de traitement privilégiés :

- les textiles garnis avec du Nano-Argent : les déchets textiles sont traités majoritairement par incinération et en moindre mesure par recyclage, avec exportation des textiles à recycler.
- les crèmes solaires contenant du Nano TiO<sub>2</sub> : seule une faible proportion du produit est attendue dans les déchets, principalement dans les déchets résiduels envoyés en incinération.
- Les raquettes de tennis contenant des nanotubes de carbone : les raquettes usagées sont attendues de même dans les déchets résiduels envoyés en incinération.

Cependant, les auteurs concluent que, devant le manque d'informations relatives au devenir de ces nanomatériaux après traitement des déchets, il n'est pas possible d'estimer les flux potentiellement émis.

Ces trois exemples (Blaser *et al.*, 2008, Gottschalk *et al.*, 2009, Boldrin et al., 2011) présentent trois quantifications différentes des flux de nanodéchets et de leur devenir. Leur comparaison est délicate, puisque les produits ciblés, les NP considérés et les champs d'études (date et zone géographique) diffèrent. En particulier, l'année considérée importe beaucoup, du fait de la croissance exponentielle des utilisations de nanoparticules ces dernières années. L'extrapolation au cas français est difficile et n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette synthèse, puisqu'elle nécessite de connaître non seulement les données de production des différents nanoproduits au niveau français<sup>19</sup>, mais également les hypothèses de calcul prises dans les différentes modélisations et leur transposition au cas français (en particulier, les modes de gestion des déchets diffèrent fortement d'un pays à l'autre).

<sup>19</sup> Alessio Boldrin a notamment été contacté dans le but d'obtenir des précisions sur le mode de calcul, mais le détail de ces données faisant l'objet d'une publication en cours de soumission, il n'a pas été possible d'y avoir accès dans le cadre de cette étude.

## II.9 Principaux enseignements sur les nanodéchets

Les quantités de produits issus des nanotechnologies sont en constante augmentation : ainsi, ceux fabriqués aux U.S.A. d'ici 2014 pourraient représenter 15% de la totalité des produits manufacturés dans le monde (Reinhart *et al.*, 2010). La question des nanodéchets associés (déchets issus de la fabrication de nanomatériaux, produits contenant des nanomatériaux en fin de vie mais aussi résidus de nanomatériaux en suspension dans les eaux usées) est donc une problématique d'actualité.

Il n'existe aucune définition officielle des nanodéchets dans les cadres réglementaires actuels relatifs aux déchets. Dans le cadre de cette étude, a été une définition qui distingue les déchets de production / refus de fabrication (appelés nanodéchets manufacturés) des produits en fin de vie contenant des nanomatériaux

Leurs propriétés et notamment leur toxicité dépendent du type de nanomatériau considéré, mais également de la localisation du nano-élément dans le déchet et des propriétés visibles ou attendues du macro-déchet. Compte tenu du manque d'informations à ce sujet, le principe de précaution dans la gestion des nanodéchets est recommandé. En France ces déchets ne sont à ce jour pas réglementés de manière spécifique et se retrouvent souvent en mélange dans les filières de collecte et de traitement traditionnelles.

A notre connaissance, il semblerait qu'aucune étude scientifique n'ait été réalisée pour évaluer les risques lors de la manipulation et du transfert de nanodéchets. Les recommandations des différents organismes (INERIS, AFFSET, ORDIMIP, RSRAE, OFEV, Nanosafe), basées sur le principe de précaution, sont les suivantes :

- Séparer les nanodéchets des autres déchets dès leur production et identifier leurs contenants clairement dans les locaux de stockage de déchets. Ce n'est actuellement pas le cas, puisque ces déchets ne sont pas identifiables et arrivent en mélange avec d'autres déchets qui ne contiennent pas de nanoparticules. Pour les produits d'usage courant contenant des nanomatériaux, la mise en place d'étiquettes RFID (*Radio-Frequency IDentification*) sur les nanoproducts pourrait faciliter leur ségrégation durant le traitement des déchets.

- Stocker les nanodéchets dans des réservoirs ou emballages totalement étanches et soigneusement fermés. Des sacs antistatiques peuvent être utilisés dans le cas de poudres.

Concernant leur devenir dans les installations de traitement de déchets, peu d'études scientifiques ont été réalisées.

- Valorisation matière : La question de la recyclabilité des nanomatériaux a été posée, mais seules certaines particules (cas des nanoparticules d'or) ont une valeur suffisante pour que le recyclage soit économiquement justifié. Concernant à l'inverse l'impact des NP présentes au sein des déchets sur les procédés de recyclage matière et sur la qualité des matériaux recyclés (textiles, papier, plastiques...), aucune étude n'a été identifiée dans le cadre de cette synthèse bibliographique.

- Pré-traitement sur place : des méthodes sont proposées (par exemple dissolution de nanomatériaux métalliques dans des bains acides, frittage à haute température) pour que les nanodéchets perdent leur caractère nanoscopique sur leur lieu de production, mais leur efficacité mériterait d'être testée.

- Incinération : alors que les nanoparticules organiques sont supposées détruites lors de l'incinération, le devenir des nanoparticules minérales et métalliques soulève certaines questions. Des tests de combustion sont nécessaires pour évaluer si les nanoparticules qui ne fondent pas restent sous forme nanoparticulaire ou s'agglomèrent par frittage avec d'autres particules. Seule une étude (non publiée) a mis en évidence la réagglomération de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en suspension après évaporation de la suspension. Dans l'hypothèse d'une agglomération, les nanoparticules se retrouveraient dans les mâchefers ou seraient transportées sous forme agglomérée vers les filtres. A l'inverse, si la réagglomération des nanoparticules n'a pas lieu, celles-ci sont transportées dans les fumées ce qui pose la question de l'efficacité des filtres.

- Stockage en ISD : une grande partie des nanoparticules produites est susceptible de se retrouver en installation de stockage. Or des questions subsistent sur l'interaction des nanoparticules avec les autres déchets présents, sur leur potentiel d'agrégation dans les lixiviats et leur diffusion à travers les membranes de fond. Des études à l'échelle du laboratoire ont montré que les fullerènes C60 étaient toxiques pour certaines bactéries en conditions aérobie et anaérobie, ce qui pourrait notamment être préjudiciable pour la biodégradation des déchets en ISDND. Par ailleurs, des tests expérimentaux en

laboratoire et des modélisations devraient être réalisés afin d'évaluer l'impact des conditions environnementales (pH, conductivité, température...) sur la libération de nanoparticules.

- Traitement des effluents liquides : la question de l'impact des nanoparticules dans les STEP a été posée, que ce soit en termes d'interférence avec les procédés de traitement des eaux ou de leur devenir après traitement et de leur relargage dans le milieu naturel. Les processus qui régissent le transport des nanoparticules dans l'eau et en particulier dans les eaux usées ont été étudiés et notamment la photochimie des nanoparticules en vue de son application éventuelle dans le traitement de l'eau. Les principaux mécanismes susceptibles de rentrer en jeu sont : l'agrégation, le transport, le dépôt, la sorption et la désorption et l'adsorption par la biomasse. La capacité de ces processus à immobiliser ou détruire les particules dépend de la nature chimique et physique de ces dernières et des temps de séjour dans les compartiments de la filière de traitement. La floculation semble la méthode la plus appropriée pour éliminer les nanoparticules et en particulier les non biodégradables en milieux aqueux ; des essais complémentaires à l'échelle industrielle sont cependant nécessaires pour confirmer ces résultats obtenus en laboratoire. Concernant la question de l'interaction des nanoparticules avec les traitements des STEP (en particulier NP d'argent : potentiel d'inhibition des procédés de traitement biologiques), plusieurs études contradictoires ont été répertoriées, justifiant des études complémentaires sur ce sujet.

Concernant la quantification de ces flux de déchets, plusieurs études étrangères ont été identifiées, mais de par leur comparaison délicate (champs d'études et cibles considérées différentes), l'extrapolation au cas français est difficile et n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette étude.

# IV. Les OGM

---

## IV.1. Généralités sur les OGM

### II.1.1 Définitions

La Directive 2001/18/CE définit un Organisme Génétiquement Modifié (OGM) comme « un organisme, à l'exception des êtres humains, dont le matériel génétique a été modifié d'une manière qui ne s'effectue pas naturellement par multiplication et/ou par recombinaison naturelle ». Elle précise qu'un organisme correspond à « toute entité biologique capable de se reproduire ou de transférer du matériel génétique ». Ainsi, le terme est applicable aux **Plantes Génétiquement Modifiées (PGM)**, dont le patrimoine génétique a été modifié par l'Homme, et aux **plantes transgéniques**, dont un ou plusieurs gènes ont été introduits dans le génome par transgénèse. Il en est de même pour les animaux **génétiquement modifiés** et les **animaux transgéniques**.

Le génie génétique joue déjà un rôle important et pourrait concerner à l'avenir différents domaines :

1. Dans le domaine médical, la production d'hormones de croissance à partir de bactéries génétiquement modifiées contenant le gène de l'hormone de croissance humaine a permis depuis le début des années 1980 de traiter de nombreux cas de nanisme. Les micro-organismes génétiquement modifiés sont également utilisés pour la production d'insuline ou de vaccins anti-hépatite B. La thérapie génique a d'ores et déjà été expérimentée pour des pathologies très diverses, du cancer aux maladies cardiovasculaires, de la myopathie à la mucoviscidose. À l'avenir, le génie génétique pourra, par exemple, permettre de lutter contre certaines maladies et de mettre en œuvre de nouveaux procédés d'obtention de produits thérapeutiques tels que des anticorps permettant de traiter des cancers.
2. Dans le domaine agricole, des plantes génétiquement modifiées, telles que le maïs, la betterave et le colza possèdent des propriétés de résistance à des insectes ravageurs des cultures et de tolérance à certains herbicides. En outre, le génie génétique ouvre de nouvelles possibilités, jusqu'alors peu exploitées, en termes d'adaptation des plantes à des conditions extrêmes telles que la sécheresse, la salinité, le froid ou les maladies (résistance au doryphore de la pomme de terre, par exemple). Le génie génétique pourrait également permettre d'éliminer des substances toxiques produites naturellement par certaines plantes.
3. Dans le domaine de l'alimentation, le seul aliment génétiquement modifié autorisé "tel quel" en Europe est le maïs doux. Des aliments hautement transformés (huiles, farines, etc.) issus de matières premières génétiquement modifiées sont également commercialisables. Des perspectives de développement sont attendues avec de nouveaux aliments possédant des caractéristiques telles que l'enrichissement du riz en vitamine A ou en fer, permettant de lutter contre les maladies liées à des carences alimentaires, une transformation des huiles en acides gras afin de limiter les risques de maladies cardiovasculaires, etc.
4. Dans le domaine environnemental, on pourra envisager, à l'avenir, d'utiliser des plantes ou des micro-organismes permettant de dépolluer les sols contaminés et plus généralement d'éliminer les contaminants de l'environnement. Des plantes pourront ainsi être utilisées comme pièges à nitrates pour dépolluer les sols. Ces applications sont encore au stade de la recherche. Aujourd'hui, les biotechnologies employant des enzymes permettent de traiter les eaux usées industrielles.

Dans la suite de ce document, on distinguera les OGM médicaux, utilisés dans le domaine médical et en laboratoires de recherche, des OGM végétaux, utilisés dans le domaine agricole. En effet, les premiers sont utilisés et manipulés en milieux confinés, alors que les seconds ont vocation à être appliqués en plein champ (Tableau 13).

**Tableau 13 : Exemples indicatifs d'applications connues des nanotechnologies.**

<b>Agriculture</b>	<b>Biotechnologies végétales</b>	Technologies qui recouvrent toutes les interventions en laboratoire sur les organes, les tissus, les cellules ou l'ADN des végétaux, soit pour mieux maîtriser ou accélérer leur production, soit pour améliorer leurs caractéristiques, au service de la recherche, de l'agriculture ou de productions industrielles.
	<b>Molecular pharming</b>	Utilisation de plantes transgéniques pour produire des molécules d'intérêt pharmaceutique.
<b>Médecine / recherche</b>	<b>Thérapie génique</b>	Stratégie thérapeutique consistant à faire pénétrer des gènes dans les cellules ou les tissus d'un individu pour traiter une maladie dans le but de remplacer ou compléter un allèle mutant déficient par un allèle fonctionnel ou à surexprimer une protéine dont l'activité aurait un impact thérapeutique.
	<b>Knock-out</b>	Exprime « l'invalidation génique, l'inactivation totale d'un gène. »
	<b>Knock-in</b>	Variante du knock-out. En complément d'une invalidation du gène cible, un gène d'intérêt est introduit dans le locus. Après recombinaison homologue, ce gène d'intérêt est placé sous le contrôle du promoteur et des séquences régulatrices du gène cible. Il est donc synthétisé à la place du gène cible.

### III.1.2 Situation actuelle en France

En France, comme dans la majorité des Etats membres de l'Union européenne, les cultures de plantes génétiquement modifiées restent très marginales à ce jour. La culture de plantes transgéniques se fait essentiellement dans le cadre d'essais de R&D et est strictement réglementée. La France applique en effet le principe de précaution aux OGM, c'est à dire qu'avant toute autorisation, les scientifiques compétents sont interrogés afin d'évaluer les risques éventuels pour la santé et l'environnement. C'est sur la base de ces avis scientifiques que les pouvoirs publics peuvent gérer les risques en décidant d'autoriser ou non certaines cultures de plantes génétiquement modifiées et en mettant en œuvre un suivi et un contrôle de ces cultures ([www.ogm.gouv.fr](http://www.ogm.gouv.fr), mai 2011). Les décisions concernant les expérimentations de plantes génétiquement modifiées en plein champ sont prises par le ministre chargé de l'agriculture à l'issue d'une procédure comprenant notamment une évaluation des risques pour la santé et l'environnement par le Haut Conseil des Biotechnologies (HCB). Elles incluent notamment des préconisations pour la gestion des déchets en fin d'expérimentation, qu'il s'agisse des résidus de plantes ou des produits de la récolte.

Cette situation peut cependant être amenée à évoluer :

- Après avoir délivré 5 autorisations mi 2010 et 3 autorisations à mi 2011, la Commission européenne a autorisé fin 2011, l'utilisation de 4 variétés génétiquement modifiées. Ces autorisations concernent l'alimentation humaine et animale ainsi que, pour 3 types de maïs, l'importation et la transformation, mais pas la culture : ils peuvent donc être importés dans l'UE mais pas cultivés.
- A ce jour, seuls deux OGM sont cultivés dans l'UE : le maïs MON 810 en Espagne, au Portugal, en République tchèque et en Slovaquie, et la pomme de terre OGM Amflora, développée par le groupe allemand BASF, en Allemagne et en Suède. Quinze autres plantes à organisme génétiquement modifié, pour la plupart des maïs, sont en attente d'une autorisation de culture.
- A l'inverse, le France a suspendu en février 2008 la cession et l'utilisation des semences de maïs OGM MON 810 et interdit la mise en culture de ces variétés de semences. Le Conseil d'Etat a annulé les arrêtés du ministre de l'agriculture et de la pêche correspondant en décembre 2011, mais le gouvernement a annoncé fin 2011 qu'il prendra une clause de sauvegarde pour interdire la mise en culture du maïs MON 810 avant la fin février 2012. La situation est donc évolutive et loin d'être stabilisée.

L'utilisation et la manipulation d'OGM en milieu confiné est également réglementée. Dans le cadre de la Directive 2009/41/CE, une évaluation des risques est préconisée pour l'utilisation confinée de

Micro-organismes Génétiquement Modifiés (MGM)<sup>20</sup>. Cette évaluation prend particulièrement en considération la question de l'évacuation des déchets et des effluents. Le cas échéant, les mesures de sécurité nécessaires sont mises en œuvre pour protéger la santé humaine et l'environnement.

## **IV.2. Contexte d'apparition de la problématique**

Le débat sur les OGM, d'abord confiné au monde scientifique ou agricole s'est progressivement politisé sur deux principales bases d'arguments :

- une base éthique en raison, selon les opposants, d'incertitudes sur l'impact des OGM sur l'homme et l'environnement, puis de la brevetabilité du vivant ;
- une base économique en raison, selon les opposants, de la domination du marché des OGM par un petit nombre de multinationales détenant les brevets des OGM et tentant par ce biais de prendre le contrôle de l'agriculture mondiale.

L'opposition aux OGM est forte en Europe et tout particulièrement en France (Bonny, 2003). D'après Doblhoff-Dier *et al.* (2000), le retour d'expérience de 25 ans de préparation commerciale à échelle industrielle n'a pas révélé de risques spéciaux associés à la fabrication des OGM. Cependant, les incertitudes liées au devenir des OGM une fois dans l'environnement ont conduit à de récentes interrogations et inquiétudes relatives au cycle de vie de ces derniers. En particulier, se pose la question de l'efficacité des procédés de traitements des déchets (ou sous-produits) d'OGM. Le principal risque avancé est celui du transfert horizontal de gènes, processus dans le cadre duquel un organisme intègre du matériel génétique provenant d'un autre organisme sans en être le descendant.

## **IV.3. Sources d'OGM**

En France, on peut répertorier à l'heure actuelle trois principales sources de déchets susceptibles de contenir des résidus d'OGM :

- les déchets de laboratoire de R&D médicale ou agronomique (OGM médicaux et OGM végétaux) ;
- les déchets issus d'essais en plein champ (OGM végétaux), en quantités limitées puisque les essais en champ restent peu nombreux (entre 2002 et 2010, 77 dossiers de demande d'autorisation pour des essais en champ ont été présentés en France) ;
- les résidus alimentaires, qui peuvent contenir des traces d'OGM. Les quantités sont pour l'instant assez faibles en France puisque les produits commercialisés sont réglementés. Par ailleurs, ces déchets sont gérés de manière diffuse, en mélange avec les OM principalement. Ces déchets ne sont pas traités dans le cadre de cette étude.

## **IV.4. Modes de transfert et de traitement**

### **III.4.1 Pour les OGM végétaux**

Dans le cadre des autorisations expérimentales d'OGM, la gestion des déchets est réglementée. Les autorisations d'essais en champ délivrées en France entre 2002 et 2010 imposaient les règles suivantes ([www.ogm.gouv.fr](http://www.ogm.gouv.fr), mai 2011) :

- les résidus de plantes sont dans la plupart des cas détruits par broyage mécanique au champ (à l'aide d'un broyeur, rotavator, disques...) et enfouis directement dans le sol, par un labour profond. Cette procédure permet principalement de limiter la dissémination des OGM au travers du pollen, mais peut ne pas inactiver les transgènes, qui se retrouvent dans les sols (cf. ci-après). Dans le cas particulier d'une expérimentation menée par l'INRA<sup>21</sup> (en 2010) sur des porte-greffes transgéniques de vignes, la procédure imposait de détruire les plants par dévitalisation avec du glyphosate, avant de les arracher et de les brûler.

---

<sup>20</sup> Toute entité microbiologique, cellulaire ou non, capable de se reproduire ou de transférer du matériel génétique, y compris les virus, les viroïdes et les cultures de cellules végétales et animales, et qui a été génétiquement modifiée.

<sup>21</sup> Institut National de la Recherche Agronomique



- les produits de la récolte et échantillons prélevés doivent être détruits par incinération.

Dans l'ensemble des cas, les déchets des essais sont traités sur place ou détruits par incinération et ne se retrouvent pas dans les filières de traitement classiques des déchets (compostage des déchets verts notamment). Seule la question du risque de transfert horizontal de gènes lors de l'enfouissement des résidus végétaux demeure.

En effet, les gènes modifiés des plantes transgéniques sont détectables plusieurs mois après la récolte de la plante, ce qui indique la persistance de l'ADN dans le sol, et bien qu'adsorbés en partie, les gènes peuvent être mobiles en subsurface (Poté *et al.*, 2010).

Le compostage semble être un procédé plus sécurisé pour le traitement des déchets de matière organique contenant des OGM (Guan *et al.*, 2005 ; Murray *et al.*, 2007). En effet, le compostage permet de réduire le matériel génétique à un niveau où ni les transgènes ni les marqueurs mitochondriaux ne sont détectables (Murray *et al.*, 2007).

### III.4.2 Pour les OGM médicaux

Les procédures d'élimination et de traitement des OGM ou des déchets souillés (contenants, etc.) sont propres aux laboratoires. L'inactivation avant rejet reste la procédure la plus couramment employée. Le degré d'inactivation préconisé par la Directive 2009/41/CE dépend du niveau de confinement des déchets d'OGM ; il peut s'agir de désinfection chimique ou d'autoclavage (Tableau 14). Le traitement des déchets OGM est fonction du niveau de confinement (adapté de Cornillon, 2006 ; Directive 2009/41/CE). Cette directive ne précise cependant pas quelles sont les méthodes validées pour l'inactivation.

**Tableau 14 : Traitement des déchets OGM en fonction du niveau de confinement (adapté de Cornillon, 2006 ; Directive 2009/41/CE).**

Confinement	Niveau de risque	Type d'OGM	Traitement
Niveau 1	Risque nul ou négligeable	Bactérie, levure, cellule eucaryote transformée / transfectée par un plasmide	autoclavage puis DIB ou DASRI
		Virus OGM	autoclavage puis DIB ou DASRI
		Cadavre d'animal transgénique	pas d'inactivation puis DASRI
		Animaux infectés par un microorganisme OGM ou greffé par des cellules OGM	inactivation puis DASRI
		Litière d'animaux infectés par un microorganisme OGM	tant que les animaux relarguent le microorganisme, autoclavage puis DIB
		Litière des autres animaux OGM	comme pour les animaleries conventionnelles
Niveau 2	Risque faible	Solides, piquants, pièces anatomiques	Inactivation obligatoire par des méthodes validées + incinération (crématorium pour les pièces anatomiques)
		Effluents	Inactivation obligatoire par des méthodes validées + égouts
Niveau 3 et 4	Risque modéré ou élevé	Solides, piquants, pièces anatomiques	Inactivation obligatoire par des méthodes validées + incinération (crématorium pour les pièces anatomiques)
		Effluents	Inactivation obligatoire par des méthodes validées + égouts

L'inactivation par autoclave est la méthode la plus couramment utilisée par les laboratoires (University of Otago, 2007 ; University of Liverpool, Mai 2011), puisqu'elle permet de rendre les OGM non viables. Cependant, cette procédure ne détruit pas l'ADN, et des risques de transfert horizontaux ont été soulevés (Doblhoff-Dier *et al.*, 2000 ; GmbH, 2009). En effet, bien que l'autoclavage puisse éliminer ou fragmenter des petits chaînes d'ADN (2h d'autoclave sont nécessaires pour éliminer des quantités d'ADN de l'ordre du nanogramme (Gefrides *et al.*, 2010)), des analyses ont montré que des grands fragments d'ADN peuvent subsister après autoclavage (Esser *et al.*, Mai 2011).

Dans d'autres laboratoires, les déchets sont acheminés vers des filières de traitement de DASRI (incinération) si d'autres types de déchets existent dans le laboratoire et sont déjà acheminés ainsi.

#### IV.5. Méthodes analytiques pour la quantification

La PCR (*Polymerase Chain Reaction* ou réaction de polymérisation en chaîne), développée en 1983 par Kary Mullis est une méthode largement utilisée pour des expériences de génie génétique (Barlett et Stirling, 2003). Les réactions de polymérisation en chaîne étant largement influencées par les substances présentes dans l'échantillon, la procédure de préparation de l'échantillon (extraction et purification) est une étape cruciale (Zel *et al.*, 2006). Par ailleurs, la PCR nécessite que la séquence d'ADN recherchée soit connue, ce qui limite la détection à des substances ciblées (Marmioli *et al.*, 2008).

La norme expérimentale française XP V 03-020-2 fournit un cadre général pour les méthodes qualitatives et quantitatives de détection d'ADN transgénique dans les produits alimentaires en utilisant la réaction de polymérisation en chaîne. Cette norme spécifie des exigences minimales et des critères de performance, et détaille le principe (amplification de la séquence cible par PCR et confirmation de l'identité des produits d'amplification), les réactifs, l'appareillage et les équipements, le mode opératoire, l'interprétation des résultats et le rapport d'essai. Cette norme pourrait être adaptée pour évaluer la présence d'OGM dans les déchets organiques.

#### IV.6. Quantification des flux de résidus d'OGM

A ce jour, la culture d'OGM en France étant limitée aux seuls essais soumis à autorisation préalable, les flux de déchets d'OGM sont relativement limités. Ces essais ont d'ailleurs diminué entre 2003 et 2007 (Tableau 15). Au niveau européen, la tendance est également à la diminution, d'après un rapport publié le 22 février par les Amis de la Terre International : -23% en 2010 par rapport à 2008 (Fontaine, 2011).

**Tableau 15 : Évolution du nombre de sites de dissémination volontaire dans l'environnement de 2003 à 2007 ([www.ogm.gouv.fr](http://www.ogm.gouv.fr), consulté en mai 2011).**

Année	2003	2004	2005	2006	2007
Superficie (ha)	17,1	7,2	21,1	3,7	4,0

#### IV.7. Principaux enseignements sur les résidus d'OGM dans les déchets

Les quantités de déchets contenant des OGM restent à ce jour limitées en France. Le principal risque soulevé est celui de transfert horizontal de gènes mais ce mécanisme n'a pour l'instant pas été observé ; des études complémentaires seraient nécessaires pour l'évaluer.

Les déchets de laboratoire contenant des résidus d'OGM sont soit inactivés avant rejet (par autoclave principalement), soit traités avec les DASRI et incinérés. Contrairement à l'incinération, l'autoclavage ne détruit pas complètement l'ADN et le risque de transfert horizontal est évoqué.

Concernant les déchets d'OGM végétaux issus d'essais en plein champ, la pratique actuelle consiste à les laisser sur place à la fin des essais, ce qui ne détruit pas non plus l'ADN. Le compostage semble être un procédé plus sécurisé pour le traitement des déchets de matière organique contenant des OGM puisqu'il permet de réduire le matériel génétique à un niveau pour lequel les gènes ne sont pas détectables.



# V. Les micropolluants émergents

---

## V.1. Généralités sur les micropolluants émergents

Les **micropolluants** sont des substances d'origine industrielle ou pharmaceutique, susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose dans un milieu donné (de l'ordre du microgramme par litre pour l'eau). Selon différentes réglementations et directives, plus d'un millier de substances peuvent être considérées comme micropolluants sur les 100 000 couramment utilisées dans l'industrie, l'agriculture ou pour des usages domestiques. La Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) identifie dans un texte d'application 33 substances qu'elle qualifie de prioritaires (cf. IV, partie B). Ces substances sont des composés appartenant à différentes familles telles que les métaux, les dérivés du pétrole, les pesticides, les solvants et les détergents ou encore différentes autres substances provenant de l'industrie. Elles sont présentes à l'état de traces dans l'environnement, c'est à dire dans des proportions infimes, de l'ordre du microgramme ou même du nanogramme par litre. Sur ces 33 substances, 13 doivent être supprimées à l'horizon 2015 et 20 doivent être réduites (projet de directive 2006/0129-COD présenté par la Commission).

Quant aux **micropolluants émergents**, ils ne sont actuellement pas tous inclus dans les réglementations ni dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques. Ils ont été identifiés par la communauté scientifique à partir de l'examen de données (éco)toxicologiques et d'occurrence dans l'environnement. Il s'agit notamment des hormones, des additifs pour plastiques, des nouveaux pesticides et de leurs métabolites, des composés pharmaceutiques, des produits de soins corporels ou de tout autre nouveau composé pour lesquels les connaissances actuelles sont insuffisantes pour évaluer le risque de leur présence dans l'environnement.

A titre d'exemple, le Tableau 16 présente une liste de micropolluants émergents, avec leurs usages et propriétés. Plusieurs de ces micropolluants ont été identifiés comme Perturbateurs Endocriniens (PE). Ils sont par ailleurs présents pour la majorité dans des produits de la vie courante et, même s'ils ne possèdent pas la propriété de persistance dans l'environnement, sont considérés comme pseudo-persistants en raison de leur introduction en continu dans l'environnement (Mahugo-Santana, 2011 ; Almaric, 2008, Barcelo et Petrovic, 2007). C'est le cas des produits de soins corporels et résidus pharmaceutiques présents dans les eaux usées (Barcelo et Petrovic, 2007), mais aussi des additifs, qui peuvent être lixiviés à partir des plastiques et autres matériaux les contenant, puisqu'ils ne sont pas chimiquement liés aux polymères (Mersiowsky, 2002 ; Fromme *et al.*, 2002) et restent dans l'environnement du fait de leur faible biodégradation et de leur adsorption à la Matière Organique (MO) (Cartwright *et al.*, 2000).

Parmi les additifs pour plastiques, les phtalates constituent une large famille de substances utilisées mais seuls trois produits (DEHP, BBP, DBP<sup>22</sup>) sont actuellement soumis à une procédure d'autorisation avant mise sur le marché. Le 3 mai 2011, les députés ont voté en première lecture, une proposition de loi interdisant la fabrication, l'importation, la vente ou l'offre de produits contenant des phtalates, des parabènes ou encore des alkylphénols ; cette proposition de loi devait ensuite être présentée au Sénat.

---

<sup>22</sup> Di(2-ethylhexyl) phtalate, Benzyl butyl phthalate et Dibutyl phthalate.

**Tableau 16 : Exemples de micropolluants émergents (non exhaustif), leurs usages et propriétés.**

Substance	Utilisations	Propriétés
<b>ADDITIFS pour plastiques et autres</b>		
<b>Bisphénol A (BPA)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intermédiaire de synthèse pour la production de polymères ou de résine epoxy</li> <li>- Antioxydant ou stabilisant pour PVC</li> <li>- Fongicide</li> </ul>	<p>Persistant, adsorbé par la MO (Bertanza et Pedrazzani, 2005)</p> <p>PE œstrogéno-mimétique (Safe et Gaido, 1998).</p> <p>Grande solubilité dans l'eau, faible constante de Henry, <math>K_{Oc}</math> et <math>\log K_{W}</math> élevées            → transport par l'eau dans l'environnement (Bertanza et Pedrazzani, 2005).</p>
<b>Phtalates</b> <i>Diethyl phthalate (DEP)</i> <i>Dibutyl phthalate (DBP)</i> <i>Butyl benzyl phthalate (BBP)</i> <i>Diethylhexyl phthalate (DEHP)</i> <i>Dimethyl phthalate (DMP)</i>	- Plastifiant	<p>Persistant, bioaccumulatif, PE (Kapanen <i>et al.</i>, 2007 ; Bertanza et Pedrazzani, 2005)</p> <p>Faible solubilité dans l'eau, d'autant plus que la chaîne carbonée est grande (Staples <i>et al.</i>, 2000) : DEHP et DBP particulièrement insolubles</p>
<b>Composés organostanniques</b> <i>Tributyltin (TBT)</i> <i>Triphenyltin (TPT)</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisés dans des peintures pour navires</li> <li>- Stabilisateurs pour le PVC</li> </ul>	<p>Bioaccumulatif, adsorbable sur particules, faiblement biodégradables (Bertanza et Pedrazzani, 2005).</p> <p>Biocide, PE (Ifremer, Mai 2011)</p>
<b>Alkylphénols (surfactants)</b> <i>Nonylphénol,</i> <i>nonylphénol étoxylate,</i> <i>octylphénol,</i> <i>octylphénol étoxylate</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Additifs pour plastiques, résines phénoliques, émulsifiants</li> <li>- Applications agricoles</li> </ul>	<p>Persistant, bioaccumulatif, potentiellement toxique, PE, lentement biodégradable (Eau Seine Normandie, Mai 2011).</p> <p>PE (Kim et Carlson, 2005).</p>
<b>Plastifiants sulfonamides</b> <i>Nbutylbenzenesulfonamide (NBBS)</i>	- Additifs pour plastiques	Neurotoxique (Schwarzbauer <i>et al.</i> , 2002).
<b>Retardateurs de flamme</b> <i>polybrominated diphenylethers (PBDE),</i> <i>tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)</i> <i>hexabromocyclododecane (HBCD)</i> <i>organophosphates</i>	- Retardateurs de flamme pour matériel électrique, matériaux de construction, textiles...	<p>Persistants, Bioaccumulatifs (très lipophiles et résistance à la dégradation) (Petrovic <i>et al.</i>, 2004)</p> <p>Toxicité potentielle (Bertanza et Pedrazzani, 2005).</p> <p>Neurotoxiques, cancérigènes</p>
<b>PRODUITS DE SOINS CORPORELS</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Antiseptiques</li> <li>- Fragrances musquées</li> <li>- Filtres UV</li> </ul>	Fragrances musquées : PE estrogéno-mimétique (Bitsch <i>et al.</i> , 2002)
<b>DETERGENTS</b>		
<i>Triclosan</i>	- Agent antibactérien	PE androgénique (Foran <i>et al.</i> , 2000)
<b>PESTICIDES</b>		
Cf. 0.		
<b>RESIDUS MEDICAMENTEUX</b>		
Cf. VII.		

## V.2. Contexte d'apparition de la problématique

Les micropolluants incluent plusieurs catégories de substances identifiées plus ou moins récemment. Parmi les plus récentes, les résidus médicamenteux et autres produits de soins corporels sont les plus cités alors que les pesticides et la vaste catégorie des additifs plastiques (plastifiants, surfactants, retardateurs de flammes, etc.) apparaissent comme des produits couramment utilisés depuis plus longtemps, même si la question de leur apparition dans les déchets ne s'est posée que plus récemment. La Directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages, a permis de mettre l'accent sur la problématique du traitement de certains emballages plastiques, mais c'est principalement le relargage des additifs contenus dans les matières plastiques qui a soulevé des craintes quant à leur traitement. En effet, comme pour les pesticides ou les résidus médicamenteux, la découverte d'additifs sous plusieurs formes (bisphénol A, phtalates, etc.) présents dans les eaux usées et par conséquent potentiellement présents dans l'eau de consommation ont souligné l'importance de cette problématique. Les études plus récentes sur les propriétés néfastes de ces substances (perturbateurs endocriniens, cancérigènes potentiels, etc.) n'ont fait qu'augmenter l'inquiétude du public concernant le devenir de ces substances (Serôdio et Nogueira, 2006 ; Mohapatra *et al.*, 2010). Enfin, l'adoption récente du plan national d'action « micropolluants dans les milieux aquatiques, 2010-2013 » devrait permettre d'assurer une veille scientifique ainsi que d'élucider les actions prioritaires à mener, dont certaines incluent déjà la problématique de la gestion des déchets<sup>23</sup>.

## V.3. Modes de transfert

Excepté pour les pesticides et les Médicaments Non Utilisés (MNU), il n'existe pas de collecte spécifique des déchets contenant des micropolluants émergents. Les déchets issus d'une production industrielle (type solvants, etc.) peuvent être collectés et traités en tant que déchets dangereux. Cependant, se pose le problème de la collecte des Déchets Diffus Spécifiques (DDS).

Parmi les actions du plan national sur les micropolluants (MEEDDM, 2010), qui a pour objet de lutter contre la pollution des milieux aquatiques, l'action N°9 vise à récupérer et éliminer les DDS présentant un risque de pollution des eaux. Pour ce faire, la récupération et le traitement des déchets présentant un risque significatif pour la santé et l'environnement est favorisée, en étendant le principe de Responsabilité Élargie des Producteurs (REP)<sup>24</sup> aux DDS issus des seuls produits à destination des ménages. Les détergents d'usage quotidien ne sont pas inclus, en première intention, dans la liste initiale des déchets à collecter dans la filière DDS. Le plan précise en effet que ces déchets présentent un fort potentiel de recyclage et doivent continuer à être collectés et traités par la filière des emballages ménagers. Une évaluation de la pertinence de leur intégration à terme dans la filière DDS et de la mise en œuvre d'actions spécifiques devra cependant être menée. Se pose en effet la question de la recyclabilité de matériaux souillés par des polluants.

Les agences de l'eau pour leur part, maintiendront, dans le cadre de leur politique d'aide à la dépollution des rejets en faveur des PME/TPE, une action visant à améliorer la gestion des déchets dangereux pour l'eau en quantités dispersées (étude diagnostic, investissement, amélioration de conditions de collecte et de traitement des déchets), pour ceux ne relevant pas de la réglementation mettant en œuvre la responsabilité élargie des producteurs.

## V.4. Comportement dans les filières de traitement et valorisation classiques

### IV.4.1 Recyclage chimique

Dans le cas particulier des déchets plastiques, un recyclage chimique peut être envisagé, notamment pour les déchets en mélange pour lesquels la séparation en flux d'éléments (en vue d'un recyclage mécanique) est trop complexe. Ce recyclage chimique consiste à décomposer les macromolécules constitutives des polymères en matières premières réutilisables. Les matières plastiques sont dépolymérisées sous l'effet de la chaleur et/ou d'un composé chimique. Selon le procédé utilisé, la valorisation permet de revenir au monomère de départ ou aux produits pétrochimiques de base. Cette

<sup>23</sup> <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html>

<sup>24</sup> Principe de **Responsabilité Élargie des Producteurs (REP)** : les fabricants nationaux, les importateurs de produits et les distributeurs pour les produits de leurs propres marques doivent prendre en charge, notamment financièrement, la collecte sélective puis le recyclage ou le traitement des déchets issus de ces produits. Flux de déchets actuellement considérés : déchets d'emballages ménagers, DEEE, VHU, pneumatiques usagés, piles et accumulateurs usagés, textiles usagés, déchets de papiers graphiques, MNU.

technique, encore en développement ou à l'échelle pilote, semble prometteuse pour transformer les plastifiants, tout comme les éléments organiques du PVC, en substances chimiques de base (hydrogène, HCl, etc.). Ainsi, à titre d'exemple, Dang *et al.* (2005) ont pu recycler chimiquement une résine époxy contenant du Bisphénol F en utilisant une solution d'acide nitrique.

#### IV.4.2 Incinération

L'autorisation d'exploitation d'une UIOM énumère les types et quantités de déchets à incinérer et notamment la teneur maximale en substances polluantes des déchets dangereux : ceci concerne uniquement les PCB, les PCP, le chlore, le fluor, le soufre et les métaux lourds, les micropolluants émergents n'étant quant à eux pas quantifiés. Les boues peuvent, en particulier, contenir des quantités non négligeables de micropolluants.

L'Arrêté du 3 août 2010 modifiant l'Arrêté du 20 septembre 2002 relatif à l'incinération des déchets dangereux fixe des valeurs limite d'émissions identiques à celles des UIOM ; les composés réglementés sont uniquement les poussières, les substances organiques, le HCl, l'HF, le SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, les métaux lourds, les dioxines et les furanes. Ainsi, les substances émergentes ne sont pas contrôlées en sortie d'incinérateur et les installations de traitement de fumées ne les prennent donc pas en compte directement.

Mis à part pour les pesticides et les résidus médicamenteux (cf. VI et VII respectivement de la partie A), peu d'études se sont intéressées au devenir des micropolluants émergents lors de l'incinération.

Söderström (2003) a mis en évidence que la co-combustion de déchets contenant des retardateurs de flamme (3 types différents : HBCD, TBBP-A et décaBDE) mélangés avec des OM ou d'autres combustibles riches en chlore, augmentait la formation de PCDDs/Fs.

La présence de Bisphénol A (BPA) et de phtalates en quantités significatives a par ailleurs été observée lors de la combustion non contrôlée d'OM (Sidhu *et al.*, 2005 ; EPA, 2006). Sala *et al.* (2010) rapportent également que le BPA est l'un des principaux composés émis lors de la dégradation thermique du polycarbonate. Du BPA et des composés bromés ont aussi été détectés durant l'incinération de déchets électroniques (circuits informatiques ou électroniques contenant des résines Epoxy) (Owens *et al.*, 2007). Lenoir *et al.* (2001) suggèrent que l'ensemble des procédés thermiques et de combustion peuvent présenter les conditions et les réactifs nécessaires à la formation de ces composés chloroaromatiques. Ces composés sont formés dans la zone de post-combustion par un mécanisme de catalyse similaire à celui responsable de la formation de PCDDs/PCDFs (Sidhu *et al.*, 2005). En incinérateur, des procédures de combustion peuvent permettre de réduire ces émissions : la présence de CuCl<sub>2</sub> en atmosphère azotée et à des températures plus faibles, permet de réduire de manière significative les émissions de BPA (Sala *et al.*, 2010).

#### IV.4.3 Stockage en ISDND

Une fois stockés en ISDND, les déchets contenant des substances émergentes présentent principalement un risque de relargage par lixiviation. En effet, les composés qui ne sont pas chimiquement liés aux polymères, mais uniquement retenus par des procédés physiques, peuvent être sujets à la lixiviation. Plusieurs études ont détecté et/ou quantifié bon nombre de substances dans les lixiviats d'ISDND ou dans les eaux souterraines à proximité, parmi lesquelles plusieurs substances émergentes ou leurs produits de transformation.

Öman et Junestedt (2008) ont réalisé une campagne de mesure sur 12 décharges suédoises, afin d'évaluer la présence de près de 400 composés dans les lixiviats. Au total, 140 composés ont été détectés et quantifiés, dont 55 pour la première fois : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pesticides, benzènes, phénols, crésols, naphtalène, phtalates. Les auteurs émettent l'hypothèse que de nombreux autres composés, inconnus, pourraient par ailleurs être présents. Aucune corrélation n'a toutefois pu être établie entre les composés identifiés et le volume de la décharge, le type de déchets, la quantité de carbone organique dans les déchets ou les précipitations. Buszka *et al.* (2009) ont également identifié dans des puits en aval d'une décharge les composés suivants : produits de dégradation de détergents, additifs pour plastiques (triphosphate et phtalate), BPA, triclosan, retardateurs de flamme ainsi que plusieurs résidus pharmaceutiques et leurs métabolites. Bertanza et Pedrazzini (2005) rapportent également, à partir d'une synthèse bibliographique, la présence de plusieurs perturbateurs endocriniens dans les lixiviats (Tableau 17). Concernant les dioxines et furanes, les concentrations observées dans les lixiviats sont plus importantes lorsque des cendres d'incinération sont co-stockées. La détection de phtalates et de BPA est quant à elle liée à la présence de déchets plastiques. Les taux de lixiviation dépendent des types de déchets plastiques

stockés : le PVC semble être la source majeure de BPA par lixiviation (Yamamoto et Yasuhara, 1999). De même, Slack *et al.* (2005) recensent les composés suivants parmi les polluants présents dans les lixiviats : pesticides, naphtalène, phtalates, BPA, résidus pharmaceutiques, surfactants, benzthiazol, nicotine, caféine.

Les alkylphenols et les composés organostanniques ont en revanche été moins décelés dans les lixiviats. Du nonylphenol a été détecté dans des lixiviats à des concentrations de l'ordre de 3 µg/L (Behnisch *et al.*, 2001). Asakura *et al.* (2004) ont également détecté des alkylphenols, mais en concentrations voisines de celles observées dans les eaux de surface et n'ont pas détecté de composés organostanniques (limite de détection : 0.01 µg/L). L'ordre de grandeur de ces derniers est en effet plutôt de la dizaine de nanogramme par litre (Waara *et al.*, 2003).

**Tableau 17 : PE détectés dans les lixiviats (d'après Bertanza et Pedrazzini, 2005).**

Catégorie	Composé	Concentrations observées
PCB		1 pg/L – 46 ng/L
PBDE		2 – 4 ng/L
PCDD/PCDF		16 pg/L
Pesticides	Atrazine	0,16 µg/L
	Simazine	2,3 µg/L
HAP	Totaux	10 µg/L
	Fluoranthène	1 – 6 µg/L
Surfactants	APE	2 – 8 µg/L
Additifs plastiques	di-(2-éthylhexyl)phtalates (DEHP)	1 – 346 µg/L
	Butylbenzylphtalate (BBP)	0,7 – 7 µg/L
	di-n-butylphtalate (DBP)	2– 15 µg/L
	di-éthylphtalate (DEP)	1 – 60 µg/L
	BPA	1 - 17 000 µg/L
Organoétains		10 - 80 ng/L

En termes de quantification, les flux lixiviés dépendent évidemment du composé considéré. A titre d'exemple, il a été calculé que le déchet stocké en ISDND pourrait contenir approximativement 1 kg de phtalates par tonne de déchet sec (0,1%), parmi lesquels 1 g/tonne pouvait être lixivié (Heise et Litz, 2004). Il est par ailleurs estimé que 250 tonnes de DEHP issus des lixiviats contamineraient les eaux souterraines chaque année en Europe de l'Ouest (Bauer et Herrmann, 1997).

Concernant le devenir de ces substances au sein d'un massif de déchets, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu, en fonction du type de substance considérée et des conditions de stockage (conditions redox, température, concentrations en matière organique...) (Slack *et al.*, 2005). Asakura *et al.* (2004) observent que la concentration en BPA dans les lixiviats tend à diminuer avec l'âge des ISDND, alors que la concentration en DEHP reste constante.

Des réactions biologiques ou chimiques dans la phase solide ou dans les lixiviats peuvent, à partir de déchets organiques non dangereux, conduire à la formation de substances toxiques, comme par exemple, le 1.4 dioxane (Yasuhara *et al.*, 1997) ou le tétrachlorure de carbone (Health and Safety Commission, 2002). Reihnart et Pohland (1991) recommandent de ne pas stocker en ISDND de composés susceptibles d'être transformés en métabolites plus mobiles et éventuellement plus toxiques.

Reihnart et Pohland (1991) ont par ailleurs mis en évidence la capacité d'assimilation et d'atténuation des ISDND pour certains composés organiques. Ainsi, peu de composés chlorés se retrouvent dans les lixiviats, du fait de la déchlorination qui a lieu durant les phases d'acidogenèse et de méthanogenèse, caractéristiques du stockage en ISDND. Les composés les plus mobiles et hydrophiles (dont le dibromométhane ou le trichloéthène) peuvent être assimilés par biotransformation, ce qui a été mis en évidence par la détection de Produits de Transformation (PT). A l'inverse, les composés plus hydrophobes (lindane, DEHP, naphtalène...) ont tendance à être retenus dans la colonne de déchets.

De manière similaire, Schecker *et al.* (1998) ont observé que l'isosfamide (médicament cytostatique) était éliminé à 50 % après 120 jours de stockage en ISDND. La détection de PT du toluène, de phénols, de phtalates et de pesticides dans les lixiviats d'ISDND prouve que des réactions de dégradation ont lieu au sein des casiers de stockage (Baun *et al.*, 2004). Dans le cas des phtalates, Kjeldsen *et al.* (2002) ont détecté de l'acide phtalique, produit de transformation en plus fortes

concentrations que le composé parent (concentrations atteignant 14 mg/l). A l'inverse, Schwarzbauer *et al.* (2002) et Asakura *et al.* (2004) ont mis en évidence que la plupart des additifs pour plastiques ne se dégradent pas de manière significative que ce soit en aérobiose ou en anaérobiose. De même, Staples *et al.* (1997) indiquent un taux de biodégradation limité des esters de phtalates en conditions anaérobies et Liu *et al.* (2010) ont observé une large contamination des eaux souterraines par les esters de phtalates, dans le cas d'une décharge sans barrière de fond imperméable.

Enfin, le potentiel de lixiviation des substances à partir de la phase solide (déchets) dépend fortement des concentrations en carbone organique dissous. Plus elles sont élevées, plus l'élution par adsorption sur la matière organique est renforcée ; c'est le cas notamment pour les esters de phtalates (Bauer *et al.*, 1998; Oman et Rosqvist, 1999). Concernant le BPA, il semble que les forts pH favorisent la remise en solution dans les lixiviats et qu'une biodégradation du BPA peut avoir lieu dans les milieux riches en matière organique.

Concernant le traitement de ces lixiviats, l'ozonation et la radiation UV, de plus en plus utilisés, devraient permettre d'augmenter l'épuration des pesticides, des résidus pharmaceutiques et même des phtalates (Bauer *et al.*, 1998). Yamada *et al.* (1999) ont observé que le BPA était facilement éliminé lors du traitement des lixiviats.

Enfin, outre la lixiviation, une autre source de relargage de ces nouveaux polluants durant le stockage en ISDND peut être la volatilisation de ces composés dissous dans les lixiviats (Christensen *et al.*, 2001). Les émissions gazeuses issues d'une ISDND peuvent donc contenir des composés similaires à ceux présents dans les lixiviats.

#### IV.4.4 Traitement biologique (méthanisation, compostage)

La présence de micropolluants organiques peut être néfaste aux réactions de biodégradation soit par modification des conditions du milieu (pH, potentiel rédox, etc.), soit par action directe sur l'activité bactérienne (diminution des populations fermentaires) (Couturier *et al.*, 1998). Dans le cas de la **méthanisation**, Couturier *et al.* (1998) n'ont pas répertorié dans la littérature d'études mettant en évidence des problèmes d'inhibition. D'autre part, dans le cas du traitement des composés de l'industrie chimique et pétrochimique, Macarie et Monroy (1996) fournissent la liste des molécules dégradables en fermentation méthanique, dans laquelle figurent notamment les phtalates. Les insecticides organochlorés sont quant à eux faiblement biodégradables et notamment sujets à formation de PT (Tableau 18).

**Tableau 18 : Tableau de synthèse de la dégradation des micropolluants organiques en digesteur anaérobie (tableau non exhaustif, d'après Couturier *et al.*, 2009).**

Composé	Entièrement dégradable (1)	Potentiellement dégradable (2)	Faiblement ou partiellement dégradable (3)	Dégradation inexistante (4)
Composés aliphatiques non halogénés (essentiellement COV)	++++			
Composés aliphatiques halogénés	++++			
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	+++	+		
Composés aromatiques monocycliques halogénés	+++	+		
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	+	+		++
Insecticides organochlorés			++++	
PCBs			++++	
Dioxines			++++	

(1) : dégradation à 100% des composés.

(2) : dégradation à plus de 85% et à moins de 100% des composés.

(3) : formation de PT tels que les molécules formées par déhalogénéation réductrice des molécules mères.

(4) : les molécules se retrouvent sous la même forme en sortie de digesteur.

La répartition des croix dans les colonnes reflète les différences de comportement des composés au sein des différents groupes.

De manière générale, Couturier *et al.* (1998) concluent à partir de leur synthèse bibliographique relative à la digestion anaérobie à :

- la dégradabilité des composés organiques aliphatiques et des composés organiques mono-aromatiques par voies biologiques et chimiques ;



- la dégradabilité potentielle de certains composés organiques poly-aromatiques par voie biologique (déhalogénéation réductrice des composés chlorés) ou par voie chimique ;
- la faible dégradabilité de certains composés halogénés comme les PCBs et les dioxines et la formation par voie biologique de composés en partie déhalogénés de toxicité différente des produits initiaux (formation de sous-produits instables aux effets probablement mutagènes et anti-thyroïdiens différents des effets mutagènes des molécules mères) ;
- la non dégradabilité de plusieurs micropolluants poly-aromatiques.

Bien que ces études ne prennent pas en compte les micropolluants émergents de manière exhaustive, l'approche par type de molécules peut permettre de comprendre les mécanismes de biodégradation et de les extrapoler à d'autres molécules.

En sortie de digesteur, les auteurs prévoient une concentration très faible de micropolluants organiques dans la phase liquide et des composés organiques poly-aromatiques adsorbés à la surface des molécules organiques dans la phase solide, à une concentration voisine de la concentration initiale ou sous forme de PT. Plusieurs techniques peuvent permettre, en modifiant la structure des molécules (rupture des cycles aromatiques, des chaînes polymériques, introduction d'oxygène), d'augmenter la biodégradabilité et de diminuer la toxicité des effluents : c'est le cas des techniques d'oxydation électrochimique, chimique et photochimique (Macarie et Monroy, 1996).

Concernant le **compostage** des déchets contenant des micropolluants émergents, là encore, les taux de biodégradation sont évidemment fonction du type de substance considéré :

- Plusieurs études ont confirmé la biodégradation des **phthalates** en aérobiose (Kapanen *et al.*, 2007). Une augmentation du poids moléculaire dans la chaîne alkyl diminue cependant la biodégradabilité. Par ailleurs, des PT sont formés suite à cette biodégradation : ainsi, du di-éthylphthalate (DEP) est formé par dégradation du DEHP durant le compostage de boues de STEP (Amir *et al.*, 2005). Or, à des concentrations supérieures  $1 \text{ mg.g}^{-1}$ , le DEP a un impact significatif sur la population microbienne et peut inhiber la biodégradation (Kapanen *et al.*, 2007). Amir *et al.* (2005) ont aussi montré que le taux de biodégradation diminuait de manière significative (de 97 à 60 %) avec la concentration initiale en DEP, ce qui peut être dû à une inhibition de la biodégradation par le substrat.
- Parmi les **plastifiants sulfonamides**, les *Linear Alkylbenzene Sulfonates* (LAS) ont été détectés en concentrations comprises entre 10 000 et 100  $\text{mg/kg}_{\text{MS}}$  dans les boues de STEP et le compost, respectivement, ce qui laisse supposer une dégradation par le compostage, même si les mécanismes précis n'ont pas été définis à ce jour (Pakou *et al.*, 2009).
- **Les NonylPhenol EthOxylates (NPEO)** sont des surfactants non ioniques couramment utilisés. Jones et Westmoreland (1999) ont reporté des taux de biodégradation de 91 % durant le compostage de boues, accompagnées cependant d'une accumulation substantielle de PT (NP, NP<sub>1</sub>EO, NP<sub>2</sub>EO), dont la toxicité est élevée.

#### IV.4.5 Traitement des eaux usées

Les stations d'épuration domestiques n'ont pas été conçues initialement pour traiter les substances micropolluantes. Par ailleurs, à l'exception des HAP, PCB et métaux, le bilan complet du devenir des substances micropolluantes dans les STEP n'est pas effectué en raison notamment des difficultés analytiques que présente leur mesure dans les boues. L'efficacité de traitement d'un système dépend fortement des propriétés des substances considérées. A titre d'exemple, le BPA, le DBP et le BBP peuvent être éliminés par un simple procédé d'aération, alors que le DEHP nécessite des procédés d'oxydation avancés (Asakura et Matsuto, 2009). Les procédés en jeu ne sont par ailleurs par totalement compris : ainsi, Asakura et Matsuto (2009) n'ont pas pu déterminer dans le cadre de cette étude si le mécanisme responsable de l'élimination du BPA lors de l'aération était la volatilisation ou la décomposition biologique. Les principaux procédés pouvant avoir lieu sont la sorption, le stripping (ou volatilisation) et la dégradation biologique (Bertanza et Pedrazzani, 2005). La connaissance des propriétés physico-chimiques des substances peut cependant permettre d'évaluer l'importance respective de ces mécanismes (Eckenfelder, 2000):

- stripping : la fraction d'un COV qui est volatilisée dépend de plusieurs facteurs environnementaux (température, concentration en matières en suspension, débit d'air, pH, etc.), cependant, le stripping est considéré significatif uniquement pour les substances dont la constante de Henry (H) est supérieure à  $10^{-4} \text{ atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$ .

- sorption : la sorption est significative si le composé est lipophile et non rapidement biodégradable. Le mécanisme est lié au coefficient  $K_{ow}$  ( $K_{ow} > 4$ ). Ainsi, la sorption doit être non négligeable pour les PCBs, dioxines, plusieurs pesticides, le fluoranthène, les APEs, la plupart des phthalates, le tributyltin et l'hexachlorobenzène. Ce mécanisme a lieu principalement sur les solides en suspension lors des traitements primaires.
- biodégradation : elle dépend de plusieurs facteurs (concentration de l'influent, flux hydrodynamique, conditions opératoires, acclimatation de la biomasse, effets synergiques avec d'autres substances, etc.). Par ailleurs les produits issus de la biodégradation doivent être pris en compte.

Le projet AMPERES<sup>25</sup> s'est attaché à l'étude des micropolluants dans les eaux usées urbaines et les boues. Ce projet (2007 - 2008) a conduit à l'évaluation des performances d'élimination des filières d'épuration conventionnelles pour les eaux et les boues, ainsi que de certaines filières avancées pour le traitement de l'eau. Au total, 21 stations d'épuration et 8 filières de traitement ont été étudiées.

❖ *Elimination par les filières secondaires – Cas des boues activées aération prolongée*

50% des substances quantifiées en entrée de station d'épuration sont éliminées à plus de 70%. Certaines sont biodégradées (triclosan, hormones, analgésiques), d'autres sont adsorbées sur les boues (HAP et métaux comme Hg, Ni, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb). De nombreuses substances sont ainsi éliminées (pentabromodiphényléther, trichlorobenzène, DEHP, alkylphénols, plusieurs résidus pharmaceutiques). Une vingtaine de substances ne sont toutefois pas affectées par le passage à travers les procédés biologiques (rendement < 30%). C'est le cas des pesticides polaires (glyphosate, diuron), de certains métaux, de certains résidus pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol), de l'acide nonylphénoxyacétique (produit par oxydation biologique des alkylphénols) et de l'AMPA (produit de dégradation du glyphosate et de détergents), dont les niveaux ne sont pas suffisamment abaissés par des traitements biologiques seuls et qui peuvent conduire au non respect des normes en sortie de STEP.

Ce résultat a été confirmé dans le cadre du programme de recherche suisse « Stratégie Micropoll » de l'OFEV : les STEP construites pour réduire les apports de nutriments (azote et phosphore), de substances organiques dissoutes et de métaux lourds dans les eaux, éliminent que partiellement, voire pas du tout" les micropolluants (la réduction est de l'ordre de 40 à 50% pour les STEP nitrifiantes et de 20 à 25% pour les stations ne ciblant que le carbone et le phosphore).

❖ *Elimination par les procédés tertiaires*

Les procédés avancés, comme l'ozonation, la filtration sur charbon actif et l'osmose inverse, peuvent assurer un traitement complémentaire pour les pesticides et les composés pharmaceutiques polaires généralement mal retenus par les procédés biologiques et permettent d'atteindre des rendements d'élimination supérieurs à 70 %. Au bout de la chaîne de traitement, l'étude AMPERES a montré que 10 des 41 substances prioritaires, 17 substances pharmaceutiques parmi 38, et 8 autres substances organiques parmi 24, se retrouvent dans les eaux traitées à des concentrations supérieures à 0,1 µg/L. par ailleurs, quelques substances telles que l'AMPA ou l'acide nonylphénoxyacétique subsistent à des concentrations d'environ 1 µg/L.

Concernant l'ozonation, le programme suisse a montré que sur 47 substances considérées, seules huit ne sont pas éliminées à plus de 80%. De même, le programme communautaire Poséidon a mis en évidence l'efficacité de l'ozone dans la destruction des résidus de médicaments et de soins corporels (34 des 35 médicaments ont été totalement détruits après un traitement d'une vingtaine de minutes). Cependant, étant donné le peu de connaissance des sous-produits du processus, il est recommandé d'ajouter un filtrage sur sable en post-traitement.

Le traitement au charbon actif constitue une deuxième alternative de traitement tertiaire des micropolluants. Comme pour l'ozonation, les résultats suisses sont encourageants : seules 6 des 47 substances ne sont pas éliminées à plus de 80%. Deux inconvénients majeurs toutefois : la question de la régénération du charbon actif, qui est difficile à estimer et les volumes accrues de boues à éliminer. En effet, le charbon actif retient les micropolluants mais ne les détruit pas : il doit donc être régénéré voire renouvelé régulièrement. Ces deux procédés peuvent être ajoutés facilement à la plupart des STEP existantes, moyennant un surcoût de 5 à 30%. Ils restent donc relativement peu

<sup>25</sup> Analyse des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux de Surface, <https://projetamperes.cemagref.fr/>



onéreux par rapport à d'autres procédés envisagés. A noter que les substances mal éliminées par une technologie ne le sont guère mieux par l'autre : sur les huit substances résistant le mieux à l'ozonation, seules deux pesticides (l'atrazine et le diazinon) sont significativement mieux traitées par le filtrage sur charbon actif.

Des techniques de traitement émergentes sont donc également testées pour l'élimination des micropolluants. C'est tout d'abord le cas des techniques de traitement membranaire qui consistent à filtrer la matière organique et les micropolluants de l'eau à travers des milieux poreux : il s'agit de la nanofiltration, qui permet la séparation de composés de la taille du nanomètre, et de l'osmose inverse, qui permet de produire de l'eau pure, notamment à partir d'eau de mer. Cependant, ces systèmes de filtration sont difficiles à appliquer aux eaux usées et entraînent une importante consommation énergétique. S'agissant de l'osmose inverse, ce procédé retient tous les xénobiotiques mais ne fait que transférer la pollution d'un milieu peu concentré à un milieu concentré.

La photolyse semble aujourd'hui une méthode très prometteuse : couplée à un bioréacteur à membranes pour retenir les matières en suspension éventuelles, elle permet en effet de détruire par minéralisation complète la matière organique sans ajout de produits chimiques, à pression et température ambiantes et donc pour un coût énergétique faible.

Enfin, une dernière technologie émerge avec le développement des traitements biologiques constitués de zones aquatiques tampons. Cette technique est testée à l'échelle pilote (Projet « Zone libellule, 34, 2009-2012, Lyonnaise des Eaux) : ce pilote réunit différents types de zones humides (bassin à phytoplancton, roselière, méandre, delta, prairie humide...) abritant des plantes qui vont filtrer et épurer les eaux, en sortie de STEP. Les premiers résultats semblent prometteurs, puisqu'ils indiquent une réduction pouvant aller jusqu'à 80% de la concentration de certains perturbateurs endocriniens, résidus médicamenteux et pesticides.

De nombreuses autres études ont évalué le devenir des substances micropolluantes après passage en STEP - de manière plus ou plus complète et notamment pour les perturbateurs endocriniens - ; les conclusions confirment les résultats de cette étude. Ainsi, Pothitou et Voutsas (2008) ont observé des taux d'élimination compris entre 86 et 99 % pour plusieurs PE (4-nonylphenol, 4-octylphenol et leurs produits de transformations, BPA, triclosan et oestrogènes), par voie biologique uniquement. De même, Jackson et Sutton (2008) indiquent que les traitements biologiques conventionnels peuvent réduire les concentrations en PE (ex: BPA, estrone et 17 $\beta$ -estradiol) de plusieurs dizaines à centaines de ng.L<sup>-1</sup>. Cependant, puisque ces PE sont actifs à des concentrations extrêmement faibles (plusieurs dizaines de ng.L<sup>-1</sup>), des traitements complémentaires sont nécessaires.

Les traitements à mettre en place dépendent des substances considérées : à titre d'exemple, le BPA, le DBP et le BBP peuvent être éliminés par un simple procédé d'aération, alors que le DEHP nécessite des procédés d'oxydation avancés (Asakura et Matsuto, 2009). Les procédés en jeu ne sont par ailleurs par totalement compris : les auteurs n'ont pas pu déterminer si le mécanisme responsable de l'élimination du BPA lors de l'aération était la volatilisation ou la décomposition biologique.

Jossa et al. (2006) indiquent par ailleurs que la dilution des eaux usées (par une source externe) diminue le taux de traitement biologique (étude sur 25 composés pharmaceutiques, hormones et fragrances, réalisée en batch, sur un substrat de boue activée). Ils conseillent donc une ségrégation des eaux usées et un traitement à la source pour l'élimination des micropolluants persistants, par rapport à une gestion centralisée en bout de chaîne.

Enfin, la question du devenir de la fraction non biodégradable et du transfert de pollution doit être soulevée : ces substances ont tendance à se concentrer dans les boues d'épuration, qui peuvent être utilisées en épandage agricole (pas de contrôle sur l'ensemble des micropolluants). Parmi les micropolluants les plus fréquemment identifiés dans les boues, apparaissent les métaux et les substances organiques hydrophobes. Il s'agit notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des détergents, des plastifiants et de certains produits chimiques. Quant aux résidus médicamenteux, pesticides et hormones, ils sont quantifiés à des niveaux souvent inférieurs à 1 milligramme par kilogramme de matière sèche (mg/kgMS). S'agissant des substances contrôlées dans le cadre de la directive 86/278 relative à la protection de l'environnement, et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture, il apparaît que les niveaux mesurés sont en deçà des seuils réglementaires. Néanmoins, ce texte relativement ancien ne se penche pas sur les polluants émergents et en la matière peu de données existent. L'Ineris vient d'achever une première

étude pour l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema), qui dresse un premier état de l'art concernant la valorisation des boues et les micropolluants. Par ailleurs, le projet ARMISTIQ (Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques), mené par l'IRSTEA, Suez Environnement et l'université de Bordeaux, prolonge de 2010 à 2012 les travaux entrepris avec l'étude AMPERES, avec un axe de travail spécifique aux boues d'épuration. En l'occurrence, le projet étudie la réduction des micropolluants hydrophobes par traitement des boues avant valorisation.

#### IV.4.6 Autres

Plusieurs procédés de **solidification/stabilisation** ont été développés et sont utilisés en Europe pour que les déchets dangereux respectent les critères d'acceptation en ISDD. Ils consistent à ajouter des ciments ou autres réactifs au déchet, afin d'assurer une rétention chimique des polluants (ADEME, 2007). Le contrôle réglementaire du caractère stabilisé d'un déchet contenant des substances émergentes, à travers des tests de lixiviation, doit pouvoir permettre d'évaluer la quantité de ces substances lixiviables après stabilisation ainsi que de leurs produits de transformation, actuellement non pris en compte.

Un autre procédé utilisé pour les déchets dangereux est le traitement par **torche à plasma**. Une torche à plasma est un dispositif qui consiste à provoquer un arc électrique entre une anode et une cathode et y injecter de l'air ou un autre gaz afin d'obtenir un plasma, i.e. un gaz ionisé similaire à une flamme. Alors que la température d'un arc électrique peut atteindre très localement plusieurs milliers de degrés, celle au sein du plasma (voisine de 1 500 °C) concerne un volume plus important. Appliquée au traitement des déchets, une torche à plasma permet la destruction totale de ces derniers : les composés organiques sont totalement transformés en gaz de synthèse (gazéification) et les composés inorganiques sont transformés en un verre inerte (vitrification) qui peut être valorisé et revendu comme agrégat ou composé de sous-couche routière. L'application de la torche à plasma pour la vitrification de déchets dangereux, bien que peu compétitive par rapport au stockage, reste intéressante pour des applications pour lesquelles la mise en décharge n'est pas recommandée sous forme non stabilisée (vitrification de l'amiante par exemple) (ADEME, 2010). La destruction de stocks de pesticides périmés par torche plasma a par exemple été envisagée (Shimanovich *et al.*, 2001). Les meilleurs résultats pour la destruction des déchets toxiques sont obtenus en utilisant un réacteur plasma avec arc électrique, qui permet d'atteindre des températures du dard plasma élevées (de l'ordre de 2 500 à 5 000 °C) et d'empêcher la formation de composés toxiques en phase gazeuse. Cela permet d'envisager le traitement de composés dont les structures sont complexes et variées.

#### IV.4.7 Métabolites et produits de transformation

Suite à la présence d'un composé ou d'une substance dans l'environnement, plusieurs types de réactions de dégradation peuvent être envisagés (hydrolyse, oxydoréduction, photolyse, biodégradation par catalyse enzymatique, etc.). Les produits formés, Produits de Transformation (PT) ou métabolites (s'il s'agit d'une réaction métabolique) résultent de changements structurels et forment de nouvelles entités, avec des propriétés nouvelles.

Il est généralement considéré que le métabolisme et la transformation des substances diminue le risque associé mais certains métabolites ou PT peuvent être au contraire plus toxiques que le composé parent (Kümmerer, 2011) : c'est le cas notamment de la métabolisation des médicaments ou de la photo transformation (ou autres procédés oxydants) de certaines substances actives (Burhenne *et al.*, 1997). Par ailleurs, il arrive que les PT soient présents en plus grande quantité que la substance mère (cas du metolachlor, pesticide).

Plusieurs documents européens ont pris en compte l'importance des sous-produits de dégradation. Ils sont régulés de manière différente selon le type de produit parent (Fenner, 2009) :

- Dans le cas de pesticides, la directive n° 91/414/EEC du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques rend l'identification des PT des pesticides obligatoire ;
- Dans le cas des produits industriels chimiques, REACH impose l'identification des PT pour les produits dont la production est supérieure à 100 t/an ;

- Dans le cas des produits pharmaceutiques, d'après l'EMA<sup>26</sup> (2006), les PT sont sujets à appréciation d'experts.

De plus, la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 prend en compte la recherche de produits de transformation dans les eaux destinées à la consommation humaine et la *Health and Consumer Protection Directorate General* (2003) a rédigé un guide sur l'évaluation de la présence de PT de pesticides dans les eaux souterraines.

La principale difficulté réside dans l'identification des PT les plus pertinents (probables de se former et à risque). En effet, un manque de méthodes analytiques standard (cf. V.5) ainsi que de données expérimentales a été mis en évidence (Fenner, 2009).

Dans cette optique, l'université du Minnesota a développé un outil permettant de prédire les PT de plusieurs substances parentes : l'UM- PPS (*University of Minnesota Pathway Prediction System*), dérivé d'une base de données sur les voies métabolites observées expérimentalement ainsi que de données de la littérature (environ 200 règles de transformation). Cet outil est disponible librement sur le site <http://umbbd.msi.umn.edu/predict/index.html> et mis à jour régulièrement.

Des vérifications expérimentales, en particulier en ce qui concerne les probabilités d'apparition de ces PT ont été réalisées, afin de réduire les substances pouvant potentiellement être produites. Les prédictions sont plus précises :

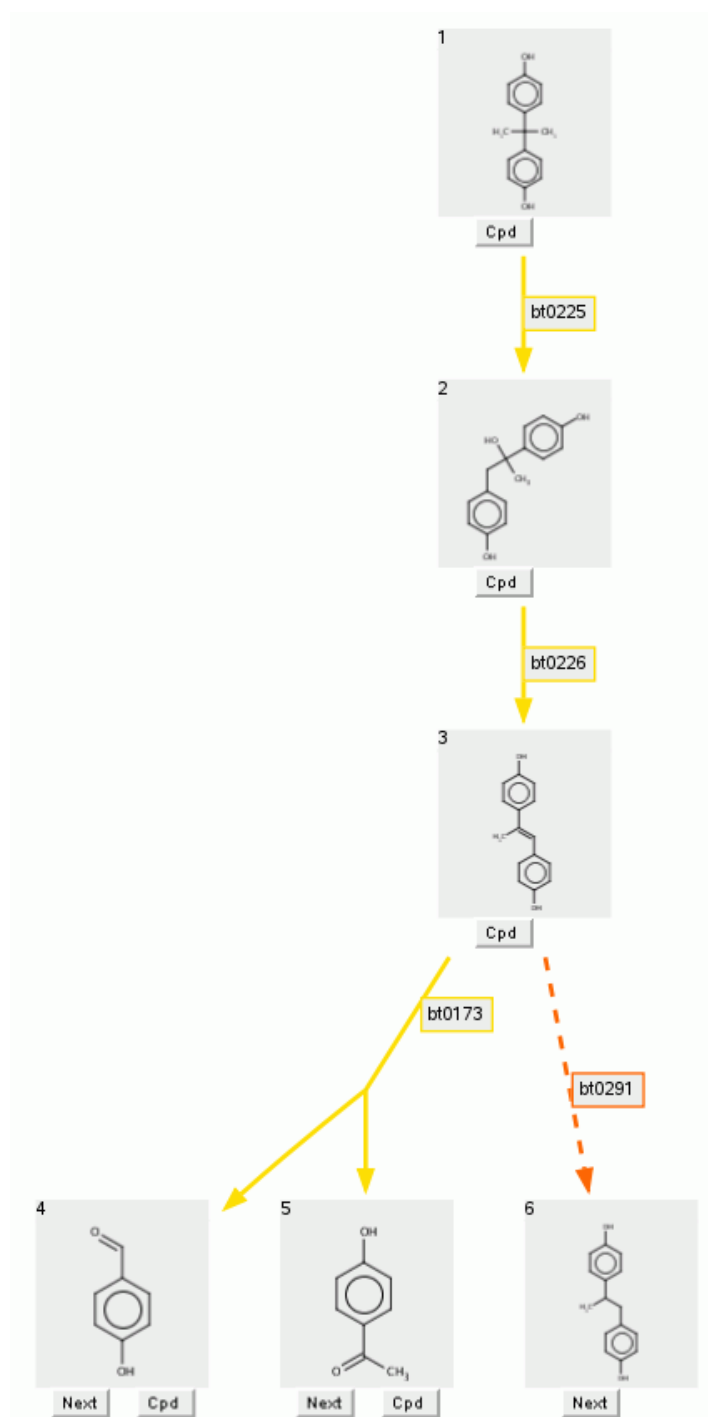
- pour les composés similaires à des composés dont les voies de dégradation sont décrites dans la littérature ;
- dans des conditions environnementales classiques (air, eau ou sol humide, à température ambiante, pH neutre), et sans espèce chimique compétitive ;
- et en quantités suffisantes pour constituer la principale source d'énergie, de carbone, d'azote ou d'un autre élément essentiel au développement de microbes dans cet environnement.

Ainsi, dans le cas des déchets, qui constituent une matrice complexe, et pour lesquels les substances chimiques sont souvent présentes en mélange, ces prédictions peuvent ne pas être aussi précises.

A titre d'exemple, l'outil UM – PPS a été testé avec le bisphénol A : à la 3<sup>ème</sup> génération, 5 composés sont susceptibles d'être produits en conditions aérobies mais avec une probabilité moyenne voire faible (Figure 8).

---

<sup>26</sup> Agence européenne du médicament



**Aerobic likelihood :**

■ Very likely  
 ■ Likely  
 ■ Neutral  
 ■ Unlikely  
 ■ Very unlikely  
 ■ Unknown

**Figure 8 : Produits de transformation probables, pour le BPA, d'après le UM-PPS.**

**V.5. Méthodes analytiques pour la quantification des micropolluants émergents**

La plupart des efforts en matière d'analyse de ces substances dans l'environnement ont mis l'accent sur la détection des composés parents, tandis que l'analyse des produits de transformation et des métabolites reste limitée (Boxall *et al.*, 2004 ; Petrovic *et al.*, 2005 ; Fenner *et al.*, 2009 ; Hollender *et al.*, 2010). Bien que plusieurs documents européens ont pris en compte l'importance des sous-produits de dégradation, peu d'indications concrètes sur la façon de les identifier y sont mentionnées (Hollender *et al.*, 2010).

Des progrès récents en termes de performances des techniques analytiques de détection et de quantification de nouvelles substances polluantes permettent d'envisager la prise en compte d'un nombre croissant de nouvelles substances auparavant ignorées ou inconnues (Petrovic et Barceló,

2006). Mais des difficultés subsistent, qu'il convient de prendre en compte lors de l'application de ces méthodes :

- La diversité des substances considérées conduit à privilégier des méthodes présentant un spectre de détection suffisamment large pour prendre en compte plusieurs classes de polluants (pesticides, résidus médicamenteux, plastifiants – phtalates et bisphénols, etc.) ainsi que les caractéristiques de chacun (polarité, réactivité en fonction du groupe fonctionnel, etc.) et les voies potentielles de dégradation (dégradabilité, comportement en fonction de certains paramètres, etc.) (Ibáñez *et al.*, 2006).
- La présence de substances polluantes dans plusieurs milieux complique l'échantillonnage puisque des prélèvements peuvent être envisagés tant pour des matrices liquides (eaux de surface et souterraine, eaux destinées à la consommation humaine, eaux usées, boues de STEP, lixiviats, etc.) que solides (sols, déchets, etc.). De plus, une grande partie des études visent les matrices liquides plutôt que les matrices solides, moins étudiées (Petrovic *et al.*, 2004).
- Les concentrations de polluants sont généralement faibles (de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup>), ce qui implique que les seuils de détection des méthodes sélectionnées soient suffisamment bas pour prendre en compte des concentrations infimes (Hollender *et al.*, 2010).
- La quantité de techniques de détection disponibles ainsi que les diverses combinaisons possibles supposent un choix réfléchi pour répondre au mieux aux objectifs de la campagne de prélèvement et de détection de substances polluantes.
- L'absence de normes de référence et d'études/descriptifs scientifiques rend plus difficile l'identification des produits de transformation (Morin, 2009).

Ainsi, la question de la détection de substances émergentes est étroitement liée aux capacités analytiques actuelles qui ne cessent de se développer. L'évolution des méthodes les plus couramment citées dans la littérature est présentée ci-après.

Un des principaux enjeux est d'être en mesure de passer d'une recherche ciblée avec des procédures standards à une recherche de composés suspectés, sans standard, puis éventuellement à une recherche non ciblée ou en aveugle (Hollender *et al.*, 2009).

#### **IV.5.1 Préparation des échantillons**

En raison des faibles concentrations et de la complexité des matrices considérées, une étape de préparation des échantillons avant analyse chromatographique est généralement requise (Lopez-Roldan *et al.*, 2004). C'est lors de cette étape que les macromolécules et d'autres constituants de la matrice, qui peuvent interférer avec le système de détection, sont écartés (Hyötyläinen, 2009). Jackson et Sutton (2008) ont en effet montré la perturbation de la mesure des phtalates par des constituants de la matrice liquide pour une mesure dans les eaux souterraines ; dans le cas des déchets, qui constituent une matrice encore plus complexe, cette perturbation pourrait être accrue. En outre, cette étape de préparation permet de diminuer le bruit en augmentant le signal spécifique (enrichissement de l'échantillon en analytes) ce qui a un impact direct sur la précision de la mesure (Trtic-Petrovic *et al.*, 2010).

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la préparation des échantillons sont :

- l'extraction liquide-liquide et l'extraction/microextraction en phase solide pour les échantillons liquides (Wu *et al.*, 2009 ; Trtic-Petrovic *et al.*, 2010)
- et l'extraction solide-liquide ou l'extraction de Soxhlet pour les échantillons solides (Hyötyläinen, 2009).

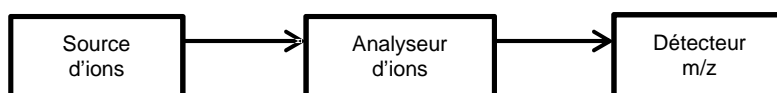
Cette étape de préparation des échantillons avant la séparation chromatographique est la partie la plus sujette aux erreurs de procédure (Xu *et al.*, 2003 ; Hyötyläinen, 2009). En général, toutes ces techniques se doivent d'être relativement rapides à mettre en place en plus d'être sélectives et précises (Xu *et al.*, 2003 ; Lopez-Roldan *et al.*, 2004). Depuis quelques années, la limitation de l'utilisation de solvants organiques est également un critère considéré dans le choix des techniques analytiques (Trtic-Petrovic *et al.*, 2010), ce qui explique le fait que, pour des extractions en milieux aqueux, une majorité de chercheurs préfère l'extraction ou la microextraction en phase solide qui présentent l'avantage d'utiliser moins de solvants voire aucun solvant dans le cas de la microextraction (Bras *et al.*, 2000 ; Xu *et al.*, 2003).

#### IV.5.2 Techniques instrumentales courantes

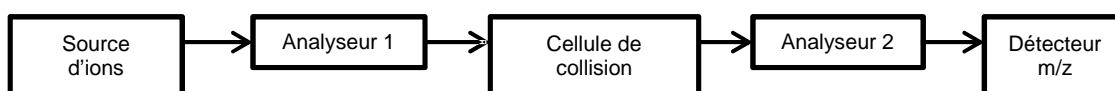
En raison de la diversité des substances polluantes présentes dans l'environnement, la gamme de techniques instrumentales applicables à leur analyse est également très large. Les techniques d'analyse couramment appliquées pour la détection de substances émergentes et de leurs sous-produits incluent la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (LC), couplées à la spectrométrie de masse (simple – MS, ou en tandem – MS-MS) employant plusieurs types d'analyseurs de masse performants (Ibáñez *et al.*, 2006). Ces techniques analytiques qui combinent les capacités de séparation physique de la chromatographie aux capacités d'analyse de masse de la MS sont les plus courantes et les plus documentées. Elles jouent toutes un rôle essentiel en fonction des besoins, en fournissant une sélectivité et une sensibilité suffisantes à l'analyse de matrices environnementales complexes (Petrovic *et al.*, 2004).

La spectrométrie de masse permet de détecter et d'identifier des molécules ionisées en mesurant leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Certains instruments permettent d'effectuer une spectrométrie de masse en tandem, qui permet d'affiner la simple MS. Dans un premier temps, un ion est sélectionné dans un premier analyseur, puis est fragmenté dans une cellule de collision. Les fragments ainsi générés sont finalement séparés dans un deuxième analyseur (Figure 9). Cette technique en tandem est particulièrement importante dans le cas de sous-produits de dégradation méconnus puisqu'elle fournit des indices structurels décisifs pour leur future identification (Hollender *et al.*, 2010). Par ailleurs, elle peut aussi être appliquée à différentes matrices environnementales, plus ou moins contaminées (Hollender *et al.*, 2010), ce qui semble intéressant dans le cas particulier des déchets.

Spectromètre de masse conventionnel (MS)



Spectromètre de masse tandem (MS-MS)



**Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'un MS conventionnel et en tandem (Laprévotte, mai 2011).**

L'analyse de plusieurs publications scientifiques indique qu'il y a une dizaine d'années la GC/MS avec dérivation<sup>27</sup> était la méthode privilégiée en raison de sa forte sensibilité qui permet de détecter des concentrations de substances allant jusqu'au  $\text{ng.L}^{-1}$ , et cela malgré des exigences poussées en termes de prétraitement (Barceló et Petrovic, 2007 ; Xu *et al.*, 2003). Même si de nos jours la GC/MS demeure une technique largement utilisée pour détecter des substances ciblées (composés volatiles, petites molécules), la LC/MS semble prendre le dessus pour la détection de micropolluants pour plusieurs raisons : un coût plus modéré pour une sensibilité équivalente à la GC (de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$ ) et aucun besoin de dérivation de l'échantillon avant analyse (Petrovic *et al.*, 2005 ; Barceló et Petrovic, 2007 : cas des résidus pharmaceutiques). De plus, l'application de la LC couplée à la MS présente un avantage en termes de versatilité (différentes colonnes chromatographiques peuvent être couplées en amont), ce qui permet la détection, l'identification et la quantification d'une gamme de substances plus large, incluant aussi les sous-produits de la dégradation de substances polluantes (Petrovic *et al.*, 2005 ; Hollender *et al.*, 2010). Ainsi, cette technique permet la détection de phtalates et phénols (Lopez-Roldan *et al.*, 2004 ; Petrovic *et al.*, 2004 ;), d'agents tensioactifs ou surfactants et leurs métabolites (Lopez de Alda *et al.*, 2003 ; Petrovic et Barceló, 2006), de pesticides et de leurs sous-produits de dégradation (Lopez-Roldan *et al.*, 2004 ; Hernández *et al.* 2005 ; Ibáñez *et al.*, 2006 ; Sancho *et al.*, 2006 ; Grimalt *et al.*, 2007 ; Trtic-Petrovic *et al.*, 2010), de résidus médicamenteux et de leurs métabolites (Lopez de Alda *et al.*, 2003 ; Petrovic *et al.*, 2005 ; Kim et Carlson, 2005 ; Castiglioni *et al.*, 2005 ; Petrovic et Barceló, 2006 ; Ibáñez *et al.*, 2006 ; Hernández *et al.*, 2007), de sous-produits de la désinfection de l'eau de consommation (Zwiener et Richardson, 2005) ainsi que de substances émergentes plus ou moins connues (Ferrer et Thurman, 2003 ; Petrovic et Barceló, 2006 ; Krauss *et al.*, 2010).

<sup>27</sup> Rajout de groupements chimiques lors du prétraitement pour faciliter la détermination de la structure de la molécule visée.

Ce sont les besoins de détection en matière d'analyse de matrices environnementales complexes qui ont été le moteur de l'évolution rapide de la LC/MS, technique devenue désormais essentielle (Petrovic et Barceló, 2006). Les développements incluent principalement des améliorations au niveau de la séparation chromatographique et des mesures de masse de haute précision (Petrovic et Barceló, 2006).

Les instruments de mesure (spectromètres de masse) diffèrent principalement par le type d'analyseur employé et par la technique d'ionisation (source d'ions, Figure 9). Plusieurs types d'analyseur sont en effet disponibles, présentant chacun des performances spécifiques. Les plus fréquemment répertoriées dans les études scientifiques sont : quadripôle (Q), trappe ionique (TRAP), analyseur à temps de vol (TOF - *Time Of Flight*). Dans le cas d'une utilisation en MS-MS, ces analyseurs peuvent être couplés entre eux. Quelques informations sur ces techniques sont présentées dans le Tableau 19.

**Tableau 19 : Comparaison entre les techniques de LC/MS les plus fréquentes** (adapté de Ibáñez *et al.*, 2006 ; Sancho *et al.*, 2006 ; Petrovic et Barceló, 2006 ; Krauss *et al.*, 2010).

Technique	Sensibilité	Sélectivité	Précision en masse
Q	Moyenne (SIM)	Basse	Basse
QqQ	Moyenne (balayage complet)	Élevée	Basse
	Élevée (SRM)		
TOF	Moyenne	Basse	Élevée
	Élevée (balayage complet)		
Q-TOF	Moyenne	Élevée	Élevée
Q-TRAP (IT)	Moyenne	Élevée	Basse

(SIM – Selected Ion Monitoring ; SRM – Selected Reaction Monitoring ; IT – Ion Trap)

Concernant la détection de substances polluantes dans l'environnement, le triple quad QqQ, et dans une moindre mesure le Q-Trap, sont les plus couramment utilisés dans les analyses de substances connues et ciblées. Ces techniques offrent généralement un niveau de sélectivité relativement bon, mais fonctionnent selon une résolution plutôt basse. À cela s'ajoute une sensibilité moyenne (pour le QqQ, en mode de balayage complet) ce qui limite leurs capacités de détection de substances inconnues (Krauss *et al.*, 2010). Enfin, les spectromètres Q-Trap, tout comme les simples quad Q, peuvent souffrir de faux positifs dus à une plus faible résolution de l'analyseur. Ils requièrent donc la présence d'analystes expérimentés pour interpréter et confirmer les résultats (Muir et Svenko, 2006).

Quant au simple TOF, il se révèle utile dans l'identification de produits de transformation et de métabolites en raison de sa résolution élevée et de sa précision en termes de mesure de masse (Ibáñez *et al.*, 2006 ; Krauss *et al.*, 2010). La technique LC/TOF-MS a été appliquée avec succès dans les études sur les métabolites dans le domaine biomédical pour l'identification de produits pharmaceutiques et de leurs métabolites (Martínez Bueno *et al.*, 2007 ; Kraus et Hollender, 2008). Cependant, cette technique a été relativement peu appliquée à la détection de sous-produits de transformation de pesticides (Ibáñez *et al.*, 2006 ; Sancho *et al.*, 2006 ; Krauss *et al.*, 2010). Ceci étant, les caractéristiques du TOF (sensibilité moyenne élevée en mode balayage complet, résolution élevée) rendent ces spectromètres plutôt bien adaptés aux analyses qualitatives dans ce domaine et adéquats à des fins de dépistage puisque cette technique minimise l'enregistrement de faux positifs (Sancho *et al.*, 2006).

Bien que ces caractéristiques puissent également être utiles pour la quantification des substances, certaines limitations ont été observées, notamment lors de l'analyse d'échantillons contenant de très faibles concentrations de pesticides (Sancho *et al.*, 2006). L'utilisation de spectromètres combinés tels que le quadripôle TOF (Q-TOF) minimise les limites du TOF, facilitant la détection simultanée et la confirmation sans équivoque de pesticides trouvés dans des échantillons prélevés sur plusieurs types de matrices (Sancho *et al.*, 2006 ; Krauss *et al.*, 2010). Outre l'amélioration des performances proposée par le TOF, le Q-TOF offre la possibilité d'effectuer une spectrométrie en tandem en isolant puis fragmentant les molécules, afin d'obtenir leur structure en vue de leur identification. Ceci fait du Q-TOF un très bon analyseur pour étudier la dégradation, la transformation et le métabolisme des polluants organiques (Ibáñez *et al.*, 2006). En effet, la polyvalence de la LC associée à la précision de cet analyseur de masse permettent la détection et l'identification de produits de transformation et de métabolites après injection directe d'extraits d'échantillon, sans qu'un prétraitement poussé soit exigé (Ibáñez *et al.*, 2006). Toutefois, les instruments Q-TOF présentent une sensibilité limitée, environ 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs à ceux des QqQ en mode SRM (Krauss *et al.*, 2010). Ainsi, une stratégie potentielle de détection complète pourrait regrouper un instrument QqQ pour la quantification et un Q-TOF pour la confirmation des résultats (Krauss *et al.*, 2010).



L'électrospray (ESI – *ElectroSpray Ionization*) est une des techniques d'ionisation les plus utilisées, par rapport à l'ionisation chimique (APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) ou plus récemment, la photoionisation (APPI – *Atmospheric-Pressure Photoionization*). Ces dernières techniques, peu utilisées, peuvent être amenées à être développées dans le cadre de la détection de substances émergentes (Krauss *et al.*, 2010).

En outre, d'autres techniques de LC couplées à des techniques de MS de haute résolution, pour l'instant peu documentées mais en plein essor, peuvent aussi être appliquées aux substances émergentes (Krauss *et al.*, 2010). A titre d'exemple, l'UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) (Swartz, 2005) permet grâce à une mesure en conditions de pression plus élevée d'augmenter la vitesse de l'analyse et le pouvoir de séparation, ce qui semble intéressant à la fois pour la détection de substances émergentes dans les déchets (matrices complexes et nombre important de substances à détecter).

#### IV.5.3 Bilan sur les méthodes analytiques

Les études scientifiques récentes montrent que la spectrométrie de masse en tandem ouvre des possibilités pour l'identification d'une plus large gamme de substances (connues ou non) et font part des progrès en termes de performances des techniques actuelles (Hollender *et al.*, 2010). Néanmoins, les recherches sur les produits de transformation et les métabolites sont encore insuffisantes à ce stade et requièrent la mise en place de méthodes de détection encore plus exhaustives, capables de prendre en compte une très large gamme de substances à des concentrations très faibles, et cela dans différents types de matrices environnementales.

#### V.6. Quantification des flux de micropolluants

Compte tenu de la grande variété de substances considérées au sein de cette catégorie et de leurs applications, la quantification ne peut être qu'à titre indicatif pour une catégorie de substance dans une application donnée.

Une tentative de quantification a ainsi été réalisée sur deux substances, à partir des données disponibles dans la littérature et afin de créer un synoptique retraçant le parcours de certaines substances polluantes, en partant de leur intégration dans un produit de consommation courant jusqu'au stade de déchet traité :

- **les PFOS (ou composés perfluorés)** : des informations complémentaires chiffrées ont pu être recueillies sur cette catégorie de substances. Cependant, il s'agit d'informations partielles, issues de différentes sources et difficilement comparables et synthétisables puisque toutes ne mesurent pas les mêmes composés. En effet, les PFOS constituent une famille complexe de différentes substances pour lesquelles les processus de dégradation/transformation sont nombreux. Pour réaliser un bilan, il conviendrait de mesurer (et par conséquent préalablement d'identifier) l'ensemble des précurseurs et métabolites) des perfluorés aux différentes étapes du traitement des déchets. Par ailleurs, en France (et dans l'Union Européenne en général), la production de PFOS a stoppé depuis 2003. Ce composé se retrouve dans les déchets uniquement via les produits en fin de vie et les produits importés, pour lesquels les concentrations en composés perfluorés ne sont pas connues (processus de transformation au cours de la vie des produits).

Un synoptique du devenir de ces substances au sein de déchets et de leur mode de traitement n'a, par conséquent, pas pu être établi. Les informations complémentaires recueillies sur cette catégorie de substances sont présentées en Annexe 2.

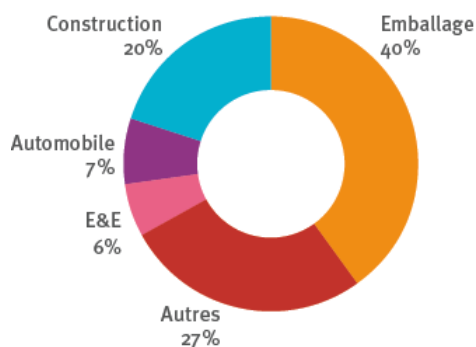
- **les phtalates dans les plastiques**, dont le synoptique et les hypothèses sont présentées ci-après.

La faible quantité d'informations disponibles a restreint le champ de l'étude : les limites de l'exercice sont liées au manque d'informations soit sur les quantités de produits mis sur le marché, soit sur la part de produits contenant réellement la substance visée. Des hypothèses ont pu être formulées de manière à compléter certaines informations manquantes et à obtenir tout de même des valeurs indicatives.

Parmi les déchets plastiques, les emballages plastiques ont été sélectionnés pour les raisons suivantes :



- la part d'emballages plastiques produits en 2009 dépasse largement les autres utilisations recensées (Voir Figure 10) ;
- des tonnages précis existent par rapport à leur production, exportation et importation mais aussi concernant les différentes filières de valorisation et de traitement vers lesquels ces déchets sont acheminés ;
- les emballages plastiques regroupent dans leur composition une variété d'additifs qui contribuent aux diverses propriétés du matériau, ce qui permet d'envisager la transposition de cet exercice à plusieurs substances.



**Figure 10 : Répartition de l'utilisation de plastiques produits en 2009 (Plastics Europe et al., 2010) .**

Partant d'informations sur la filière des emballages plastiques et recoupant cette information avec les données concernant les quantités de substances présentes dans certains types d'emballages, des hypothèses peuvent être émises quant à la présence des dites substances dans les diverses filières de valorisation/traitement de déchets.

Les recherches ont concerné principalement la collecte de données :

1. Sur les emballages plastiques :
  - o quantités d'emballages produites, sachant qu'il existe des informations sur ce type d'utilisation spécifique pour les matières plastiques ;
  - o ratios de déchets envoyés vers chacune des filières de valorisation et d'élimination, calculés à partir des tonnages entrant ;
2. Sur les substances polluantes :
  - o quantités de substances polluantes présentes dans les produits étudiés.

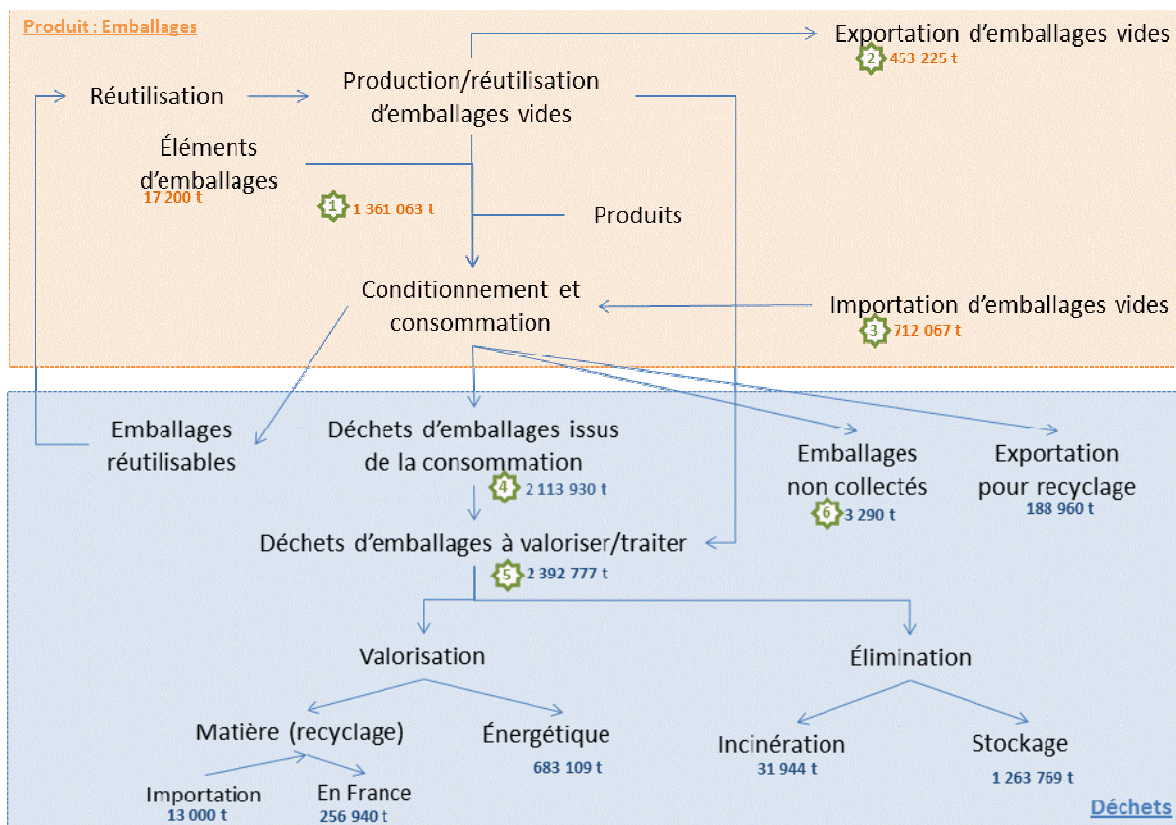
Les informations collectées ainsi que les hypothèses prises en compte sont présentées ci-dessous.

#### **IV.6.1 Synoptique des flux relatifs aux emballages plastiques en France**

Dans le synoptique suivant (Voir Figure 11), adapté d'un document de l'ADEME sur la valorisation des emballages en France (ADEME, 2009), une distinction est faite entre le stade de produit (zone orangée) et de déchet (zone bleutée). Comme la définition de la directive 2008/98/CE le précise, le déchet n'est considéré comme tel qu'une fois abandonné par son détenteur final.

Quant aux tonnages présentés dans ce même document de l'ADEME (2009), ils proviennent d'une base de données développée en 2007. Les hypothèses incluses ici sont donc celles du document d'accompagnement, à savoir, pour les principales :

- Les étapes concernant la production, le conditionnement et la consommation d'emballages rendent compte de l'intégralité des flux physiquement observés sur le terrain ;
- Pour la valorisation et l'élimination, les flux physiques sont multiples et complexes en entrée de ces étapes, dans la mesure où les refus d'un traitement peuvent réintégrer d'autres filières de traitement. Le critère de sélection retenu pour le renseignement des flux est celui de la destination finale des déchets d'emballage. Étant donné que l'admission des emballages plastiques dans la filière de valorisation organique n'est pas autorisée, cette dernière ne rentre pas en compte dans le synoptique récapitulatif.
- Les sacs poubelles sont exclus de la notion d'emballages plastiques



**Figure 11 : Synoptique de la production d'emballages plastiques en France (t/an)** (Adapté de l'ADEME, 2009 ; informations sur les tonnages issues de la base de données ADEME, 2007).

Le **repère 1** correspond aux emballages vides produits et mis sur le marché en France. Les données collectées pour renseigner le tonnage correspondant « sont issues des statistiques officielles en provenance d'organismes professionnels (ex : le SESSI, qui correspond actuellement à l'INSEE PSI). Pour les films plastiques industriels, la quantité d'emballages vides produits a été fournie par le Syndicat des Films Plastiques (donnée 2001) et la quantité d'emballages pleins conditionnés a été fournie par Recyfilm (donnée 2002) (ADEME, 2009).

Les **repères 2 et 3** correspondent respectivement aux tonnages d'emballages vides produits en France puis exportés et aux emballages vides importés, fournis par les douanes. Les imports/exports et le commerce transfrontalier d'emballages pleins n'ont pu être identifiés. L'hypothèse selon laquelle le solde est nul a donc été retenue, par défaut d'informations (ADEME, 2009).

Le **repère 4** renseigne sur le tonnage de déchets d'emballages directement issus de la consommation en France, auxquels viennent se rajouter les déchets issus de la production. Ainsi le **repère 5** regroupe ces deux tonnages et correspond donc aux déchets d'emballages collectés et acheminés vers la valorisation ou élimination. L'étude de l'ADEME précise que la collecte sélective des plastiques est répartie entre les matériaux suivants : PVC : 0,4% ; PET : 70% ; PEHD : 29% ; Films : 0,8% (ADEME, 2009).

Enfin, le **repère 6** présente le tonnage de déchets d'emballages non collectés dû à une absence de collecte ou à une utilisation secondaire par le détenteur. Ces emballages ne rentrent donc pas dans le circuit de réutilisation-valorisation-élimination.

Concernant les tonnages considérés **en entrée de la filière recyclage**, les informations proviennent de différents organismes spécialisés : Eco-Emballages et Adelphe pour les emballages provenant des ménages ; en ce qui concerne les emballages plastiques d'origine industrielle : Ecofût pour les fûts, sceaux, et bigbags, EcoPSE pour les emballages en PSE et ELIPSO pour les cageots, casiers, palettes. Quant aux quantités de films plastiques recyclés en France, les informations proviennent des résultats de l'enquête ADEME sur le recyclage des plastiques en 2007 (ADEME, 2009).

Les informations recueillies concernant les **exportations (pour le recyclage)** proviennent, d'une part, de l'enquête ADEME sur le recyclage des plastiques en 2007 pour ce qui concerne les films

plastiques industriels recyclés, et d'autre part, de l'organisme agréé Eco-Emballages pour ce qui concerne les emballages plastiques ménagers. Les informations concernant les **importations (pour le recyclage)** proviennent des résultats de l'étude menée par l'ADEME sur les flux de déchets plastiques en Europe (ADEME, 2009).

Et enfin, la répartition des tonnages entre les **autres filières** a été obtenue à partir des enquêtes ITOMA 2006 qui fournissent les quantités totales de déchets ménagers et assimilés dans les différents modes de valorisation ou d'élimination (ADEME, 2009). L'hypothèse faite ici est donc la suivante : la répartition des flux de déchets d'emballages suit la répartition des déchets ménagers et assimilés dans les différentes filières de traitement des déchets. Ceci peut présenter un biais, du fait du tri à la source des emballages ménagers.

#### IV.6.2 Estimation des flux de substances polluantes

Le choix des phtalates pour cet exercice s'est fondé sur leur vaste utilisation en tant qu'additifs pour plastiques. Intégrés aux matières plastiques, ceux-ci permettent de modifier les propriétés du matériau de départ. Par exemple : la flexibilité du produit est proportionnelle à la quantité de phtalate intégrée (Howick, consulté en janvier 2012). Ne sont considérés ici que les phtalates concernés par la réglementation, à savoir les phtalates dérivés de l'acide benzène-1,2-dicarboxylique (et non les téréphtalates, qui sont des dérivés de l'acide benzène-1,4-dicarboxylique).

Ils ont connu un essor très important dans les années 1950, dû en grande partie à leur intégration dans la fabrication du polychlorure de vinyle (PVC). Ils sont également utilisés pour la composition d'autres polymères tels que l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane. Il se trouve que pour chacune de ces utilisations, les quantités de phtalates intégrées varient (en fonction notamment de la souplesse attendue du produit fini), ce qui, pour l'estimation de flux, implique que l'application soit traitée séparément. Ceci rend aussi plus difficile l'obtention d'informations quant à la part de substance incorporée dans chacun des produits considérés.

Il convient aussi de prendre en compte les différents types de plastiques utilisés dans la fabrication d'emballages ainsi que la répartition des tonnages collectés (PVC : 0,4% ; PET : 70% ; PEHD : 29% ; Films : 0,8% (ADEME, 2009), voir le repère 5 sur le synoptique précédent). La présence de phtalates dans le PVC est identifiée mais cette question fait l'objet de plusieurs publications contradictoires quant à leur intégration dans la fabrication de PET. En ce qui concerne le PEHD et les films, aucune information sur l'utilisation de phtalates dans leur fabrication n'a pu être recueillie.

Les plastiques de type PET, très largement répandus dans la filière des emballages, ne sont pas censés contenir de phtalates de part leur mode de fabrication. Par ailleurs, le PET est principalement utilisé pour des emballages de type alimentaire, alors que les phtalates font l'objet de réglementations précises en ce qui concerne leur intégration dans des produits en contact avec des aliments (Bach et al, 2012). Néanmoins, plusieurs études ont présenté des résultats démontrant la présence de phtalates dans le PET de bouteilles d'eau ainsi que dans leurs contenants. À ce sujet, Bach *et al.* (2012) ont précisé que la présence de plastifiants dans les aliments emballés ne signifie pas nécessairement que ces composés soient présents dans les matériaux d'emballage. En effet, la présence de ce type de substance dans de nombreuses applications multiplie les sources de contamination possibles : les phtalates peuvent provenir des lignes d'embouteillage (Higuchi et al., 2004), des résines de bouchons d'étanchéité (Hirayama et al., 2001), ou des installations de traitement des eaux (Leivadara et al., 2008 ; Montuori et al., 2008). En outre, la contamination des analyses de laboratoire peut aussi être une source (Fankhauser-Noti et Grob, 2007 ; Bach et al, 2012).

La fabrication du PVC est, quant à elle, très consommatrice de phtalates puisqu'en 2005, la production européenne de cette substance, estimée à 1 million de tonnes, a été utilisée à 90% pour plastifier le PVC (Lachaud, 2011). Les phtalates suivants sont les agents plastifiants les plus courants dans la synthèse de PVC : Dipropylphtalate, Diisononylphtalate (DINP), Butylbenzylphtalate (BBP), Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP), Diisodecylphtalate (DIDP), Di-n-butyl phtalate (DBP), Di-n-hexylphtalate (DHP), Di-propyl heptyl phtalate (DPHP), etc.

Concernant les taux de phtalates intégrés dans le PVC lors de sa fabrication, cette donnée peut varier de 1 à 50 % en poids (Almeras *et al.*, 2012). La valeur retenue dans le cadre de cette étude est la valeur majorante.

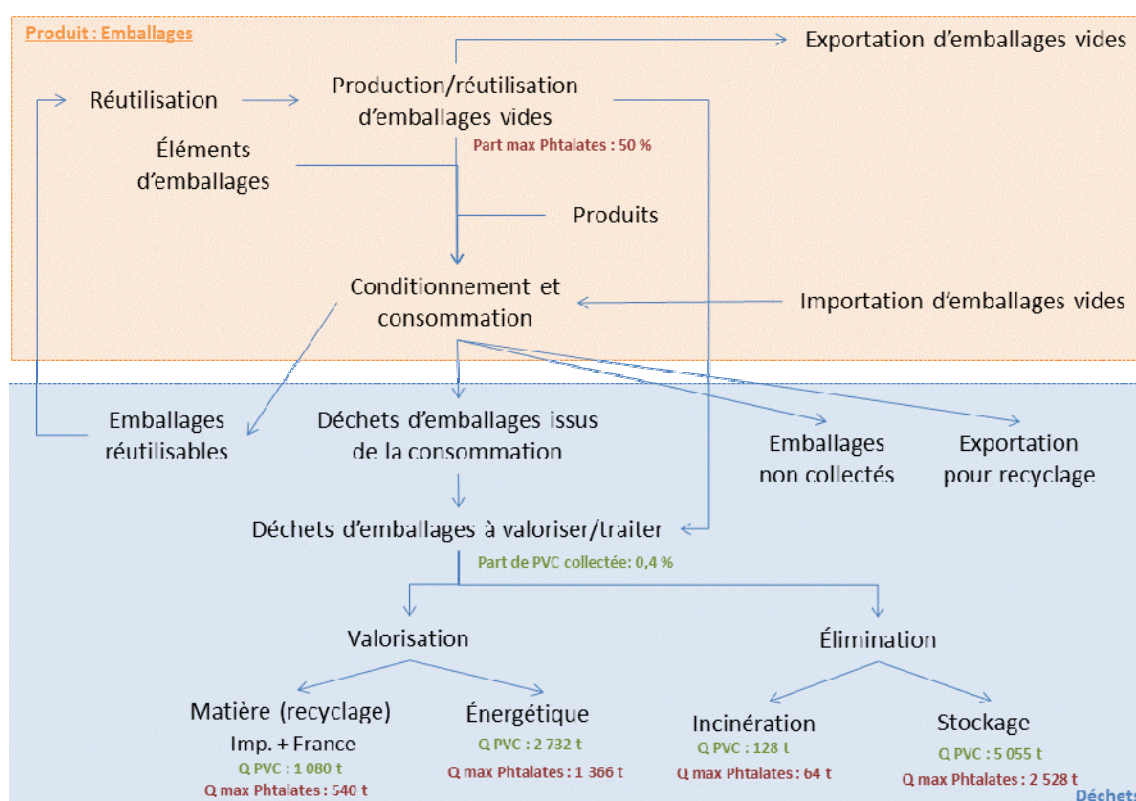


Ainsi, en considérant le PVC qui représente 0,4% des emballages plastiques collectés, il est possible d'estimer les tonnages de ce type de plastique attendus dans chaque filière de valorisation / traitement de même que la quantité maximale de phtalates présents (Tableau 20). Les mêmes proportions de PVC ont été utilisées dans chacune des filières et aucune voie de traitement/valorisation préférentielle pour ce type de plastique n'a été considérée.

**Tableau 20. Estimation de la quantité maximale de phtalates issus du PVC dans les filières de valorisation/traitement de déchets (en t/an).**

	Valorisation matière (recyclage)	Valorisation énergétique	Incinération (sans valorisation énergétique)	ISDND
Tonnage de PVC attendu	1 080	2 732	128	5 055
Quantité maximale de phtalates estimée	540	1 366	64	2 528

Les valeurs du Tableau 20, reportées sur le synoptique antérieur, permettent de résumer le circuit parcouru par les phtalates intégrés aux déchets d'emballage en PVC (Figure 12).



**Figure 12. Synoptique de la valorisation et élimination d'emballages en PVC et quantités maximales de phtalates attendues en France (t/an).**

Il est important de préciser que les données utilisées ne prennent pas en compte le lessivage ou la migration des phtalates qui peut avoir lieu lors de l'utilisation du produit. Malgré le fait que plusieurs études aient démontré l'existence de migration des emballages vers les aliments (Heudorf et al., 2007 cité par Almeras et al., 2010), ces processus dépendent de facteurs multiples et restent donc difficiles à évaluer. Entre autres, ces facteurs incluent les propriétés du polymère, la nature et quantité d'additif ajouté ainsi que son homogénéité, le processus de fabrication du produit final en plastique, etc. (Marcilla et al, 2004).

Enfin, la question de l'accumulation des substances polluantes lors de plusieurs cycles de recyclage n'est actuellement pas quantifiée et ne peut donc être prise en compte dans cet exercice. Néanmoins, l'importance de cette question fait qu'elle est au centre de programmes de recherche européens tels que le projet RiskCycle (cf. projets de R&D en cours, chapitre III de la partie B).

## IV.7 Principaux enseignements sur les micropolluants émergents

Les micropolluants émergents constituent une famille de composés complexes, avec des propriétés et des comportements variés. Par ailleurs, leur présence dans l'environnement peut donner lieu à plusieurs types de réactions de dégradation, entraînant la formation ou l'apparition de produits de transformation aux propriétés nouvelles.

Ces micropolluants émergents ne sont actuellement pas pris en compte dans les filières de traitement des déchets classiques. Peu d'études se sont intéressées au devenir des micropolluants émergents lors de l'incinération. Les principales conséquences observées suite à la présence de certains de ces composés (BPA, phtalates, retardateurs de flamme, etc., riches en chlore) lors de l'incinération d'OM sont l'augmentation du taux de formation de dioxines, furanes et de composés chloro aromatiques. Des procédures de combustion adaptées en incinérateur peuvent cependant permettre de réduire les émissions associées.

A l'inverse, de nombreuses études ont évalué le devenir de plusieurs micropolluants émergents dans le cadre du stockage des déchets. La lixiviation dépend évidemment du type de composé considéré et des conditions environnementales. En particulier, la présence de carbone organique dissous dans les lixiviats, qui dépend du type de déchet enfoui et de son niveau de biodégradation, influe fortement sur l'élution par adsorption et donc sur la quantité de composés lixiviés. Par ailleurs, les processus de biodégradation de ces composés au sein d'un massif de déchet ne sont encore pas totalement connus : certaines études ont donné lieu à des résultats contradictoires. Ceci pourrait être dû aux difficultés analytiques liées à la détection de ces composés et surtout de leurs métabolites. En effet, en l'absence de procédures standardisées, les méthodes employées et les composés recherchés varient d'une étude à l'autre, ce qui influe sur les résultats.

De manière similaire, la présence de micropolluants émergents dans les eaux usées et l'efficacité des STEP pour leur élimination ont été largement étudiées. Les principaux procédés pouvant avoir lieu sont la sorption, le stripping (ou volatilisation) et la dégradation biologique. Les taux d'élimination observés, variables selon les composés et le type de traitement, sont relativement élevés. Les procédés avancés comme l'ozonation, la filtration sur charbon actif et l'osmose inverse, assurent un traitement complémentaire de certains composés généralement mal retenus par les procédés biologiques et permettent d'atteindre des rendements d'élimination supérieurs à 70 %. Cependant, puisque ces micropolluants sont actifs à des concentrations extrêmement faibles (plusieurs dizaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ ), des traitements complémentaires doivent être envisagés. Par ailleurs, la question du devenir de la fraction non biodégradable et du transfert de pollution doit être soulevée : ces substances ont tendance à se concentrer dans les boues d'épuration, qui peuvent par la suite être épandues.

# VI. Les résidus de pesticides

## V.1 Généralités sur les pesticides

Le terme **pesticide** est une appellation générique couvrant toutes les substances (molécules) ou produits (formulations, préparations commerciales) éliminant les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou pour d'autres applications. Environ 10 % du tonnage des pesticides commercialisés en France sont utilisés en dehors de l'agriculture pour l'entretien des espaces verts, des jardins privatifs, des routes et voies ferrées (MEDDTL, Mars 2011).

La directive 91/414/CEE relative à la procédure d'autorisation de mise sur le marché parle de **produits phytopharmaceutiques** et en donne la définition. Ils sont aussi désignés en France par les termes « produits phytosanitaires » ou « produits anti-parasitaires ». Ils sont utilisés principalement pour la protection des végétaux en secteur agricole ou non agricole dans un large éventail d'applications telles que l'agriculture, l'aménagement des paysages ou l'entretien des abords d'axes de transport. Ils sont également utilisés pour la sylviculture et le jardinage amateur. Ces produits se répartissent majoritairement selon les familles suivantes : fongicides, qui agissent sur les champignons, herbicides dont l'action porte sur les "mauvaises herbes" et les insecticides qui visent à éliminer insectes et acariens.

Un pesticide est en général composé d'une ou plusieurs substances actives, qui sont la principale cause de toxicité, d'un solvant, servant à diluer la substance active pour en diminuer la concentration et d'adjuvants permettant de faciliter l'utilisation et l'assimilation du pesticide par les végétaux (Calvet, 2005). Ils contiennent plus de 1 000 substances chimiques appartenant à près de 150 familles chimiques différentes. Les pesticides constituent donc un ensemble de substances et de produits hétérogènes tant du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques, que de celui de leur devenir dans l'environnement ou de leurs propriétés toxicologiques et écotoxicologiques (ORP, mars 2011).

**Tableau 21 : Guide de classement des pesticides par groupe chimique (MDDEP, 2007).**

Groupe chimique	Abréviation	Groupe chimique	Abréviation
Acide benzoïque et dérivés	BZQ	Huiles minérales et végétales	HUI
Acide phtalique et dérivés	PHA	Hydrocarbures halogénés	HYD
Acides gras et surfactants	GRA	Indanediones	IND
Acides organiques halogénés et dérivés	ACT	Inorganiques	INO
Alcools	ALC	Nitrobenzènes	NBZ
Amides	AMI	Organochlorés	ORC
Ammoniums quaternaires	AMM	Organométalliques	ORM
Anilines	ANI	Organophosphorés	ORP
Aryloxyacides et dérivés	ARY	Oxathiines	OXA
Autres	XXX	Oximes-carbamates	OXC
Autres acides organiques	AAO	Phénols	PHE
Azoles, oxazoles et thiazoles	AZO	Phosphates	PHO
Bacillus thuringiensis	BTV	Phosphoramidothioates	PAT
Benzonitriles	BNZ	Pyréthriinoïdes	PYT
Biscarbamates	BCA	Pyridines	PYR
Carbamates	CAR	Quinoxalines	QUI
Chlorophénols	CPH	Sulfonylurées	SUR
Chroménones	CHR	Thiocarbamates	TCA
Cyclohexanedione-oximes	CYO	Thiophosphates	TPH
Diazines	DIA	Triazines et tétrazines	TRI
Dithiocarbamates	DTC	Triazoles	TRO
Guanidines	GUA	Urées	URE

Dans le cadre des Autorisations de Mises sur le Marché (AMM), la directive n°91/414/CE fixe une procédure d'autorisation consistant à vérifier que les produits n'exercent aucun effet inacceptable sur l'environnement, la santé humaine ou animale et imposent des exigences concernant leur emballage

et leur étiquetage. Ces exigences facilitent notamment la gestion des déchets, que ce soit pour leur collecte sélective ou leur traitement.

### **Perspectives futures**

L'enquête sur les pratiques culturales réalisée en 1994 et 2001 par le SCEES<sup>28</sup> montre que pour les grandes cultures, les agriculteurs ont sensiblement diminué les doses de produits appliqués d'une campagne à l'autre, mais effectuent un nombre de passages plus élevé et utilisent plus fréquemment des mélanges de produits (MEDDTL, mars 2011).

Plusieurs éléments tirés de l'actualité politique européenne et nationale convergent d'autre part pour inscrire la question de la réduction d'emploi des pesticides dans les perspectives d'actions publiques. Au niveau national, le futur Plan Interministériel "Pesticides" et le Plan National Santé-Environnement (PNSE) traduisent la préoccupation des pouvoirs publics concernant la réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides (ORP, mars 2011).

Enfin, des perspectives en termes d'utilisation de produits OGM ou de substances actives délivrées à l'aide de nanoparticules (nanopesticides) sont envisagées, qui entraîneraient une diminution de l'utilisation des pesticides classiques.

### **V.2 Contexte d'apparition de la problématique**

Les pesticides ne sont pas à strictement parler des substances nouvelles, puisqu'elles existent depuis longtemps (l'arsenic a été utilisé pour la première fois en 1669). Actuellement, plus de 10 000 pesticides existent, parmi lesquels seulement 600 à 800 sont utilisés sous la forme de près de 12 000 combinaisons chimiques (Polyarkis, 2009). Synthétisés et utilisés à partir des années 1940, les pesticides organochlorés dits "de première génération" sont aujourd'hui strictement interdits dans de nombreux pays industrialisés, certains depuis les années 1970.

Aujourd'hui, les pesticides font partie des produits chimiques les plus réglementés et les données les concernant ont augmenté exponentiellement au cours des quatre dernières décennies (Felsot, 2002).

Cependant, plusieurs problématiques subsistent : les stocks d'anciens pesticides à résorber et les questions liées au devenir des nouveaux pesticides de substitution. En particulier, les métabolites et produits de transformation de ces pesticides soulèvent certaines questions.

### **V.3 Sources de résidus de pesticides**

Le terme **résidus de pesticides**, employé par l'Observatoire sur les Résidus de Pesticides (ORP), permet de tenir compte des produits de dégradation de ces substances (on parle alors de résidus ou de métabolites) et de molécules interdites, quelquefois depuis de longues années, mais qui du fait de leur rémanence dans les compartiments de l'environnement peuvent conduire à une exposition des populations (ORP, mars 2011).

Ces résidus de pesticides peuvent se trouver de façon plus ou moins concentrée dans différents types de déchets : dans les déchets et les effluents de produits phytosanitaires, dans les déchets verts et les résidus alimentaires (déchets des ménages et/ou de l'industrie alimentaire). Les acteurs générant ces déchets sont principalement les agriculteurs, les distributeurs et fabricants, les ménages et les collectivités locales (Cde2, mars 2011) (Figure 13).

---

<sup>28</sup> Service Central des Enquêtes et Études Statistiques  
Etude RECORD n° 10-0143/1A

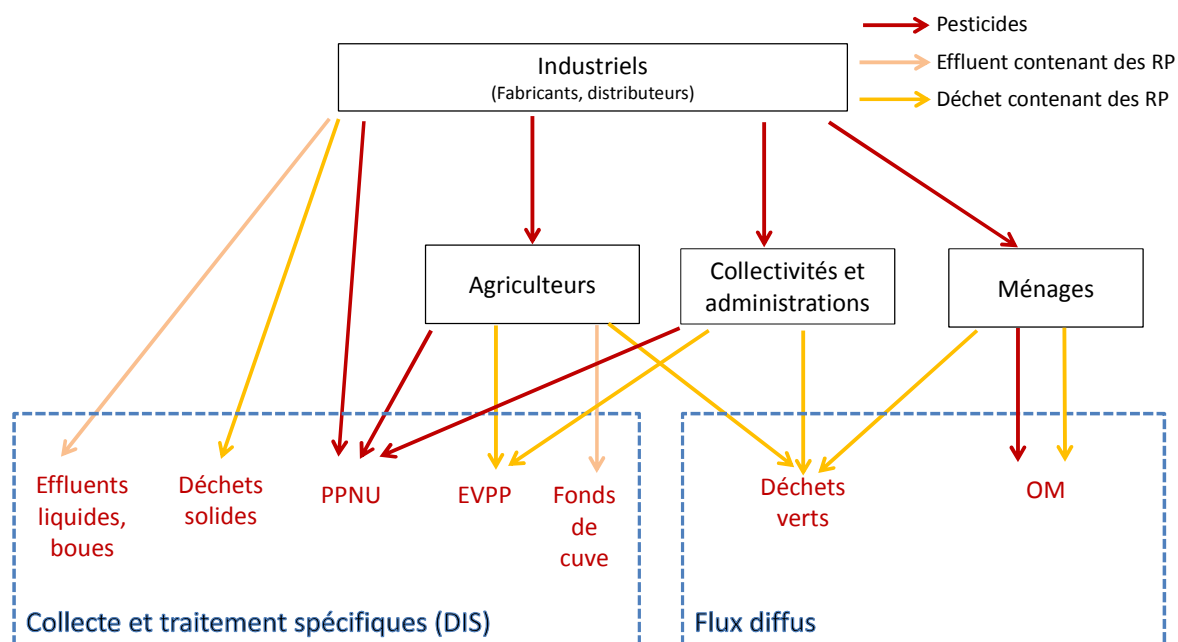


Figure 13 : Sources des Résidus de Pesticides (RP).

Les déchets issus des pesticides se trouvent sous forme de poudres, granulés ou liquides, ils sont considérés comme étant des DIS. Ils peuvent se classer en trois catégories :

- les **PPNU** (Produits Phytosanitaires Non Utilisables ou non utilisés) :

Les PPNU sont des produits périmés, interdits d'usage par la réglementation, invendus, altérés, remplacés par d'autres produits plus performants ou moins toxiques ou non identifiables (étiquetage endommagé ou absent) (ADEME, mars 2011). D'après une enquête réalisée par ADIVALOR<sup>29</sup> (Figure 14), le mauvais état des produits est la raison la plus souvent invoquée pour se débarrasser de ces derniers. L'interdiction d'utilisation des produits est le deuxième motif invoqué : cette proportion tend à croître car plus de 500 produits phytopharmaceutiques ont été interdits entre 2002 et 2007 (ADIVALOR, 2007).

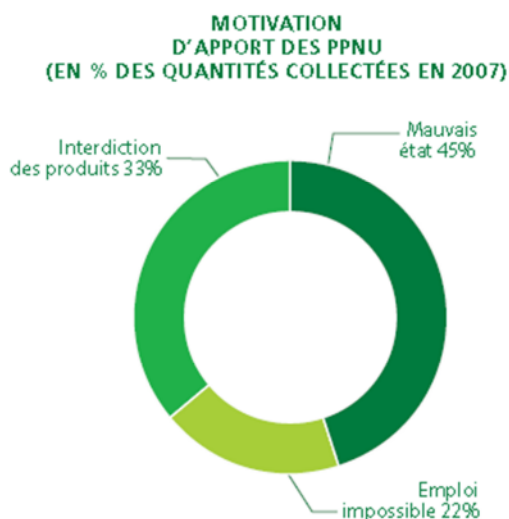


Figure 14 : Motivation d'apport des PPNU (ADIVALOR, 2007).

<sup>29</sup> Agriculteurs, Distributeurs, Industriels pour la Valorisation des déchets de l'agrofourmiture  
Etude RECORD n° 10-0143/1A



Ces PPNU résultent d'une activité professionnelle et sont considérés comme dangereux. En conséquence, ces déchets sont des Déchets Industriels Spéciaux (DIS ; classement 02 01 08\* de la liste européenne des déchets).

- les **EVPP** (Emballages Vides de Produits Phytopharmaceutiques) :

On distingue 4 catégories d'EVPP, en fonction de leurs formes et contenances (Tableau 22). Les EVPP sont considérés comme des déchets dangereux (classement 15 01 10\* de la liste européenne des déchets).

**Tableau 22 : Catégories d'EVPP en fonction de leurs formes et contenances.**

Catégorie d'EVPP	Forme	Contenance
Bidons vides	emballages en plastique	≤ 25 l
Fûts vides	emballages en plastique ou en métal	> 25 l
Containers	-	> 3000 l
Sacs et boîtes	emballages contenant des produits en formulation solide	≤ 25 kg

- les **fonds de cuve**, plus ou moins dilués :

Lorsque l'agriculteur a fini de traiter une parcelle, il reste inévitablement une certaine quantité de bouillie non utilisée, appelée communément "fond de cuve". La pratique commune vise à diluer le fond de cuve et à l'appliquer par pulvérisation à grande vitesse sur la parcelle qui vient d'être traitée. Ainsi, théoriquement, seuls des fonds de cuves dilués sont à traiter comme des déchets. Ils doivent alors être remis à des sociétés spécialisées pour leur collecte et leur traitement.

La fabrication, la formulation, la distribution et l'utilisation de pesticides sont aussi sources d'**effluents**, classés selon leurs état physique (solide ou liquide) dans la liste européenne des déchets : les eaux de lavage (07-04-01\*), les autres gâteaux de filtration et absorbants usés (07-04-10\*), les boues provenant du traitement "in situ" des effluents contenant des substances dangereuses (07-04-11\*) et les déchets solides contenant des substances dangereuses (07-04-13\*). Ces effluents sont considérés comme des déchets dangereux. En effet, même s'ils sont faiblement concentrés par rapport aux produits formulés d'origine, du fait de leur dilution à l'application et au rinçage, il n'est pas possible de démontrer à ce jour que leur concentration reste inférieure aux limites définies par l'annexe I du décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets.

Les **déchets verts**, dont la production nationale est estimée à 3,8 Mt/an en France (Damien, 2009) peuvent également contenir des résidus de pesticides. Les déchets verts agricoles peuvent être utilisés directement sur les cultures ou l'exploitation, comme amendement ou traités en valorisation biologique (méthanisation, compostage).

Les **résidus alimentaires** (issus des ménages et/ou de l'industrie agroalimentaire) peuvent également contenir des résidus traces de pesticides. Ainsi, Taube *et al.* (2002) par exemple, ont détecté des concentrations en pesticides totaux comprises entre 828 et 1829 µg/kg. Considérant que les pesticides sont présents à l'état de trace dans les déchets biologiques, et que ceux-ci sont traités de manière diffuse (pas de collecte spécifique en règle générale), les pesticides présents dans les résidus alimentaires ne sont pas évalués dans cette étude.

#### V.4 Modes de transfert

En fonction du type de déchets, et notamment de la concentration en résidus de pesticides, deux modes de transfert existent : les collectes spécifiques, organisées par ADIVALOR (en routine ou occasionnelle) et les rejets diffus.

#### V.4.1 Les collectes spécifiques, organisées par ADIVALOR

La société ADIVALOR (Agriculteurs, Distributeurs, Industriels pour la Valorisation des déchets de l'agrofourriture) a été mise en place en 2001 par les distributeurs de pesticides<sup>30</sup> et des organisations professionnelles agricoles (FNSEA, APCA). Elle est chargée d'organiser la filière de collecte et de traitement de ces déchets. Elle intervient exclusivement sur les déchets professionnels ; le service mis en place est réservé aux agriculteurs, entreprises, collectivités et administrations.

Le fonctionnement de cette filière repose sur le principe de responsabilité partagée entre les acteurs privés de l'agro fourniture :

- les utilisateurs, principalement agriculteurs, à qui il est demandé d'une part de préparer et d'entreposer les PPNU, en les isolant par catégorie, dans leurs emballages d'origine avec leurs étiquettes et de les déposer aux dates et lieux fixés par leurs distributeurs ; et d'autre part de vider et rincer les EVPP avant leur collecte sélective ;
- les distributeurs, coopératives et négociants, qui ont en charge l'organisation de la collecte, l'entreposage et le regroupement des déchets ;
- les metteurs en marché (fabricants, importateurs) qui financent, via une éco contribution spécifique, le programme d'action d'ADIVALOR ;
- les Chambres d'agriculture et les autres organismes de développement agricole, qui accompagnent cette démarche à travers des études préalables, des actions de sensibilisation des utilisateurs professionnels et l'animation de schémas collectifs de collecte, à l'échelle départementale ou régionale (ADIVALOR, 2011).

Le transport des PPNU, soumis au règlement des matières dangereuses, doit être réalisé par un transporteur agréé sauf si les quantités sont inférieures à 1 tonne de produits et que les bidons contiennent des quantités inférieures à 20 litres. Alors le transport peut se faire par tracteur ou engin agricole (ADEME, mars 2011).

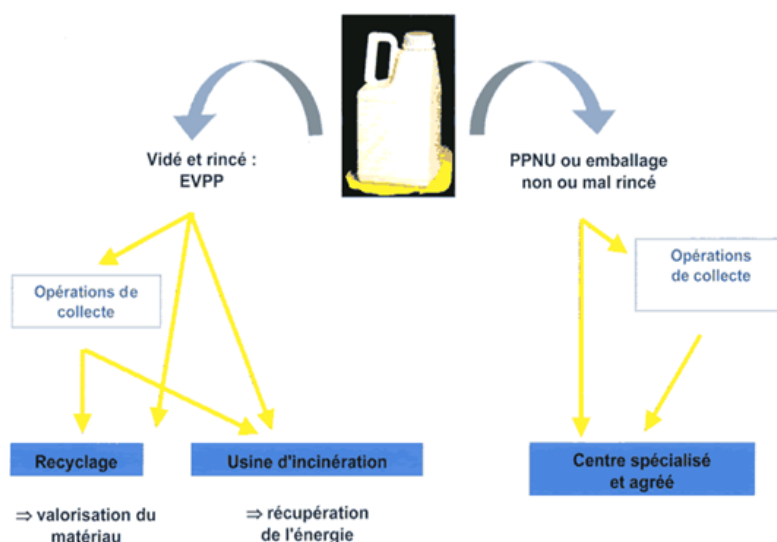
Au moment du regroupement, les PPNU doivent être triés en fonction des recommandations données par les centres d'élimination, afin de réduire les coûts de traitement. Les solides et les différents liquides ne doivent jamais être mélangés. Ils sont classés par le collecteur selon leur composition : produits arsenicaux et mercuriels, produits contenant des éléments métalliques, halogénés, soufrés, organophosphorés, cuivrés, zingués, phénoliques et produits phytopharmaceutiques non identifiés. Les produits sont alors reconditionnés si nécessaire en fûts, palettes, caisse pour être transportés (ADEME, mars 2011).

Concernant les emballages, s'ils ne sont pas ou mal rincés, ils doivent être traités avec les PPNU (Figure 15). L'efficacité du rinçage pour la décontamination des emballages a été évaluée par Braun *et al.* (1983), pour 19 formulations représentant 7 insecticides et 2 fongicides : suite à une procédure de vidage normale, les quantités de pesticides résiduelles sont comprises entre 0,06 et 7,5 % ; cinq rinçages successifs (avec un volume d'eau équivalent à un dixième du volume du conteneur) sont nécessaires pour évacuer 99 % des résidus de pesticides. Si les emballages sont positionnés à l'envers et drainés gravitairement pendant une minute avant rinçage, seulement trois sont nécessaires. Les emballages rinçables représentent 70 % des emballages produits en France (FAO & WHO, 2008). Le problème principal réside dans les pratiques des utilisateurs et ainsi 18 % des emballages ne sont pas rincés correctement (Zagorska, 2008). Les emballages vides nécessitent donc un lavage supplémentaire après ou pendant le broyage et avant d'être recyclés. ADIVALOR projette donc de renforcer les contrôles durant le transport et la collecte des EVPP. En particulier, la communication à l'attention des agriculteurs et des distributeurs doit être renforcée, pour de meilleures pratiques (ECPA, avril 2011).

Dans tous les cas, les emballages vides et rincés valorisables ne peuvent pas être recyclés à des fins alimentaires, pharmaceutiques ou pour des produits sensibles (jouets, vêtements, meubles, etc.). Les filières de traitement doivent donc conserver une trace de leurs activités de recyclage (Zagorska, 2008).

---

<sup>30</sup> L'UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes, la FFCAT : Fédération Française des Coopératives Agricoles de Collecte, d'Approvisionnement et de Transformation, la FNA : Fédération du Négoce Agricole et INVIVO : Union des Coopératives d'Agrofournitures.



**Figure 15 : Filières de traitement des déchets de pesticides (Chambre d'agriculture Rhône-Alpes, mars 2011).**

#### **V.4.2 Programmes de récupération spécifiques : Cas particulier des substances interdites sans délais d'écoulement de stocks**

L'interdiction en novembre 2001 de l'arsénite de soude (utilisé dans le traitement de la vigne) sans délais d'écoulement des stocks, a nécessité la mise en place d'un programme de récupération spécifique en vue de son élimination. Ainsi, le 21 juin 2006, les Ministères de l'Agriculture, de l'Écologie et les Agences de l'Eau ont signé un accord-cadre avec ADIVALOR, en présence de ses fondateurs et de la MSA<sup>31</sup>. Les Agences de l'Eau et le Ministère de l'Agriculture ont financé l'élimination des stocks détenus par les viticulteurs et les distributeurs. Les distributeurs et industriels ont pris en charge les dépenses d'organisation et de collecte. Le coût total du programme a été évalué à 5,7 millions d'euros dont 4,6 millions d'euros pour la seule élimination des stocks. Des collectes ont été mises en place sur 55 départements, entre octobre 2006 et avril 2007 (ADEME, mars 2011 ; ADIVALOR, 2007). A la fin 2007, 1 910 tonnes de préparations ont été collectées, regroupées dans des centres de stockage ou en cours d'élimination (ADEME, mars 2011).

#### **V.4.3 Les rejets diffus**

Par définition, ces rejets ne font pas l'objet d'une collecte spécifique, ils sont transférés tels quels avec les OM, les déchets verts ou les DIB. Les pesticides ainsi transférés sont présents en mélange, sans emballage spécifique mais sous forme assimilée (dans l'eau ou des déchets biologiques).

### **V.5 Modes de traitement et valorisation**

Le traitement à appliquer dépend de la forme sous laquelle les pesticides sont contenus : de manière concentrée dans les PPNU ou de manière diluée dans les EVPP ou encore à l'état de traces dans les déchets verts ou les déchets issus de l'industrie agroalimentaire.

#### **V.5.1 Traitement de pesticides en quantités concentrées (contenus dans les PPNU)**

Les modes de traitement possibles sont l'incinération et le stockage avec prétraitement chimique préalable. En 2008, seuls deux centres de traitement étaient répartis sur le territoire français (ADIVALOR, 2008, Figure 16).

<sup>31</sup> Mutualité Sociale Agricole

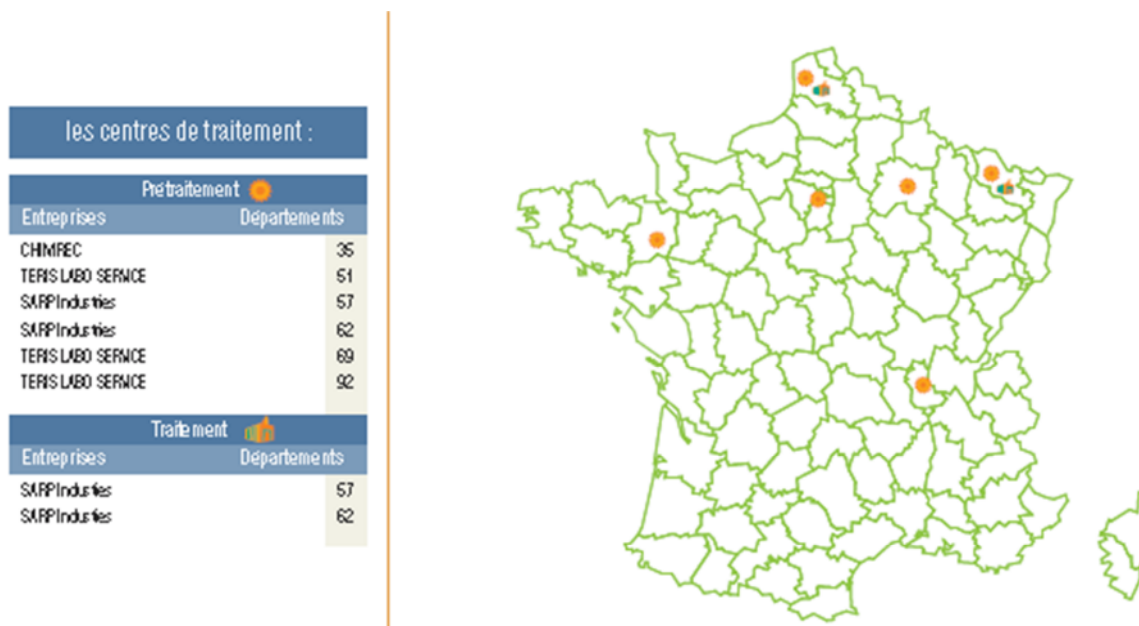


Figure 16 : Centres de traitement des PPNU (ADIVALOR, 2008).

#### V.5.1.1 Prétraitement chimique avant stockage en ISD

Des traitements physico-chimiques peuvent être utilisés pour inerte ou neutraliser les résidus de pesticides dans les déchets, avant stockage en ISDND. Cette filière peut notamment être employée dans le cas où l'incinération à haute température n'est pas possible.

Parmi les pesticides obsolètes (pour lesquels la résorption des stocks peut cependant encore avoir lieu), les organophosphates et carbamates peuvent être hydrolysés chimiquement en élevant le pH au-dessus de 8, mais les composés hydrochlorés sont plus récalcitrants (Felsot *et al.*, 2003). Pour ces pesticides chlorés, une déchloration préalable peut permettre de les rendre biodégradables. La déchloration des PCB par PPGE (*Potassium Polyéthylène Glycol Ether*) a été réalisée avec succès dans des solvants ou dans des sols, mais ne fonctionne pas dans une matrice liquide, l'eau inhibant la réaction.

#### V.5.1.2 Incinération à haute température

Plusieurs études relativement anciennes ont montré que la plupart des pesticides pouvaient être éliminés en quasi-totalité par incinération à haute température (Tableau 23, d'après Kennedy *et al.*, 1969 ; Tirey *et al.*, 1992). L'incinération est le seul procédé permettant le traitement de l'ensemble des résidus de pesticides et, bien que peu pratique pour le traitement des eaux usées ou des sols contaminés, cela semble la seule solution adaptée à la résorption des stocks (Felsot, 1996).

Certains composants et/ou produits de transformation des pesticides (dioxines, oxydes métalliques, etc.) imposent cependant un traitement des fumées adapté (FAO, 1996). Une minimisation effective de la production de dioxine peut notamment être obtenue dans les conditions d'incinération suivantes : température de combustion > 1000 °C, temps de séjour > 2 s, turbulence  $Re > 50\ 000$ , traitement des fumées adaptés (traitement semi-humide, filtre à manche et injection de charbon actif) (Al-Alawi, 2008).

**Tableau 23 : Influence de la température d'incinération sur la destruction de pesticides, en %<sub>m</sub> de dégradation (d'après Kennedy *et al.*, 1969).**

Substance active	Température d'incinération (°C)				
	600	700	800	900	1000
Picloram	90,8	91,8	95,6	98,7	99,2
Atrazine	87,8	88,1	88,8	88,9	89,0
DBCP	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6
Trifluralin	99,7	99,8	99,8	99,8	99,8
Malathion	95,3	96,0	96,3	96,4	96,7
2,4,5-T	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Paraquat	98,3	98,6	99,0	100	100
Dieldrin	99,1	99,4	99,5	99,5	99,5
DDT	99,2	99,3	99,7	99,9	100
2,4-D	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9
Carbaryl	88,7	88,8	88,8	89,1	89,5

## V.5.2 Traitement des pesticides en quantités diluées

### V.5.2.1 Valorisation matière

La valorisation matière des déchets contenant des résidus de pesticides est restée au stade expérimental en France jusqu'en 2007, bien que déjà pratiquée dans de nombreux pays (Espagne, Etats-Unis, Canada, Brésil) (ADIVALOR, 2007). Dans le cadre du programme européen "from discovery to recovery", l'ECPA<sup>32</sup> a mis au point une méthode de mesure des contaminants qui peuvent être encore présents dans les plastiques collectés. Les résultats des analyses réalisées, en France et en Europe, ont confirmé l'innocuité des emballages récupérés, quand ils sont correctement vidés et rincés. Ces résultats ont permis de procéder en 2008 au recyclage de 500 tonnes d'emballages plastiques de produits phytopharmaceutiques. Ce recyclage a été réalisé en conditions contrôlées, pour des usages bien identifiés, comme par exemple des mandrins pour rouleaux de films plastiques ou encore des gaines de protection de câbles électriques (ADIVALOR, 2008).

### V.5.2.2 Stockage en ISDND

Des pesticides en quantités diluées se retrouvent également stockés en ISDND, principalement par apport non contrôlé, via les OM (

Figure 13).

Plusieurs études ont en effet mis en évidence la présence de pesticides dans les ISDND. Dans le cadre d'une étude portant sur les lixiviats de 10 ISDND au Danemark, Baun *et al.* (2004) ont ainsi détecté 18 pesticides et 3 produits de transformation sur l'ensemble des sites, avec des concentrations atteignant 28 mg/L. De même, Öman et Junestedt (2008) ont détecté 9 pesticides parmi la centaine recherchée dans des lixiviats.

Le Mecoprop (MCP) est le pesticide le plus fréquemment retrouvé dans les lixiviats. Ceci souligne l'importance de la mise en place d'un suivi environnemental des pesticides dans le cadre de la gestion d'une ISDND.

En tant que substances organiques, les pesticides peuvent être sujets à biodégradation au cours du stockage en ISDND ; cette dégradation n'est toutefois pas identique pour tous les pesticides. Ainsi :

- Aucune dégradation ni sorption n'ont été détectées pour le MCP et l'atrazine en conditions anaérobies, ce qui suggère que ces deux pesticides sont relativement stables en conditions de stockage (Rügge *et al.*, 1999).
- A l'inverse, la biodégradation anaérobie du BEHP, du lindane et du exo-5,8-dimethanonaphtalène a été observée (Reihart et Polhand, 1991).

Reihart *et al.* (1984) ont par ailleurs observé que seuls les composés mobiles et relativement hydrophiles se retrouvaient dans les eaux souterraines contaminées, ce qui suggère que les composés plus hydrophobes ont tendance à être atténués au sein du massif de déchet ou dans le sol. Le log(Koc) représentant le coefficient de partage de la molécule entre phase solide et phase liquide ainsi que la solubilité dans l'eau renseignent sur la capacité des molécules à être adsorbées ou

<sup>32</sup> European Crop Protection Association

transférées à d'autres milieux par ruissellement ou lixiviation (mise en solution des composés dans les eaux naturelles). Des études complémentaires (Reihnart et Polhand, 1991) ont confirmé la capacité des ISDND à retenir certains pesticides hydrophobes, alors que les pesticides les plus mobiles ont tendance à générer des produits de transformation, qui peuvent potentiellement être plus toxiques (Routti *et al.*, 2009) et/ou plus persistants dans l'environnement (Boxall *et al.*, 2004, Figure 17) que la molécule d'origine, les comportements d'adsorption étant différents.

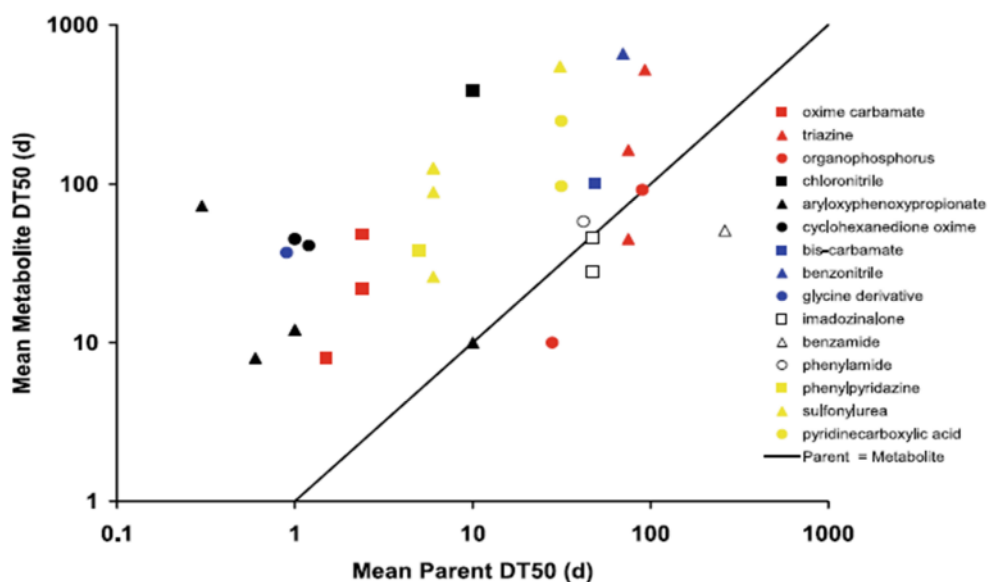


Figure 17 : Temps de demi-vie de pesticides et de leurs produits de transformation dans le sol (d'après Boxall *et al.*, 2004).

La dégradation des pesticides n'aboutit en effet pas à leur disparition totale mais à la formation d'un ou plusieurs produits de transformation, que ce soit par processus biotique (métabolisme biologique par les plantes et/ou le sol) ou abiotique (photolyse, catalyse, adsorption). Bien que moins étudiée dans le domaine du déchet, la dégradation des pesticides dans les sols a fait l'objet d'études nombreuses et complexes (Baskaran *et al.*, 1996 ; Barriuso *et al.*, 2005 ; Hu, 2009 ; etc.). Cette transformation dépend en effet de facteurs intrinsèques (propriétés physico-chimiques de la molécule) et extrinsèques comme les constituants des sols (teneur en argiles et matière organique), éléments issus de la roche mère par exemple, la texture et le type de sols (porosité, teneur en eau) ou encore les conditions climatiques (température, infiltration) et la faune du sol (dégradation bactérienne, etc.).

Ceci met en évidence la nécessité de méthodes de quantification permettant de déterminer un large spectre de composés (substances parentes et produits de transformation), permettant d'évaluer les risques sanitaires et environnementaux liés à la présence de pesticides dans les ISDND.

### V.5.2.3 Incinération

Dans le cas des EVPP vidés et rincés, la valorisation énergétique par incinération est le mode de traitement privilégié (ADIVALOR, mars 2011, chiffres pour 2005-2006) :

- 36% des EVPP collectés ont été incinérés avec récupération d'énergie, pour produire de la vapeur et/ou de l'électricité : l'homogénéité des matériaux collectés (plus de 90% de polyéthylène haute densité) et leur haut pouvoir calorifique en font un adjuvant de combustion apprécié, en mélange avec d'autres déchets moins calorifiques.
- 58% des emballages ont été utilisés comme combustibles de substitution dans des fours de cimenteries. Ce mode de valorisation est en augmentation constante.
- 6% seulement ont été incinérés sans récupération d'énergie.

#### **V.5.2.4 Compostage, méthanisation**

Une partie des déchets verts et organiques peut être traitée par compostage et/ou méthanisation. Plusieurs auteurs ont évalué la présence de résidus de pesticides dans ces déchets (Taube *et al.* 2002) : à titre d'exemple (non exhaustif), du DDT, du lindane et ses isomères ont été détectés dans des déchets de tonte et du compost ; du lindane, des isomères HCH, du DDT et ses métabolites, plusieurs cyclodienes et du heptachlore dans des déchets biologiques et dans le compost.

Les pesticides sont sujets à plusieurs processus physico-chimiques et biologiques durant le compostage et la méthanisation, comme la sorption, la lixiviation, la volatilisation, des transformations biotiques ou abiotiques ou encore la minéralisation. Ces procédés déterminent le taux d'élimination des résidus de pesticides. Ils dépendent notamment des conditions environnementales : à titre d'exemple, la volatilisation est largement influencée par la température. La présence résiduelle de pesticides dans le compost peut affecter sa qualité et son potentiel de vente (Taube *et al.*, 2002).

Kupper *et al.* (2008) ont détecté la présence de 28 pesticides sur 271 recherchés, dans des déchets organiques séparés à la source pour traitement par compostage ou méthanisation. Les concentrations de pesticides totaux étaient comprises entre 36 et 101 µg/kg de masse sèche pour le déchet brut et entre 8 et 20 µg/kg de masse sèche pour le compost après 112 jours de traitement (expérimentation à l'échelle industrielle). Les fongicides, dont notamment le triazole, se sont révélés les composés majoritaires. Des taux d'élimination supérieurs à 50 % ont été obtenus pour plus de deux tiers des pesticides d'usage courant détectés, alors que les triazoles n'étaient pas ou peu éliminés. Les essais réalisés sur une unité de digestion anaérobie semi-sèche indiquent que les pesticides se retrouvent préférentiellement dans les résidus liquides après séparation solide/liquide, mais ces résultats mériteraient d'être confirmés sur une installation à l'échelle industrielle.

D'autres études ont également indiqué des taux d'élimination similaires lors du compostage. Ainsi, Lemmon et Pylypiw (1992) n'ont pas détecté de résidus de pesticides (analyse de diazinone, chloropyrifos, isofenphos et pendimethalin) après 20 semaines de compostage. La question de la présence de PT de ces pesticides, non recherchés, peut cependant être soulevée.

En milieu anaérobie, une déchloration réductrice peut être réalisée par des micro-organismes capables de transformer des produits chimiques insecticides organochlorés tels que le DDT, le lindane, l'heptachlore, le Mirex, l'Endrin et le Dieldrine. A titre d'exemple, le DDT est ainsi converti en DDD et le Lindane en tétrachlorocyclohexane suite à l'enlèvement d'atomes d'halogènes (Couturier *et al.*, 1998).

#### **V.5.2.5 Traitement des sols pollués**

La dépollution ou décontamination des sols consiste à rendre le sol, le sous-sol, et les eaux souterraines pollués par d'anciens dépôts de déchets ou par l'infiltration de substances polluantes, aptes à un nouvel usage (agricole, résidentiel ou industriel). La présence de pesticides, y compris les pesticides dont l'usage est aujourd'hui interdit) est particulièrement fréquente.

Cette décontamination implique des techniques variées, qui peuvent être classées en quatre grandes catégories : les procédés physicochimiques, thermiques et biologiques ainsi que le confinement. Les technologies de nettoyage peuvent être spécifiques au polluant (ou à la classe de polluant) et au site. Elles se distinguent par leur mode de mise en œuvre : techniques ex situ (hors site et sur site) ou techniques in situ.

Le traitement hors site (1 772 440 tonnes) représente 54 % des opérations de traitement des sols pollués (Source : ADEME). La mise en œuvre d'un traitement hors site nécessite l'excavation des terres et doit tenir compte de leur phase de préparation (tri, criblage, stockage, chargement) et de leur transport vers un centre de traitement collectif. Il peut avoir lieu en ISDI (867 800 tonnes), en ISDND (241 200 tonnes), en ISDD (63 800 tonnes), en unité d'incinération (17 600 tonnes) ou autres (installation de stabilisation physico-chimique, de désorption thermique, de traitement biologique, de lavage de terres, cimenterie).

#### **V.5.2.6 Traitement des effluents liquides**

Plusieurs procédés existent pour le traitement des effluents phytopharmaceutiques, que ce soit pour une gestion collective ou individuelle. En fonction du mode de gestion et des quantités traitées, le procédé mis en place doit être reconnu par le Ministère en charge de l'agriculture et de l'écologie. Les



procédés de traitement officiellement reconnus par le MEDDTL<sup>33</sup> sont au nombre de 9 (MEDDTL, 2011) (Tableau 24).

Les eaux brutes souillées ou les déchets issus du traitement des effluents phytopharmaceutiques sont considérés comme des DD. Même s'ils sont faiblement concentrés par rapport aux produits formulés d'origine, du fait de leur dilution à l'application et au rinçage, il n'est pas possible de démontrer à ce jour que leur concentration reste inférieure aux limites définies par l'annexe I du décret n° 2002-540 (du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets) (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

Le propriétaire du déchet peut soit le faire reprendre par l'entreprise qui a installé le procédé, si celle-ci s'est contractuellement engagée à le faire, soit faire appel directement à une entreprise habilitée pour la collecte et l'élimination des déchets dangereux. Dans le cas particulier des boues issues d'un traitement biologique, il peut les éliminer par épandage sous réserve de la réalisation préalable d'une analyse écotoxicologique, avec résultats favorables vis-à-vis des textes légaux sur le rejet des effluents (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

La majorité des déchets générés par les traitements des effluents sont éliminés par incinération ou co-incinération (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

**Tableau 24 : Procédés de traitement des effluents phytosanitaires reconnus comme efficaces par le MEDDTL (2011).**

Procédé	Type de traitement	Nature des déchets dangereux générés
Phytobac	Lit biologique	Pas de déchet dangereux
Aderbio STBR2	Biologique	Boues de traitement biologique
Héliosec	Déshydratation	Boues sèches
Osmofilm	Déshydratation / Osmose inverse	Boues sèches
BF Bulles	Ultrafiltration	Boues de procédé physico-chimique + filtres
Evapophyt 560	Déshydratation et post-filtration sur charbon actif	Boues de procédé physico-chimique + filtres
Phytopat	Photocatalyse	Filtres et papiers souillés
Phytomax	Photocatalyse	Boues de procédé physico-chimique + filtres + papiers
Phytopur	Osmose inverse / adsorption sur charbon actif	Boues de procédé physico-chimique + filtres et membranes

Concernant les eaux usées urbaines, des résidus de pesticides sont couramment détectés. Outre le risque que ces résidus soient rejetés, il est possible qu'ils interfèrent avec les systèmes de traitement des eaux usées (lors des procédés d'ozonation et de chloration principalement), que ce soit directement ou sous la forme de PT. Ainsi, il a été montré que l'ozonation a la capacité de transformer le dimethylsulfamide (composé parent : tolylfluamide) en nitrosamine qui est un composé cancérigène (Schüle *et al.*, 2008).

Parmi les différents traitements des effluents existants, Ormad *et al.* (2008) ont obtenu des taux d'élimination de pesticides de 90, 70 et 60 % pour le charbon actif, l'ozonation et la chloration respectivement. La chloration comporte par ailleurs le désavantage de former des trihalométhanes. L'ozonation de pesticides organophosphorés peut causer la formation de sous-produits, parmi lesquels : le paraoxone, l'acide picrique, l'acide phosphorique et le nitrophénol, qui sont potentiellement plus dangereux que les composés parents (Wu *et al.*, 2009).

## V.6 Risques pour les travailleurs du déchet

Les risques liés à la gestion des déchets produits par les différents procédés de traitement d'effluents liquides contenant des produits phytosanitaires ont été évalués selon plusieurs critères (Figure 18) :

- le nombre de manipulations nécessaires pour stocker et préparer les déchets dangereux (exemple : le simple stockage des eaux brutes implique moins de manipulations qu'en présence de boues, filtres, etc.) ;
- le risque de contact avec les déchets dangereux lié à la fréquence (exemple : le risque est faible avec un Aderbio STBR2 qui ne produit des boues que tous les quatre ans) et à la quantité de déchets produite (exemple : aucun déchet pour le Phytobac) ;

<sup>33</sup> Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement



- la présence ou non de produits chimiques potentiellement dangereux parmi les consommables à manipuler (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

Le risque lors des manipulations en fonction des procédés

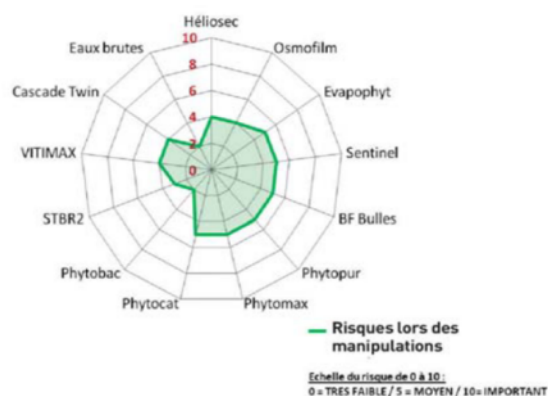


Figure 18 : Risque lors des manipulations de déchets associés à chaque type de procédé de traitement des effluents phytosanitaires (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

Plus généralement, pour la manutention de déchets de pesticides, l'emploi d'EPI homologués pour les traitements phytosanitaires est nécessaire. Ces équipements incluent des gants de préférence en nitrile, des combinaisons jetables de type 5/6 ou des tabliers de protection lavables, une protection des yeux avec le port de lunettes de protection et à défaut une visière et des bottes résistantes aux produits chimiques. Une protection respiratoire (masque muni d'un filtre type A2P3) est souvent nécessaire pour manipuler certains déchets dangereux susceptibles d'émettre des fines particules dans l'air et de dégager des vapeurs chimiques (ADIVALOR et Agences de l'Eau, 2010).

## V.7 Méthodes analytiques pour la quantification

Tout comme pour l'ensemble des micropolluants, l'analyse des résidus de pesticides peut être problématique puisque les pesticides, qui appartiennent à différents groupes chimiques, ont une large gamme de polarité et de caractéristiques. De plus, leur concentration dans les déchets (mis à part pour les PPNU) est très faible (Trič-Petrovič *et al.*, 2010).

Pour la détection des pesticides dans les déchets, le développement de techniques analytiques de terrain permettant la détection d'une large gamme de pesticides mais aussi de leurs produits de transformation est nécessaire. La matrice déchet étant par ailleurs complexe (que ce soit au niveau solide ou liquide, dans les effluents), des procédures d'extraction et de préparation d'échantillons doivent également être mises en place. Pour les matrices liquides, les procédures les plus couramment utilisées sont l'extraction liquide-liquide et l'extraction en phase solide (Trič-Petrovič *et al.*, 2010).

## V.8 Quantification des flux de résidus de pesticides

D'après les données de l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP), en 2005, 74 719 tonnes de substances actives ont été commercialisées. Sur le long terme, depuis 1996, la quantité totale de pesticides a diminué d'environ 20 %, avec une rupture nette à partir de 2002 suite à la baisse des doses autorisées de fongicides minéraux. Entre 2004 et 2005, on constate une remontée de 2,5 % des ventes globales de phytosanitaires. Cette augmentation est principalement due aux herbicides (+12 %). *A contrario*, la baisse de consommation des fongicides minéraux se poursuit. (IFEN, 2007).

D'après les rapports d'activité d'ADIVALOR, les chiffres associés à la collecte des déchets de pesticides sont résumés dans le Tableau 25. Ils indiquent d'une part que la part d'EVPP collectée est en augmentation depuis 2005, mais qu'un tiers d'entre eux n'est toujours pas apporté dans la filière ADIVALOR en 2009. Parallèlement, la baisse régulière du flux annuel d'emballages mis sur le marché peut s'expliquer par la baisse du poids des emballages et par le développement de produits actifs à des doses de plus en plus faibles.

Concernant les stocks de produits phytosanitaires non utilisés, ils varient en France de 15 à 150 kg/exploitant, selon les régions et les exploitations. Il est cependant difficile d'évaluer le flux annuel de produits phytosanitaires non utilisés par rapport au tonnage mis en vente (ADEME Normandie, mars 2011). Le stock « historique » total de ces déchets diversifiés (plus de 500 substances actives), initialement estimé à 8 000 tonnes, s'est révélé supérieur à 11 000 tonnes au fur et à mesure des observations et analyses effectuées sur le terrain. Entre 2001 et 2007, 9 000 tonnes de PPNU ont été collectées et éliminées dans le cadre du programme mis en œuvre par les partenaires d'ADIVALOR. Les quantités collectées sont en baisse constante (750 tonnes en 2007 contre 1 445 tonnes en 2006), confirmant que la majeure partie des stocks historique a été récupérée (ADEME, mars 2011). En 2009, la quantité de stocks historiques (issus de produits mis sur le marché avant la création de la filière) restant à récupérer est estimée à 1 300 tonnes, détenues en petites quantités par environ 100 000 professionnels.

**Tableau 25 : Chiffres-clés de la collecte de déchets de pesticides, d'après les rapports d'activité d'ADIVALOR (de 2005 à 2009).**

Année	2005	2006	2007	2008	2009
Nombre d'industriels distributeurs	35	45	35	100	
Nombre de distributeurs partenaires	1041	1064	1000	1000	
Nombre d'apports volontaires		150 000	180 000	180 000	
Quantités d'EVPP collectés : (en tonnes) en % des emballages prod.	3250 (42%)	3900 (50%)	4600 (60%)	9600 (64%)	5300 (66%)
Quantités de PPNU collectés (en tonnes)	1465	14445	776	778	208
Quantités de PPNU éliminés depuis 2002 en tonnes (% du stock historique estimé à 11 000 tonnes)	6750 (62 %)	8200 (75%)	9000 (82%) + 1849 tonnes d'arsenite de soude	9500 (87%)	9700 (89%)

## V.9 Principaux enseignements sur les résidus de pesticides dans les déchets

Les pesticides sont des micropolluants utilisés depuis plusieurs décennies et de nombreuses études scientifiques ont évalué leur devenir à la fois dans l'environnement, l'eau et les déchets. Par ailleurs, la gestion des déchets contenant des pesticides est réglementée en France et fait l'objet d'une filière de collecte spécifique, qui permet un traitement adapté.

Cependant, il subsiste des rejets diffus de résidus de pesticides et plusieurs problématiques subsistent. La présence résiduelle de pesticides ou de PT dans les installations de traitement des eaux usées et dans les lixiviats d'ISDND semble le principal problème à résoudre. Tout comme pour l'ensemble des micropolluants émergents, cette détermination passe par la mise en place de méthodes de quantification permettant de déterminer un large spectre de composés (substances parentes et produits de transformation). Bon nombre de publications concernant le traitement des résidus de pesticides sont en effet relativement anciennes (entre les années 1970 et 1990) et des recherches complémentaires pourraient être réalisées, étant donné l'évolution des connaissances sur les PT de pesticides et les progrès analytiques.

# VII. Les résidus médicamenteux

---

## VI.1 Généralités sur les résidus médicamenteux

La définition européenne du **médicament** (Directive 2004/27/CE du 31 mars 2004, transposée en droit français par la loi 2007-248 du 26 février 2007) est la suivante : « substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ».

La fabrication des principes actifs est effectuée par l'industrie chimique, à la demande des laboratoires pharmaceutiques. 50 substances constituent à elles seules 95 % des substances actives dans les médicaments vendus en Europe (ONEMA et INERIS, 2009). Les principales classes de médicaments et les molécules identifiées dans l'environnement sont rassemblées à partir des publications scientifiques dans le Tableau 26. Les métabolites sont rarement cités du fait qu'ils sont rarement recherchés (ANP, 2008).

Avant leur mise sur le marché, les médicaments font l'objet d'une Autorisation de Mise sur le Marché (AMM), en fonction de critères scientifiques de qualité, de sécurité et d'efficacité. La procédure nationale comporte une sous-partie III.B « Sécurité : résidus » qui doit présenter la pharmacocinétique des résidus et leurs méthodes d'analyse.

Plusieurs termes permettent de désigner les déchets provenant du cycle de fabrication/utilisation des médicaments :

**RM – Résidus Médicamenteux** : désigne les substances actives présentes en petites quantités dans les médicaments.

**MNU – Médicaments Non Utilisés** : ce sont des médicaments à usage humain ayant reçu une AMM par les pouvoirs publics, qui ont été dispensés en officine et incomplètement utilisés. L'ADEME (2009) précise que ce sont des produits à base de substances chimiques actives qui peuvent être potentiellement dangereux s'ils sont déversés dans le réseau d'eaux usées ou dans la nature ou éventuellement par certains modes de traitement. Ils ne font cependant pas partie des déchets dangereux (mis à part pour les médicaments anticancéreux, encadrés par une circulaire interministérielle spécifique en date du 13 février 2006, et qui sont eux considérés comme dangereux).

Chaque année, plusieurs dizaines de milliers de tonnes de médicaments ne sont pas utilisés, du fait de l'arrêt du traitement médical ou du dépassement de la date de péremption du médicament. Le gisement annuel total de MNU est difficile à estimer (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de tonnes) mais il existe une collecte dédiée qui elle est quantifiable. CYCLAMED est l'organisme responsable de cette collecte, évaluée à 13 275 tonnes pour l'année 2009 (MEDDTL, fév.2011 ; ADEME, 2009).

**DIM – Déchets Issus de Médicaments** : terme moins utilisé mais qui inclut, en plus des MNU, les emballages.

**DASRI – Déchets d'Activité de Soins à Risque Infectieux** : les DASRI sont des déchets qui présentent un risque infectieux du fait qu'ils contiennent des micro-organismes viables ou leurs toxines dont on sait ou dont on a de bonnes raisons de croire qu'en raison de leur nature, de leur quantité ou de leur métabolisme, ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants.

Par ailleurs, sont assimilables aux DASRI, les Déchets issus des activités d'enseignement, de recherche et de production industrielle dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire ainsi que ceux issus des activités de thanatopraxie.

**DASV – Déchets d'Activité de Soins Vétérinaires** : les DASV peuvent être produits au niveau d'exploitations agricoles d'élevage, de centres équestres, à la suite de soins réalisés sur des animaux par l'exploitant lui-même. Ils regroupent des MNU et des DASRI.

Tableau 26 : Classes de substances médicamenteuses identifiées dans les eaux et nom des principes actifs correspondants (d'après ANP, 2008).

CLASSE	MOLÉCULE	CLASSE	MOLÉCULE
Agents de contraste iodés	- Iopromide - Iopamidol - Ioméprol - Iohexol - Diatrizoate	Anticancéreux	- Cyclophosphamide - Ifosfamide - Méthotrexate - Bléomycine - Cis-platine - Tamoxifène
Analgésiques et Antalgiques	- Antipyrine - Aspirine - Codéine - Dextropropoxyphène - Métamizole - Paracétamol - Phénazone - Tramadol	Anticoagulants	- Warfarine
Antagonistes de l'angiotensinell	- Valsartan	Anticonvulsivants	- Acide valproïque - Carbamazépine - Gabapentine - Phénytoïne - Primidone - Phénobarbital
Anti-acides	- Ranitidine	Anti-dépresseurs Anxiolytiques	- Fluoxétine - Amitriptyline - Diazépam - Oxazépam - Nordazépam - Lofépramine
Anti-arythmiques	- Amiodarone	Anti-diabétiques	- Méformine
Anti-asthmatiques	- Salbutamol	Antifongiques	- Amphotéricine B
Antibiotiques	AMINOGLYCOSIDES - Apramycine - Gentamycine - Kanamycine - Néomycine <sup>o</sup> - Sisomycine - Spectinomycine - Streptomycine  β-LACTAMES PÉNICILLINES - Amoxicilline - Ampicilline - Azlocilline - Benzylpéricilline - Cephalexine - Cloxacilline - Diclouacilline - Fluclouacilline - Méthicilline - Mezlocilline - Nafcilline - Oxacilline - Piperacilline - Phénoxyéthyl-péricilline - Pénicilline G - PénicillineV	Antigoutteux	- Allopurinol
		Anti-hypertenseurs	- Diltazem - Enalaprilate - Propranolol
		Anti-Inflammatoires non stéroïdiens	- Aninopyrine - Aspirine - Acide salicylique - Acide gentisique - Acide tolfénamique - Ibuprofène - Naproxène - Diclofénac - Kétoprofène - Acide ménéamique - Indométhacine - Aminophénazone - Propyphénazone
		Antischémiques	- Buflomédil - Naftidrofuryl
		Antiparasitaires	- Ivermectine - Métronidazole
		Antipsychotiques	- Cyaméazine
		Antiseptiques	- Triclosan

<p><b>CÉPHALOSPORINES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Céfaclor</li> <li>- Céfalexine</li> <li>- Ceftriaxone</li> <li>- Céfalotine</li> <li>- Céfazoline</li> <li>- Ceftiofur</li> <li>- Céfotaxime</li> <li>- Céfotiam</li> <li>- Cefquinom</li> </ul> <p><b>SULFONAMIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sulfachloropyridazine</li> <li>- Sulfaméthoxazole</li> <li>- Sulfadiazine</li> <li>- Sulfadimidine</li> <li>- Sulfaméthoxazole</li> <li>- Sulfamérazine</li> <li>- Sulfaméthazine</li> <li>- Sulfaméthazole</li> <li>- Sulfapyridine</li> <li>- Sulfasalazine</li> <li>- Sulfathiazole</li> </ul> <p><b>FLUOROQUINOLONES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Acide nalidixique</li> <li>- Ciprofloxacine</li> <li>- Enrofloxacin</li> <li>- Erythromycine</li> <li>- Flumequine</li> <li>- Marbofloxacine</li> <li>- Norfloxacine</li> <li>- Ofloxacine</li> </ul> <p><b>MACROLIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Azithromycine</li> <li>- Clarithromycine</li> <li>- Erythromycine</li> <li>- Lincomycine</li> <li>- Oléandomycine</li> <li>- Roxithromycine</li> <li>- Spiramycine</li> <li>- Tylosine</li> <li>- Vancomycine</li> </ul> <p><b>LINCOSANIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Clindamycine</li> <li>- Lincomycine</li> </ul> <p><b>PHÉNICOLS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chloramphénicol</li> </ul> <p><b>TÉTACYCLINES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chlorotétracycline</li> <li>- Doxycycline</li> <li>- Oxytétracycline</li> <li>- Tétracycline</li> </ul>	<p><b>Anti-ulcéreux</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cimétidine</li> </ul>	
	<p><b>β-bloquants</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Acébutolol</li> <li>- Bétaxolol</li> <li>- Bisoprolol</li> <li>- Carazolol</li> <li>- Nadolol</li> <li>- Propranolol</li> <li>- Métoprolol</li> <li>- Aténolol</li> <li>- Sotalol</li> <li>- Timolol</li> </ul>	
	<p><b>Bloquants des canaux calcium</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Diltiazem</li> </ul>	
	<p><b>Bronchodilatateurs</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Terbutaline</li> <li>- Fenoterol</li> <li>- Clindbuterol</li> <li>- Salbutamol</li> </ul>	
	<p><b>Diurétiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Furosémide</li> </ul>	
	<p><b>Produits de diagnostic</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gadolinium</li> </ul>	
	<p><b>Radionucléides</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Technétium 99m</li> <li>- Iode 131 et 123</li> <li>- Thallium 201</li> <li>- Gallium 67</li> <li>- Indium 111</li> </ul>	
	<p><b>Régulateurs lipidiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- gemfibrozil</li> <li>- fénofibrate et acide fénofibrique</li> <li>- bezafibrate</li> <li>- pravastatine</li> </ul>	
	<p><b>Stéroïdes et hormones</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cis androstérone</li> <li>- Coprostanol</li> <li>- 17α-éthynyl estradiol</li> <li>- 17β-éthynyl estradiol</li> <li>- estriol</li> <li>- estrone</li> <li>- progestérone</li> <li>- testostérone</li> <li>- Diéthylstilbestrol et acétate</li> </ul>	
	<p><b>Stimulants cardiaques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Digoxine</li> </ul>	
	<p><b>Stimulants SNC</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Caféine</li> <li>- Diméthyl-xanthine (M)</li> </ul>	
	<p><b>TRIMÉTHOPRIM</b></p> <p><b>POLYPEPTIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bacitracine</li> <li>- Néomycine</li> </ul> <p><b>POLYÉTERS IONOPHORES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Monensine</li> <li>- Virginiamycine</li> <li>- Carbodox</li> </ul>	<p><b>Substances illicites</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Amphétamine</li> <li>- Benzoylcgonine</li> <li>- Cocaïne</li> </ul>

## VI.2 Contexte d'apparition de la problématique

Les premières recherches de traces de médicaments dans l'environnement remontent aux années 1980. Depuis, de nombreuses études ont montré la présence de résidus médicamenteux à des concentrations pouvant varier du nanogramme par litre à plusieurs microgrammes par litre dans des eaux de surface ou des eaux souterraines (ANSES, 2011). Ce sont notamment les progrès de l'analyse physico-chimique qui ont permis d'établir la présence de résidus médicamenteux et de leurs dérivés ou métabolites à l'échelle mondiale (ANP, 2008).

La première mise en évidence de médicaments dans les eaux usées remonte également à cette période (Hignite et Azarnoff, 1977) avec des concentrations de 28,79 µg/L d'acide salicylique et 7,09 µg/L d'acide clofibrique dans les eaux d'une STEP américaine, ce qui représentait respectivement 8,64 kg et 2,13 kg déversés chaque jour. C'est seulement en 1990 que cette publication a conduit à la recherche d'autres résidus médicamenteux dans l'environnement et dans les eaux usées. L'élément déclencheur étant la détection, dans le cadre d'une étude sur la présence de pesticides dans l'eau potable, d'une substance initialement inconnue, qui s'est avérée être de l'acide clofibrique. Il est alors apparu évident que cette substance était un polluant répandu, présent à des concentrations similaires à celles des pesticides (Buchberger, 2011).

Le nombre de publications scientifiques relatives à la détection de résidus médicamenteux dans les eaux de surface ou souterraines, dans l'eau potable et dans les STEP a alors considérablement augmenté et cette problématique est devenue un sujet de recherche important, fortement relayé par la sphère médiatique et repris de façon plus large par le public (Bound et Voulvoulis, 2005).

## VI.3 Risques pour les travailleurs du déchet

La principale voie d'exposition pour les travailleurs est le contact cutanéomuqueux. D'après l'ANP<sup>34</sup> (2008), l'inhalation peut être considérée comme négligeable, sauf en milieu clos, en cas de manutention de produits volatils (cas des anesthésiques, par exemple).

Les préconisations de l'OMS<sup>35</sup> pour la manutention de déchets contenant des RM sont les mêmes pour les travailleurs du déchet que pour le personnel de santé (WHO, 1999a). Le type d'équipement de protection est à adapter en fonction du risque d'exposition mais il est recommandé de fournir l'ensemble des EPI suivants à toute personne manipulant des déchets de santé :

- casques, masques, lunettes de sécurité, en fonction de l'opération ;
- combinaisons, chaussures de sécurité et cuissardes, gants anti-coupures, quel que soit le type d'opération.

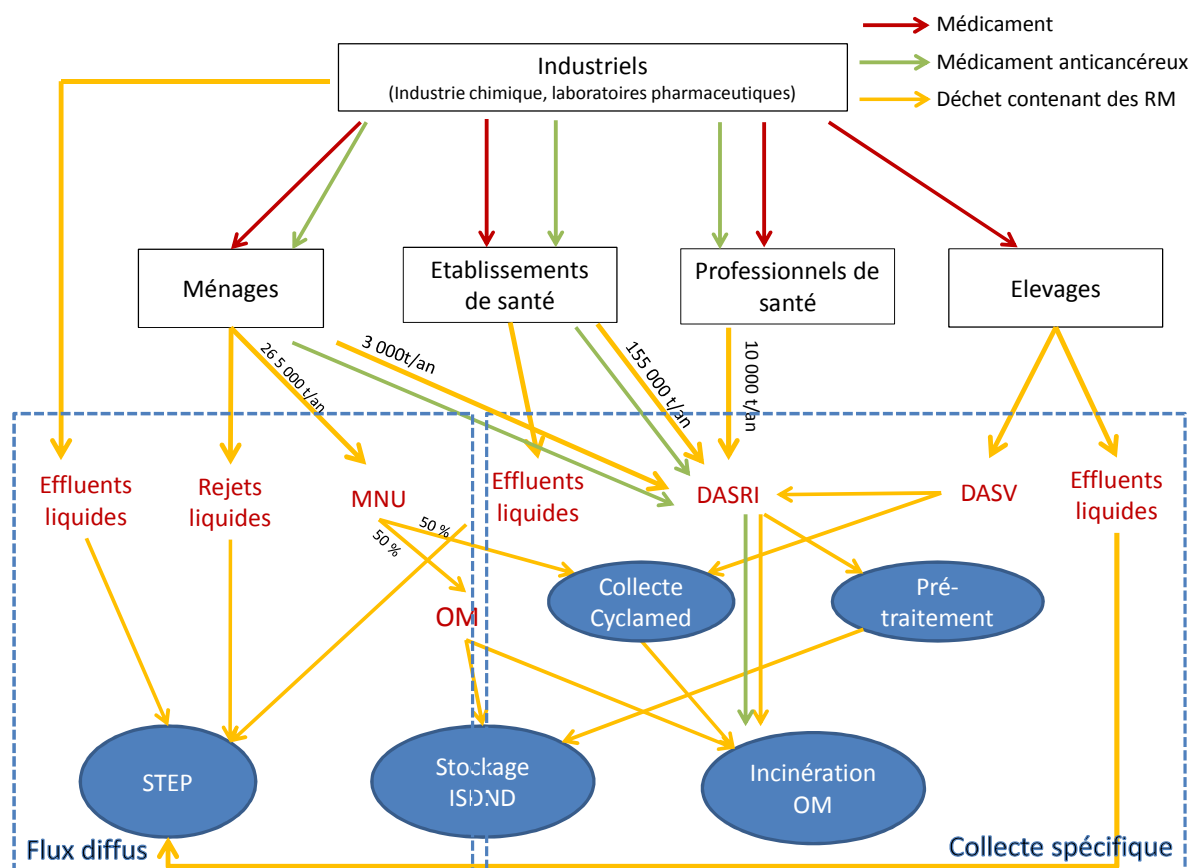
## VI.4 Sources de résidus médicamenteux

Les résidus médicamenteux peuvent se retrouver principalement dans les déchets provenant du cycle de fabrication/utilisation des médicaments et dans les effluents (Figure 19).

---

<sup>34</sup> Association Nationale de Pharmacie

<sup>35</sup> Organisation Mondiale de la Santé



**Figure 19 : Synoptique de production de RM : sources, filières de collecte et de traitement.**

Concernant la présence de RM dans les déchets solides :

- les ménages produisent des MNU, à hauteur de 24 000 à 29 000 t/an (CYCLAMED, 2011). Leur présence est très dispersée géographiquement ;
- les producteurs de DASRI sont répartis en deux grandes catégories : les producteurs de déchets diffus (patients en auto-traitement, professionnel de santé du secteur libéral, etc.) et les gros producteurs tels que les centres hospitaliers ; les quantités de DASRI produites en France sont estimées à 170 000 t/an, dont 155 000 tonnes pour le seul secteur hospitalier, 9 000 à 13 000 tonnes pour les professionnels de santé et de 2 500 à 3 500 tonnes pour les ménages (Source : ADEME).
- les élevages produisent des DASV dont une partie est considérée comme DASRI et une autre peut être traitée avec les MNU des ménages. Ces productions sont considérées comme très faibles (Chambre d'Agriculture du Roussillon, fév. 2011). Les types de médicaments utilisés dans les élevages sont par ailleurs réduits par rapport à l'utilisation humaine : les principales classes de médicaments utilisés sont les antibiotiques, les antiparasitaires, les hormones et certains médicaments promoteurs de croissance (ANP, 2008).

Quant aux effluents liquides, une première source de RM en quantité plus ou moins concentrée est constituée des effluents des industries de manufacture des médicaments (laboratoires pharmaceutiques, industrie chimique). Ces installations, soumises à la réglementation IPPC<sup>36</sup>, se doivent de contrôler leurs rejets. Cependant, il ne semble pas qu'il y ait de contrôles systématiques et spécifiques des rejets médicamenteux éventuels, car ces substances ne sont pas classées comme prioritaires (ANP, 2008).

On peut également retrouver des RM en quantités moindres dans les effluents urbains, hospitaliers et d'élevage, éliminés par voie urinaire mais aussi dermique (transpiration). Les flux de RM dans les

<sup>36</sup> Directive 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution.

effluents dépendent des quantités de médicaments consommés, mais également de leur temps de demi-vie dans l'organisme après injection, qui détermine leur excrétion sous forme de composé parent ou de métabolite.

En termes de substances actives, une distinction doit être faite entre les différents déchets :

- les déchets de l'industrie chimique et des laboratoires pharmaceutiques ainsi que les MNU contiennent des substances médicamenteuses « brutes », non assimilées par un organisme ;
- à l'inverse, les déchets issus de médicaments consommés contiennent des résidus de substance mère et/ou des métabolites.

Par ailleurs, le mode d'administration des substances influe également sur leur devenir dans les déchets. Ainsi, à titre d'exemple, l'utilisation de patchs transdermiques qui contiennent 750 µg de 17α-éthinyloestradiol contrairement aux pilules contraceptives qui en contiennent de 20 à 40 µg, permet de diffuser un taux constant d'hormone sur une période de sept jours, mais après une semaine, le patch est généralement jeté alors qu'il contient encore des quantités non négligeables de principe actif : des études ont montré que les concentrations de ce composé retrouvées dans l'environnement aquatique proviennent des patchs jetés par exemple dans les toilettes (Houeto, 2002).

### **Cas particulier des anticancéreux**

Les déchets générés par les traitements anti-cancéreux, de par leur dangerosité, sont encadrés par une circulaire interministérielle spécifique datant du 13 février 2006. Ils doivent être rejetés avec les DASRI. La source principale est d'origine hospitalière. On les retrouve également dans les effluents des STEP hospitalières et urbaines car leur demi-vie d'élimination corporelle est relativement longue.

## **VI.5 Modes de transfert**

Les déchets contenant des RM suivent deux principaux modes de transfert : un circuit de collecte spécifique et un circuit de rejets diffus.

### **VI.5.1 Circuits de collecte spécifiques**

La filière de collecte des MNU est gérée par CYCLAMED, association qui regroupe l'ensemble de la profession pharmaceutique (pharmaciens d'officine, grossistes répartiteurs, industriels). L'évolution réglementaire intervenue entre 2006 et 2008 a modifié l'activité de l'association CYCLAMED en limitant la collecte aux MNU et aux emballages associés sans les emballages vides. L'association récupère les MNU (périmés ou non) sous toutes les formes galéniques (mode de présentation et de conditionnement du produit).

En 2009, 158 entreprises du médicament cotisaient à CYCLAMED. L'ensemble des pharmaciens et des grossistes répartiteurs participent également au dispositif, mais uniquement à titre opérationnel (participation à la collecte et au regroupement). Les entreprises du médicament versent une cotisation à CYCLAMED, d'un montant de 0,13 centimes d'euros par boîte de médicaments vendue en officine. La contribution des entreprises du médicament s'élève à 3,7 millions d'euros en 2009 (ADEME, fév. 2011). Les entreprises du médicament versent également une cotisation à ADELPHE<sup>37</sup>, pour la prise en charge des emballages vides des médicaments dans son dispositif de tri sélectif.

Cette filière s'appuie sur le fonctionnement inverse de celui de la dispensation des médicaments en officine et se répartit en quatre phases (ADEME, 2009, Figure 20) :

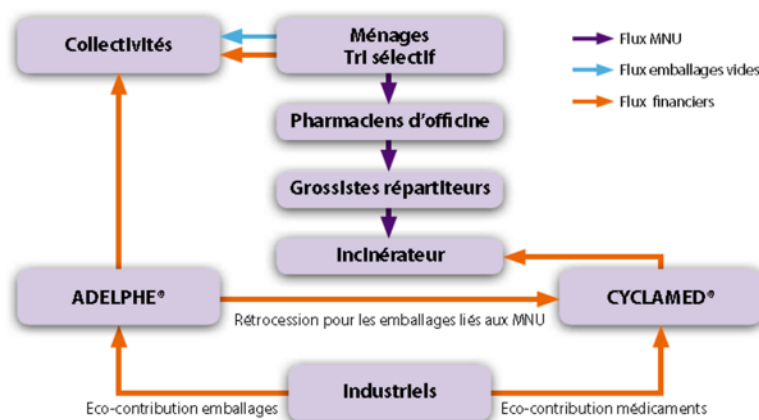
- À l'officine : les ménages sont invités à ramener leur MNU en officine, où ils sont collectés spécifiquement ;
- Chez le grossiste répartiteur : dans le cadre de leur tournée quotidienne, les grossistes répartiteurs récupèrent les cartons pleins et les déposent dans des bennes conteneurs fermées situées dans leur agence. Une fois pleins, le grossiste se charge de prévenir le prestataire de transport pour enlever les conteneurs en vue de l'élimination des MNU.

---

<sup>37</sup> <http://www.adelphe.fr/>



- Chez les prestataires de transport : ils se chargent du transport des conteneurs entre les établissements de répartition et les unités d'incinération.
- Lors de l'incinération : l'élimination des MNU se fait par incinération avec valorisation énergétique.



**Figure 20 : Principe de fonctionnement de la filière de collecte des MNU (ADEME, 2009).**

De même, les DASRI et DASV font l'objet de collectes spécifiques. Le conditionnement et l'entreposage des DASRI sont réglementés respectivement par l'arrêté du 24 novembre 2003, relatif aux emballages des déchets d'activités de soins à risques infectieux et assimilés et des pièces anatomiques d'origine humaine, et l'arrêté du 7 septembre 1999, relatif aux modalités d'entreposage des déchets d'activités de soins à risques infectieux et assimilés et des pièces anatomiques : à chaque type de déchet un emballage et des normes sont affectées et les locaux de stockage/délais d'entreposage sont fonction des quantités entreposées (si production < 5 kg/mois : 3 mois, si regroupement : 7 jours). Par ailleurs, la réglementation régissant le transport des matières dangereuses par la route s'applique pour des quantités de DASRI transportées supérieures à 15 kg.

Quant aux DASV, les médicaments non utilisés dans les exploitations agricoles doivent être stockés à part, dans des boîtes rigides et fermées. Leur reprise peut être négociée avec les pharmaciens ou vétérinaires et ces déchets rejoignent alors la collecte CYCLAMED.

### VI.5.2 Circuits de rejets diffus

Les émissions diffuses proviennent des consommateurs et du secteur hospitalier et assimilé sous forme de rejets liquides.

Certains MNU peuvent également échapper à la collecte CYCLAMED. Depuis 1995, l'Institut Louis Harris mène une enquête auprès du grand public sur les comportements en matière de tri sélectif des Médicaments Non Utilisés (MNU). Malgré un niveau de de tri élevé<sup>38</sup> et quasiment stable depuis dix ans, CYCLAMED (2011) estime que les MNU collectés ne représentent que la moitié des MNU produits. Les MNU non collectés spécifiquement se retrouvent alors soit dans les OM, soit dans les poubelles, soit dans les toilettes. Une enquête menée auprès des habitants de 400 foyers dans le sud-est de l'Angleterre a permis de montrer que seulement 52,8 % des personnes menaient leurs traitements à leur terme et n'avaient plus de MNU, 30,7 % les gardaient jusqu'à la date de péremption et 12,2 % les jetaient après la fin du traitement, l'élimination se faisant pour les deux tiers dans les ordures ménagères, 21,8 % par retour dans les pharmacies et 11,5 % dans les égouts ou les toilettes (Bound et Voulvoulis, 2005, Tableau 27).

<sup>38</sup> 75 % des français déclarent déposer leurs MNU en pharmacie, dont 52 % de manière systématique et 19 % souvent mais pas toujours.

**Tableau 27 : Modes d'élimination des MNU en fonction du type de médicament (d'après Bound et Voulvoulis, 2005).**

Médicament	Date d'élimination (en %)				Voie d'élimination (en %)			
	Vide	Expiré	Fin du traitement	Autre	Poubelle	Evier/toilettes	Pharmacie	Autres
Antidouleur	79,2	18,4	2,0	0,4	69,6	10,9	18,5	1,0
Antihistaminique	61,4	33,0	3,7	1,9	75,3	9,1	14,3	1,3
Antibiotique	17,6	10,5	69,9	2,1	71,4	3,6	14,3	10,7
Antiépileptique	66,7	22,2	11,1	0	100	0	0	0
β-bloquant	46,8	12,8	38,3	2,1	66,7	16,7	16,7	0
Hormone	68,1	4,3	26,6	1,1	75	0	25,0	0
Régulateur lipidique	41,4	6,9	51,7	0	66,7	0	0	33,3
Antidépresseur	53,7	14,6	29,3	2,4	66,7	0	33,3	0

## VI.6 Modes de traitement et valorisation

Actuellement, l'incinération des déchets contenant des RM reste le traitement le plus utilisé.

Le décret n° 2009-718 du 17 juin 2009 relatif à la collecte et à la destruction des médicaments à usage humain non utilisés, pris en application de l'article L.4211-2 du code de la santé publique définit les conditions d'élimination des MNU des particuliers. L'article R4211-27 précise l'obligation d'incinération des MNU. Parallèlement, l'incinération est citée comme filière de traitement obligatoire dans la circulaire Santé-Environnement n° 93-37 du 24 mars 1993, relative à l'élimination des médicaments non utilisés provenant des ménages et dans le guide technique « Elimination des déchets d'activités de soins à risques »<sup>39</sup>.

Concernant les emballages de MNU, les non souillés doivent être valorisés, mais ceux ne pouvant être dissociés de leur conditionnement primaire (sachet, blister, sirop, etc.) doivent également être traités par incinération, du fait de la présence potentielle de RM.

Par extension, les MNU issus des établissements de santé doivent également suivre une filière aboutissant à l'incinération. Beaucoup d'établissements de santé utilisent la filière DASRI pour l'élimination de leurs MNU. Cela est possible dans la mesure où celle-ci aboutit à une incinération. Si l'élimination des DASRI passe par une installation de désinfection, il est nécessaire de s'assurer que les déchets issus du pré-traitement des DASRI sont bien incinérés et non enfouis.

Les DASRI peuvent quant à eux être traités par incinération ou par stockage en ISDND, sous réserve d'un traitement de désinfection préalable. L'incinération peut se faire dans des incinérateurs hospitaliers.

Les publications traitant du devenir des RM dans les différentes filières de traitement citées (incinération, stockage en ISDND ou pré-traitement) ainsi qu'en STEP, où ils peuvent être présents de manière diffuse, sont présentées ci-après.

### VI.6.1 Incinération

Trois types d'incinération peuvent être envisagés :

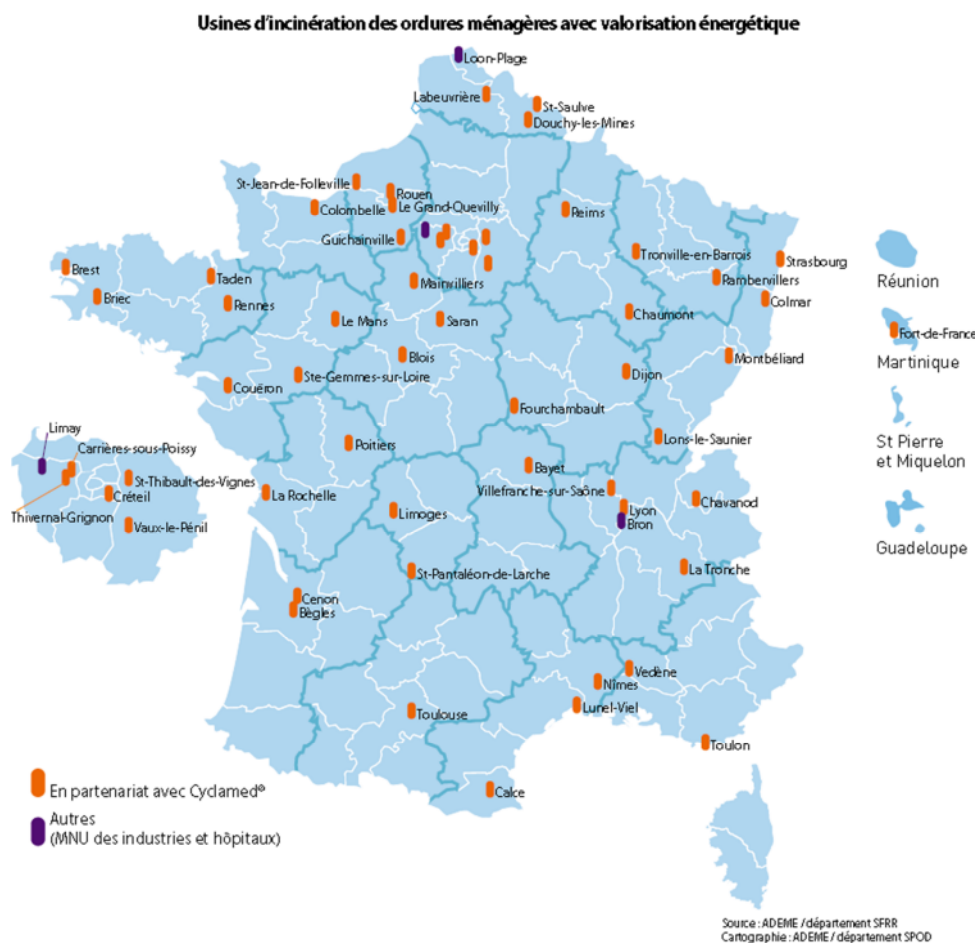
- **Incinération dans l'enceinte d'un établissement de santé (in situ)** : ces installations ont progressivement été arrêtées en France.
- **Incinération dans une Usine d'Incinération d'Ordures Ménagère.**
- **Incinération spécialisée** qui peut s'effectuer dans une usine d'incinération spécifique ou une unité d'incinération pour déchets dangereux.

L'ADEME (2009) précise que l'incinération des MNU récupérés dans le cadre du dispositif du CYCLAMED (hors cytotoxiques et cytostatiques) peut se faire à une température de 850 °C (température d'incinération des OM). Pour l'année 2009, l'incinération des MNU collectés a été réalisée dans 51 UIOM sur le territoire français (Figure 21).

Les polluants produits lors de l'incinération de MNU sont en effet considérés similaires à ceux produits lors de l'incinération d'OM : Sing et Prakash (2007) ont ainsi détecté dans les fumées d'incinération de

<sup>39</sup> <http://www.sante.gouv.fr/elimination-des-dechets-d-activites-de-soins-a-risques,6545.html>

déchets médicaux des métaux lourds, dioxines/furanes, HAP, HCl, HF, NO<sub>x</sub>, etc. L'ANP (2008) précise cependant qu'il n'existe aucune donnée estimative sur la totalité des émissions, seules des études partielles sur les émissions d'effluents gazeux ayant été réalisées pour les déchets médicaux (hors cytostatiques).



**Figure 21 : Localisation des UIOM recevant des MNU (ADEME, 2009).**

Dans le cas particulier des médicaments anti-cancéreux, des études plus poussées ont été réalisées. Bisson *et al.* (1996, 2007) ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments anticancéreux avec des déchets de soin à 850 °C pour un temps de séjour des gaz de 2,2 secondes (conditions habituelles dans les incinérateurs hospitaliers). Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1,19 %. L'augmentation du débit d'air à 6 L/mn ou 7,36 L/mn permet de détruire la quasi-totalité des principes actifs sans générer de composés de dégradation intermédiaires dans les effluents gazeux. Ces essais ont été validés dans une UIOM à Créteil en montrant que l'ajout de médicaments anticancéreux ne modifie pas de façon significative la composition chimique des émissions gazeuses et particulaires (Bisson *et al.*, 2007). Les tests réalisés au cours de cette étude ont aussi montré que l'incinération des anti-cancéreux ne modifiait pas les propriétés mutagènes et génotoxiques des mâchefers résiduels.

L'ANP (2008) conclut donc qu'il n'est pas nécessaire de respecter la recommandation de l'OMS (faite sans base scientifique mais sur la base du principe de précaution) d'incinérer les médicaments anticancéreux au-delà de 1 000 °C - 1 200 °C (WHO, 1999b). Néanmoins, l'ADEME (2004) précise que ces études ne concernent que les déchets souillés de médicaments anticancéreux ; elles ne permettent pas d'affirmer que les produits cytostatiques concentrés (médicaments avant reconstitution, médicaments périmés) seront effectivement éliminés. Leur élimination doit donc toujours impérativement s'effectuer dans une filière garantissant l'élimination à 1 200 °C. Ainsi, la Circulaire Interministérielle du 13 février 2006 stipule que, « sous réserve que les déchets concernés soient exclusivement des déchets souillés de médicaments anticancéreux (et non des restes de médicaments anticancéreux), ces déchets sont conditionnés et collectés en mélange avec les DASRI

avant d'être éliminés par la filière spécifique aux DASRI (...), à condition que celle-ci aboutisse à une incinération ». Ces déchets ne peuvent ainsi en aucun cas être dirigés vers une filière des DASRI par prétraitement par des appareils de désinfection. La Circulaire Interministérielle du 13 Février 2006 stipule en définitive que les médicaments anti-cancéreux concentrés et les filtres du système de ventilation des hottes à flux laminaire vertical et des isolateurs doivent impérativement être éliminés par une filière spécifique aux déchets dangereux garantissant l'incinération à 1200°C. L'OMS (1999) précise quant à elle que les anticancéreux et leurs déchets ne devraient jamais être mis en décharge sans traitement préalable par solidification ou neutralisation, et que ces produits ne doivent seulement être rejetés à l'égout qu'après un traitement de décomposition chimique.

Dans le cas des DASRI, leur admission en UIOM est conditionnée par l'arrêté préfectoral d'autorisation. La température des gaz lors de l'incinération doit être portée à 850 °C pendant 2 secondes et le taux d'imbrûlés ne doit pas dépasser 3 %. Par ailleurs, la quantité de DASRI traités doit rester inférieure ou égale à 10 % de la quantité de déchets traités annuellement dans une UIOM aménagée et les DASRI doivent être incinérés sous 48h au plus tard après arrivée sur le site de traitement.

### **VI.6.2 Pré-traitement avant stockage**

Le prétraitement par désinfection utilisé pour les DASRI est un procédé qui consiste à modifier l'apparence des DASRI (impact psycho-émotionnel) et à réduire leur contamination microbiologique (risque infectieux). 21 850 tonnes de DASRI ont ainsi été pré-traités en France en 2003 (contre près de 155 000 tonnes incinérées).

Les méthodes de pré-traitement employées pour modifier l'apparence des DASRI sont le broyage, précédé ou non d'un passage en déchiqueteuse, l'utilisation d'une cire minérale englobante ou encore le compactage (formation de galettes par compression et chauffage). La réduction de la contamination microbiologique passe par des techniques reposant généralement sur quatre grands procédés : thermique (sous pression ou non, avec ou sans vapeur d'eau), chimique (utilisation d'un produit biocide), par irradiation ou biologique.

La manipulation des déchets est ainsi sécurisée. Toutefois, les résidus médicamenteux ne sont pas éliminés directement par ce pré-traitement et peuvent se retrouver en ISDND.

Dans le cas des médicaments anti-cancéreux, l'OMS (WHO, 1999) préconise un traitement spécial : ils devraient être positionnés dans des fûts remplis à 50 % de leur capacité, après quoi un mélange homogène de chaux, de ciment et d'eau dans les proportions de 3/3/1 (en poids) devrait être versé de manière à remplir complètement le fût. Selon le cas, il pourra être nécessaire d'accroître la proportion d'eau pour obtenir une consistance suffisamment fluide. Les fûts doivent enfin être fermés de manière étanche par un cordon de soudure ou des points de soudure et entreposés pendant 7 à 28 jours pour assurer la prise. On obtient ainsi un bloc solide et inerte dans lequel les déchets sont relativement bien protégés et peuvent être stockés en ISDND.

### **VI.6.3 Stockage**

Le principal risque de contamination lors du stockage en ISDND de déchets contenant des RM est lié à la lixiviation de ses composés et à leur transport dans les lixiviats (qui sont ensuite traités sur site ou en STEP, cf. paragraphe suivant). Metzger (2004) précise en effet que la plupart des substances actives des médicaments et surtout leurs métabolites ont une grande solubilité dans l'eau et donc une grande mobilité dans les décharges. Plusieurs états aux USA, qui ne disposent pas de système de collecte spécifique, recommandent de placer les MNU dans des sacs plastiques avant leur stockage en ISDND (Glassmeyer, 2009). Dans le cas de la France, pour laquelle 26 % des MNU ne sont pas collectés via CYCLAMED, ce risque de lixiviation peut être réel.

La recherche de RM dans les lixiviats de décharges et dans les eaux souterraines a fait l'objet d'études récentes, qui ont mis en évidence la présence de plusieurs RM et de leurs PT (Holm *et al.*, 1995 ; Ahel et Jelacic, 2000 ; Schwarzbauer *et al.*, 2002 ; Slack *et al.*, 2005). Ainsi, de fortes concentrations (de l'ordre du ng.l<sup>-1</sup> au µg.l<sup>-1</sup>) ont été observées dans les lixiviats, mais aussi dans les eaux souterraines (Metzger, 2004). Cependant, Ahel et Jelacic (2000) ont aussi mis en évidence une atténuation des concentrations en RM en aval d'une installation de stockage, résultant

vraisemblablement d'une biodégradation anaérobie. La dilution peut également expliquer dans certains cas la non détection des molécules dans les eaux souterraines (Schwarzbauer *et al.*, 2002).

En effet, les RM dans les lixiviats peuvent être soumis à plusieurs procédés de biodégradation (Bound et Voulvoulis, 2005). Les substances actives sont des molécules complexes, avec des propriétés spécifiques, qui peuvent être modifiées en fonction des conditions environnementales. Ainsi, Kümmerer (2011) cite l'exemple de la ciprofloxacine pour lequel différents PT peuvent être formés en fonction du pH. Plusieurs RM peuvent aussi être transformés par des organismes comme des bactéries ou des champignons (Hais et Kümmerer, 2006).

#### VI.6.4 STEP

Les effluents des STEP sont considérés comme la source principale d'introduction de RM dans l'environnement (Buchberger, 2011). Tout comme pour l'ensemble des micropolluants émergents, les STEP n'ont pas été conçues initialement pour traiter ces substances. L'efficacité des différentes technologies de traitement des eaux usées est spécifique à chaque substance chimique (Castensson, 2008).

Des traces de substances médicamenteuses appartenant à une quarantaine de classes thérapeutiques ont été détectées dans les eaux superficielles à la sortie des stations d'épuration en France mais aussi ailleurs dans le monde. Les données sur les efficacités de traitement sont rares et dépendent fortement des types d'installations de traitement et des conditions locales (température, précipitations) (Bound et Voulvoulis, 2005). Il a été aussi mis en évidence que des stations d'épuration pouvaient transformer certaines substances et leur redonner une forme biologiquement active. De plus, toutes les substances présentes dans les boues d'épuration peuvent théoriquement être transmises à l'homme après épandage sur les sols *via* les plantes alimentaires et/ou les animaux d'élevage mais ce risque d'exposition est insuffisamment documenté (ANP, 2008).

Dans les STEP, la biodégradation conduit à des transformations très variables selon les molécules. Par exemple, l'ibuprofène est détruit à des taux de 60 à 96 % (Bendz *et al.*, 2005 ; Carballa *et al.*, 2004) alors que la carbamazépine l'est à des taux de biodégradation de moins de 10 à 30 % (Joss *et al.*, 2005). L'efficacité des traitements d'épuration est relativement faible pour le clofibrate car elle ne serait que de 6 à 50 % d'après les observations de Stumpf *et al.* (1999) faites au Brésil. Vieno *et al.* (2006) ont même observé des concentrations supérieures dans les effluents par rapport aux affluents pour la carbamazépine. Heberer (2002) a observé des valeurs maximales très élevées dans les affluents et effluents de diverses STEP à Berlin pour la caféine (640 et 3 µg/L), pour la carbamazépine (3,80 et 5,00 µg/L), l'acide clofibrique (0,95 et 0,73 µg/L) et le diclofénac (7,10 et 4,70 µg/L). Le calcul du rapport entre les concentrations moyennes des effluents et des affluents indique aussi des différences notoires dans l'efficacité des stations d'épuration : 0 % pour l'acide clofibrique, 8 % pour la carbamazépine, 17 % pour le diclofénac et 99,9 % pour la caféine (quand même présente à 180 ng/L dans les effluents) (ANP, 2008).

En particulier, les anticancéreux ne semblent pas bien éliminés par les STEP (ANP, 2008). Bound et Voulvoulis (2005) ont entrepris de synthétiser plusieurs études relatives à l'efficacité de différentes STEP pour l'élimination des RM (Tableau 28). Ces études ne concernent cependant pas les traitements tertiaires (ozonation, chloration) qui semblent pourtant plus efficaces pour l'élimination des micropolluants (cf. 0). Ces données relatives au devenir des substances médicamenteuses étant requises par le *draft European Union Guidelines on Risk Assessment* (EMEA 2005), des recherches complémentaires devraient être entreprises.

Par ailleurs, en dehors des problèmes d'efficacité des STEP vis-à-vis des résidus de médicaments, certains phénomènes néfastes peuvent aussi se produire dans les stations d'épuration, telles que des recombinaisons de molécules, modifiant leurs propriétés, des réductions de médicaments acides, l'absence d'absorption par les boues des substances les plus hydrophiles que l'on retrouve donc plus facilement à la sortie des stations (cas de la carbamazépine), ou encore la concentration des substances lipophiles par adsorption dans les boues qui peut poser un problème sanitaire si ces boues sont épandues à des fins agricoles (ANP, 2008).

**Tableau 28 : Taux d'élimination des RM en STEP, d'après Bound et Voulvoulis (2005).**

Substance médicamenteuse	Taux d'élimination en STEP (en %)	Type de traitement	Référence
Bezafibrate	99	Boue activée	Kreuzinger <i>et al.</i> , 2004
	33	Boue activée	Ternes, 1998
	50	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	27	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
Carbamazepine	10	Boue activée	Kreuzinger <i>et al.</i> , 2004
	7	Boue activée	Ternes, 1998
Diclofenac	75	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	69	Boue activée	Ternes, 1998
	9	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	0	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
17 $\alpha$ -Ethinyl estradiol	78	Boue activée	Ternes, 1998
	64	Filtre biologique	Ternes, 1998
Gemfibrozil	69	Boue activée	Ternes, 1998
	46	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	16	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	5	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
Ibuprofen	99	Boue activée	Kreuzinger <i>et al.</i> , 2004
	90	Boue activée	Ternes, 1998
	87	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
	80-100	Boue activée	Kanda <i>et al.</i> , 2003
	75	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	60-70	Boue activée	Carballa <i>et al.</i> , 2004
	65	Filtre biologique	Rodriguez <i>et al.</i> , 2003
	22	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
14-44	Filtre biologique	Kanda <i>et al.</i> , 2003	
Indomethacin	40	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
Ketoprofen	69	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	48	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	18	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
Metoprolol	83	Boue activée	Ternes, 1998
Naproxen	78	Boue activée	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	70	Moyenne de 7 STEP	Lee <i>et al.</i> , 2003
	66	Boue activée	Ternes, 1998
	40-55	Boue activée	Carballa <i>et al.</i> , 2004
	45	Filtre biologique	Rodriguez <i>et al.</i> , 2003
	15	Filtre biologique	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
Propranolol	96	Boue activée	Ternes, 1998
Sulfamethoxalole	67	Boue activée	Carballa <i>et al.</i> , 2004

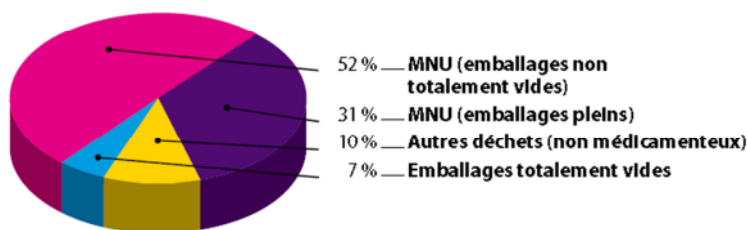
### VI.7 Quantification des flux de résidus médicamenteux

Pour quantifier les flux de RM dans les déchets, des données existent au niveau de la production de médicaments, des déchets gérés par CYCLAMED et des DASRI. Les tonnages incluent toutefois l'ensemble des déchets, emballages compris, et la quantification des substances actives est difficile à extrapoler, puisqu'elle nécessite des données relatives aux taux d'utilisation, mais aussi aux taux d'élimination par l'organisme, aux différents métabolites formés, etc., qui sont spécifiques à chaque substance (Zhang et Geißen, 2010).

Environ trois milliards de boîtes de médicaments ont été mises sur le marché en France en 2009, ce qui représente environ 170 000 tonnes, dont 71 000 tonnes d'emballages. Depuis 1993, le marché des médicaments reste stable en nombre de boîtes mises sur le marché (ADEME, 2009). Pour cette même année 2009, 13 275 tonnes de MNU ont été collectées par les pharmacies françaises, soit une progression de près de 8 % par rapport à 2008. Cette donnée comprend le poids des cartons de collecte utilisés pour transporter les MNU, qui s'élève pour l'année 2009 à 836 tonnes (ADEME, 2009).



**Composition du contenu des cartons de collecte des MNU à détruire**  
(Étude réalisée par le CEMAGREF<sup>(2)</sup>)



**Figure 22 : Composition du contenu des cartons de collecte de MNU (ADEME, 2009).**

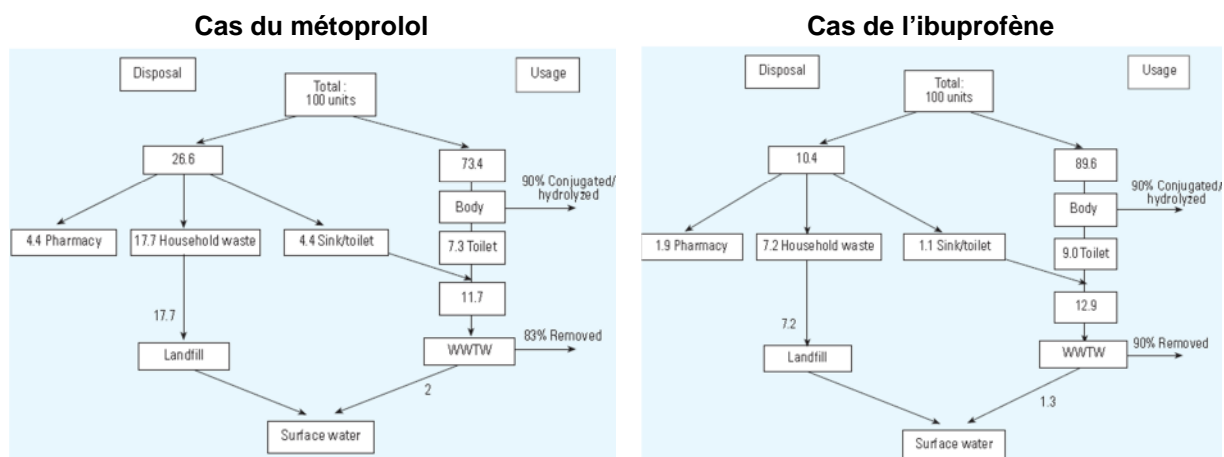
Le gisement total de DASRI s'élève à 168 000 tonnes/an, parmi lesquels 142 800 tonnes ont été incinérées et 21 850 tonnes pré-traitées en 2003 (Rudologia, avril 2011). Ces tonnages incluent également les contenants.

Afin d'évaluer les quantités de RM susceptibles de se retrouver dans l'environnement, Bound et Voulvoulis (2005) ont retracé leur devenir depuis leur consommation jusqu'à leur traitement, à partir de deux exemples : le métoprolol ( $\beta$ -bloquant) et l'ibuprofène. Le raisonnement est synthétisé dans le Tableau 29, de manière à mettre en évidence l'ensemble des informations nécessaires et les hypothèses prises pour quantifier les flux (Figure 23 et Tableau 28). Cette estimation montre que, bien que les taux d'élimination dans l'organisme et en STEP soient similaires, les ratios de substances actives entrant en ISDND comparés à ceux entrant dans les eaux de surface sont de 5 pour 1 pour le métoprolol, contre 9 pour 1 pour l'ibuprofène. Le comportement des consommateurs est donc une donnée importante, au même titre que les propriétés pharmacologiques pour estimer les différentes voies de contamination de l'environnement. Par ailleurs, cette étude a mis en évidence le nombre important d'informations à considérer et d'hypothèses à émettre pour la quantification des flux, qui sont spécifiques à chaque substance active et aux comportements d'une population donnée (estimation réalisées pour les U.S.A. non extrapolables à la France car les modes de collecte et de traitement sont particuliers).

**Tableau 29 : Exemples d'estimation des flux de RM, d'après Bound et Voulvoulis (2005).**

Substance	Donnée prise en compte	Source
Métoprolol ( $\beta$ -bloquant)	Seulement 46,8 % des patients ont déclaré avoir fini leur prescription.	Enquête auprès de patients
	90 % est métabolisée par l'organisme.	Huscsek <i>et al.</i> (2004)
	La moitié a été réellement consommée.	Hypothèse
	Parmi les 26,6 % non consommés, 4,4 % sont retournés en pharmacie, 17,7 % jetés avec les OM et 4,4 % dans les toilettes.	Enquête auprès de patients
	Mode de traitement des OM : stockage en ISDND.	
	83 % sont éliminés en STEP.	Ternes (1998)
	Pas de données sur la part éliminée en ISDND.	
Ibuprofène	20,8 % des patients ont déclaré avoir de l'ibuprofène non utilisé.	Enquête auprès de patients
	La moitié a été réellement consommée.	Hypothèse
	90 % est métabolisée par l'organisme.	Huscsek <i>et al.</i> (2004)
	Parmi les 26,6 % non consommés, 4,4 % sont retournés en pharmacie, 17,7 % jetés avec les OM et 4,4 % dans les toilettes.	Enquête auprès de patients
	Mode de traitement des OM : stockage en ISDND.	
	90 % sont éliminés en STEP.	Ternes (1998)
	Pas de données sur la part éliminée en ISDND.	





**Figure 23 : Estimation des synoptique de devenir du métoprolol et de l'ibuprofène (en %), d'après Bound et Voulvoulis (2005).**

Des données sont également disponibles sur les concentrations en RM présentes dans les effluents, ces déchets ayant fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, Kümmerer (2011) rapporte que des concentrations totales de l'ordre de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  et de  $1$  à  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  ont été mesurées respectivement dans les effluents hospitaliers et domestiques. Cependant, la contribution des hôpitaux au flux total de substances est bien moindre, puisque les volumes d'effluents produits sont sensiblement inférieurs à ceux produits par les ménages. Les ménages constituent donc la source principale de RM dans les effluents. En définitive, la contribution des ISDND est considérée comme mineure par l'auteur.

## VI.8 Principaux enseignements sur les résidus médicamenteux dans les déchets

Tout comme pour les pesticides, les déchets contenant des RM possèdent une filière de collecte et de traitement spécifique. Actuellement, l'incinération des déchets contenant des RM reste le traitement le plus utilisé. Les polluants produits lors de l'incinération sont en effet considérés similaires à ceux produits lors de l'incinération d'OM. Il n'existe néanmoins aucune donnée estimative sur la totalité des émissions, seules des études partielles sur les émissions d'effluents gazeux ayant été réalisées pour les déchets médicaux (hors cytostatiques).

Pour les anticancéreux en effet, une étude a montré que l'ajout de déchets de médicaments anticancéreux en incinération ne modifiait ni la composition chimique des émissions gazeuses et particulaires ni les propriétés mutagènes et génotoxiques des mâchefers résiduels. Ces études ne concernent cependant que les déchets souillés de médicaments anticancéreux ; elles ne permettent pas d'affirmer que les produits cytostatiques concentrés (médicaments avant reconstitution, médicaments périmés) seront effectivement éliminés et, en l'absence d'études complémentaires, la recommandation de l'OMS d'incinérer les médicaments anticancéreux au-delà de  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  à  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$  permet de respecter le principe de précaution.

Il est estimé qu'à ce jour seulement la moitié des MNU sont collectés en France ; les MNU non collectés spécifiquement sont éliminés principalement dans les toilettes ou dans la poubelle domestique et sont donc traités soit dans les STEP avec les effluents urbains, soit en incinération ou en ISDND en mélange avec les OM. Par ailleurs, une autre source de RM en quantités plus ou moins concentrées est constituée des effluents des industries de manufacture des médicaments (laboratoires pharmaceutiques, industrie chimique). Le contrôle des rejets imposés par la réglementation IPCC ne comprend en effet pas la recherche systématique et spécifique de résidus médicamenteux éventuels, car ces substances ne sont pas classées comme prioritaires. Des RM en quantités moindres sont aussi présents dans les effluents urbains, hospitaliers et d'élevage, éliminés par voie urinaire ou dermique. Les effluents des STEP sont ainsi considérés comme la source

principale d'introduction de RM dans l'environnement, que ce soit sous forme de substance active brute ou de PT.

Des données sur les efficacités de traitement en STEP existent mais, comme pour l'ensemble des micropolluants émergents, ces données sont rares et dépendent fortement des substances considérées, des types d'installations, des conditions locales ainsi que des procédures expérimentales (quelles substances et PT recherchés). La quantification des RM présents dans les déchets et en sortie des STEP nécessite la connaissance de plusieurs données de base, propres à chaque substance : mode d'utilisation et forme galénique du médicament, taux de collecte spécifique, type de STEP, taux d'élimination, etc.

Le principal risque de contamination lors du stockage en ISDND de déchets contenant des RM est lié à la lixiviation de ces composés et à leur accumulation dans les lixiviats (qui sont ensuite traités sur site ou en STEP). La recherche de RM dans les lixiviats de décharges et dans les eaux souterraines a fait l'objet d'études récentes, qui ont mis en évidence la présence de plusieurs RM et de leurs PT. Cependant, une atténuation des concentrations en RM en aval de la décharge a également été observée.

## VIII. Conclusions sur la synthèse

---

La première partie de cette a eu pour but de compiler les informations existantes sur le devenir de certaines substances émergentes dans les filières de traitement de déchets actuelles. Pour cela, une définition de substance émergente a été proposée, basée sur les études réalisées dans le cadre de plusieurs programmes de recherche, notamment celui du réseau Norman : *une substance émergente est une substance qui a été détectée dans l'environnement, qui n'est pas encore incluse dans les programmes de suivi et dont le comportement, le devenir et les effets (eco)toxicologiques ne sont pas bien compris.*

Dans cette première phase de l'étude, seules les substances émergentes pour lesquelles il existait des informations conséquentes quant à leur présence/devenir dans les déchets ont été traitées. Ces substances ont par ailleurs dues être regroupées par grandes familles : nanomatériaux manufacturés, OGM, micropolluants émergents (qui incluent notamment les pesticides, les résidus pharmaceutiques, les additifs pour plastique, les surfactants, les retardateurs de flammes et certains produits de soins corporels et antiseptiques). Certaines substances plus documentées - principalement du fait de leur dangerosité avérée - ont cependant été plus détaillées pour certains points (cas de l'incinération des médicaments cytotoxiques par exemple). Les substances pour lesquelles il existe en France des filières spécifiques de collecte et de traitement des déchets (résidus de pesticides et résidus médicamenteux) ont par ailleurs été traitées séparément.

De manière générale, peu d'études scientifiques ont été réalisées pour évaluer la présence de ces substances dans les déchets et hormis pour les déchets de pesticides et de médicaments, les déchets pollués par ces substances émergentes suivent les filières de traitement classiques. Pour les nanoparticules, compte tenu du manque d'informations, le principe de précaution est recommandé dans la gestion des nanodéchets, mais en France ces déchets ne sont à ce jour pas réglementés de manière spécifique et ils se retrouvent souvent en mélange dans les filières de collecte et de traitement traditionnelles. C'est le cas également pour les micropolluants émergents qui constituent une famille de composés complexe pouvant donner lieu à plusieurs types de réactions de dégradation et à la formation de produits de transformation aux propriétés nouvelles. A l'inverse, pour les OGM, les quantités de déchets restent limitées compte tenu qu'ils ne sont à ce jour utilisés qu'en laboratoire ou plus rarement en essais en plein champ.

Les filières de traitement susceptibles de recevoir les déchets ainsi pollués incluent :

- le **recyclage** qui pose le problème de la remise en circulation de produits contenant des substances polluantes, de leur éventuelle accumulation au cours des différents cycles et de la contamination d'autres produits recyclés au sein de la chaîne de traitement ;
- la **valorisation organique** pour laquelle la question de la qualité des composts obtenus est soulevée, principalement s'il s'agit de boues de STEP contaminées mais aussi de polluants présents dans la fraction organique des ordures ménagères ;
- l'**incinération**, qui est recommandée pour la gestion de filières dédiées telles que celles des produits phytopharmaceutiques ou des médicaments non utilisés mais pour laquelle des études complémentaires semblent nécessaires ; en particulier, les nanoparticules soulèvent des questions quant à l'efficacité d'épuration des fumées par rapport à ces substances de taille nouvelle ;
- le **stockage**, dont la complexité des mécanismes de dégradation, qui dépendent de nombreux paramètres susceptibles d'évoluer au cours du temps (température, pH, type de déchets, etc.) rend difficile la prévision du comportement de certaines substances ;
- le **traitement en STEP** pour les effluents liquides, qui semble constituer un maillon indispensable des chaînes de traitement des déchets pour ces substances émergentes (traitement des lixiviats d'ISDND, des effluents industriels et urbains plus ou moins chargés par les rejets diffus de micropolluants, etc.).

D'autres substances émergentes *a priori* susceptibles de se retrouver dans les déchets (fibres, polymères biodégradables, matériaux éco conçus, etc.) n'ont pas pu être traitées de manière aussi détaillée, faute d'information suffisante disponible.

# IX. Bibliographie

---

## INTRODUCTION

**Grunwald A. (2008)** *Nanoparticles: Risk Management and the Precautionary Principle*, F. Jotterand (ed.) Emerging Conceptual, Ethical and Policy Issues in Bionanotechnology, Springer Science Business Media.

**Kirilenko A., Stepchenkova S., Romsdahl R., Mattis K. (2010)** *Computer-assisted analysis of public discourse: a case study of the precautionary principle in the US and UK press*, Qual. Quant., Springer Science Business Media.

**Kümmerer K. (2011)** *Emerging Contaminants (Chapter 3.04)*, Treatise on Water Science, Vol. 3, pp. 69-87.

**Réseau NORMAN**, <http://www.norman-network.net>, consulté mai 2011.

## NANOMATERIAUX

**AFFSA – Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (2008)** *Les nanoparticules manufacturées dans l'eau*, Février 2008.

**AFSSET (2010)** *Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement*, rapport d'expertise collective, Groupe de Travail « Nanomatériaux - exposition du consommateur et de l'environnement », Saisine n°2008/005, 223p.

**An J., Zhang M., Wang S., Tang J. (2007)** *Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*. LWT – Food Science and Technology, Vol. 41, N° 6, pp.1100–1107.

**Benn T.M., Westerhoff P. (2008)** *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*, Environmental Science and Technology, Vol. 42, N°11, pp. 4133–4139.

**Blaser S., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K. (2008)** *Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles*, Science of the Total Environment, Vol. 390, pp. 396-409.

**Bloch D. (2006)** *Exposition aux nanoparticules*, CEA de Grenoble, Journée ADHYS, 18 Octobre 2006.

**Boldrin A., Hansen S.F., Baun A., Hartmann N.I.B., Astrup T. (2011)** *Nanowaste: business-as-usual or a new challenge for the waste industry?* Sardinia 2011, Cagliari, Italy.

**Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. (2010)** *Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts*, Waste Management, Vol. 30, pp. 504 – 520.

**Breggin L.K., Pendergrass J. (2007)** *Where Does The Nano Go? End-of-Life Regulation Of Nanotechnologies*, Woodrow Wilson International Center for scholars, Project on Emerging Nanotechnologies, 61p.

**Burkhardt M., Zuleeg S., Boller M., Kägi R., Sinnet B., Eugster J., Siegrist H. (2010)** *Emissions of nanosilver and its behavior in wastewater treatment plants*, Engineered nanoparticles in the environment - Analysis, Occurrence and Impacts, NORMAN WORKSHOP 19-20 October 2010, Germany.

**Burtscher H., Zürcher M., Kasper A., Brunner M. (2002)** *Efficiency of flue gas cleaning in waste incineration for submicron particles*, In: Mayer, A. (Ed.), Proc. Int. ETH Conf. on Nanoparticle Measurement. BUWAL.

**Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P. (2009)** *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*, Waste Management, Vol. 29, pp 2587–2595.

**Cataldo F. (2002)** *A study on the thermal stability to 1000 ° C of various carbon allotropes and carbonaceous matter both under nitrogen and in air*, Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct, Vol. 10, N°4, pp. 293–311.

**Choi O., Deng K.K., Kim N.-J., Ross Jr. L., Surampalli R.Y., Hua Z. (2008)** *The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth*, Water Resource, Vol. 42, N°12, pp. 3066–3074.

**CNDP – Commission Nationale du Débat Public (2010)** *Compte Rendu du débat public sur les Nanotechnologies*, Compte rendu établi par le Président de la Commission particulière du débat public, 15 octobre 2009 – 24 février 2010, Avril 2010.

**Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A., Van Noort P.C.M. (2005)** *Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation*, Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 6881- 6895.

**Dawson N.G. (2008)** *Sweating the small stuff: environmental risk and nanotechnology*, Bioscience Vol. 58, N°8, p. 690.

**EPA (2007)** Nanotechnology White Paper.

**Filley T.R., Ahn M., Held B.W., Blanchette R.A. (2005)** *Investigations of fungal mediated (C60–C70) fullerene decomposition*, Preprints of Extended Abstracts Presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society. Division of Environmental Chemistry Vol. 45, N°1, pp. 446–450.

**Font R., Galvez A., Molto J., Fullana A., Aracil I. (2010)** *Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles*, Chemosphere, Vol. 78, pp. 152-159.

**Fortner J. D., Lyon D. Y., Sayes C. M., Boyd A. M., Faulkner J., Tao Y. J., Guo W., Ausman K. D., Colvin V., Hughes J. B. (2005)** *C60 in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response*, Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 4307-4316.

**Giasuddin A.B.M., Kanel S.R., Choi H. (2007)** *Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal*, Environmental Science and Technology, Vol. 41, pp. 2022-2027.

**Gottschalk F., Sonderer T., Ort C., Scholz R., Nowack B. (2010a)** *Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (ENM) for different regions and at different resolutions*, Engineered nanoparticles in the environment - Analysis, Occurrence and Impacts, NORMAN WORKSHOP 19-20 October 2010, Germany.

**Gottschalk F., Scholz R. W., Nowack B. (2010b)** *Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO<sub>2</sub> particles*, Environmental Modeling and Software Vol. 25, N°3, pp. 320-332.

**Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. (2009)** *Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions*, Environmental Science and Technology, Vol. 43, pp. 9216–9222.

**Halonen I., Tuppurainen K., Ruuskanen J. (1997)** *Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron*, Chemosphere Vol. 34, pp. 2649–2662.

**Handy R.D., von der Kammer F., Lead J.R., Hassellöv M., Owen R., Crane M. (2008)** *The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles*, Ecotoxicology, Vol. 17, pp. 287–314.

**Huang S.H., Huang Y.-H., Chen C.-W., Chang C.-P. (2007)** *Nanoparticle penetration through protective clothing materials*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology, Taipei.

**Hyung H., Fortner J.D., Hughes J.B., Kim J.H. (2007)** *Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase*, Environmental Science and Technology, Vol. 41, pp. 179-184.

**INERIS, [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)**, consulté mai 2011

**ISO/TC229, ISO/TR 2885 (2008)** Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies, Geneva 2008

[http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_tc\\_browse.htm?commid=381983&publis hed=on&includesc=true](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=381983&publis hed=on&includesc=true)

**Ivanov V., Tay J.-H., Tay S.T.-L., Jiang H.-L. (2004)** *Removal of micro-particles by microbial granules used for aerobic wastewater treatment*. Water Science and Technology, Vol. 50, N° 12, pp. 147–154.

**Kirchner C., Liedl T., Kudera S., Pellegrino T., Munoz Javier A., Gaub H.E., Stolze S., Fertig N., Parak W.J. (2005)** *Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles*, *Nano Letter*, Vol. 5, N°2, pp. 331-338.

**Lead J.R., Wilkinson K.J. (2006)** *Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends*, *Environmental Chemistry*, Vol. 3, pp. 159 - 171.

**Limbach L.K., Bereiter R., Müller E., Krebs R., Gälli R., Stark W.J. (2008)** *Removal of oxide nanoparticles in model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency*, *Environmental Science and Technology*, Vol. 42, pp. 5828-5833.

**Macarie H., Monroy O. (1996)** *Le traitement des effluents de certaines industries chimiques et pétrochimiques, un marché potentiel pour la digestion anaérobie*, Journées Industrielles sur la Digestion Anaérobie, Narbonne, 18-19 juin 1996.

**Mackay C.E., Johns M., Salatas J.H., Bessinger B., Perri M. (2006)** *Stochastic probability modeling to predict the environmental stability of nanoparticles in aqueous suspension*, *Integrated Environmental Assessment and Management*, Vol. 2, pp. 293-298.

**Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (MEDD) (2006)** *Nanotechnologies, nanoparticules – Quels dangers, quels risques ? Comité de prévention et de la précaution*, Paris, mai 2006.

**Moore M. (2006)** *Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of aquatic environment ?* *Environment International*, Vol. 32, pp. 967-976.

**Mueller N.C., Nowack B. (2008)** *Exposure modeling of engineered nanoparticles in the Environment*, *Environmental Science and Technology*, Vol. 42, N°12, pp. 4447-4453.

**Musee N. (2011)** *Nanotechnology risk assessment from a waste management perspective: Are the current tools adequate?* *Human & Experimental Toxicology*, Vol. 30, pp. 820-835.

**Nanosafe (2008a)** *Safe production and use of nanomaterial – First results for safe procedures for handling nanoparticles*, 8p, [www.nanosafe.org](http://www.nanosafe.org)

**Nanosafe (2008b)** *Are conventional protective devices such as fibrous filter media, cartridges for respirator, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols?* , Dissemination report DR-325/326 200801-1

**National Institute for Occupational Safety and Health (2008)** <http://www.cdc.gov/niosh/>.

**Nowack B., Bucheli T.D. (2007)** *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment*, *Environmental Pollution*, Vol. 150, pp 5-22.

**OFEV (2010)** Groupe de travail "Élimination des nanodéchets", Document de travail : *Élimination sûre et respectueuse de l'environnement des déchets provenant de la fabrication ainsi que de la transformation industrielle ou artisanale des nanomatériaux synthétiques*, Version pour un test pratique, Septembre 2010.

**ORDIMIP (2009a)** *Les nanoparticules dans les déchets : un chantier à ouvrir « Le savoir : un préalable à la gestion »*, Octobre 2009, 27p.

**ORDIMIP (2009b)** *COMPTE RENDU - Déchets des nanotechnologies*, 21 Janvier 2009.

**RCEP (2008)** Royal Commission on Environmental Pollution. 27th Report.

**Reinhart D., Berge N., Swadeshmukul S. (2010)** *Editorial - Emerging contaminants: Nanomaterial fate in landfills*, *Waste Management*, Vol. 30, pp. 2020-2021.

**Ross B.L., Aitken R.J. (2011)** *ObservatoryNANO, Environmental Health and Safety Impacts, Technology sector evaluation: textiles*, V 2.0, European Commission, <http://www.observatorynano.eu>.

**Ross B.L., Aitken R.J. (2010a)** *ObservatoryNANO, Environmental Health and Safety Impacts, Technology sector evaluation: construction*, V 1.0, European Commission, <http://www.observatorynano.eu>.

**Ross B.L., Aitken R.J. (2010b)** *ObservatoryNANO, Environmental Health and Safety Impacts, Technology sector evaluation: chemistry and material*, V 1.0, European Commission, <http://www.observatorynano.eu>.

**RSRAE (Royal Society and Royal Academy of Engineering) (2004)** *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 127p,



<http://www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf>

**Ryan S.P., Altwicker E.R. (2004)** *Understanding the Role of Iron Chlorides in the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans*, Environmental Science and Technology, Vol. 38, pp. 1708-1717.

**Schüle E., Mack D., Schüler S., Wieland M. (2008)** *Polar Pesticide-Metabolites in Drinking and Mineral Water*, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, Schaflandstr. 3/2, 70736 Fellbach, Germany

**Sciences&Vie (2010)** *Nanotechnologies : La révolution invisible*, Hors-Série numéro 253, Décembre 2010.

**Sellers K., Bergeson L.L. (2008)** *Nanomaterials down the drain: perception and reality*, Nanotechnology 2008: Life Sciences, Medicine & Bio Materials - Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Vol. 2, N° 2, pp. 146-149.

**Shan G., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Zhang T. (2009)** *Application of nanomaterials in environmental science and engineering*, Practice Period. Haz.Toxic Radio. Waste Management, Vol. 13, N° 2, pp. 110–119.

**Silver S. (2003)** *Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds*, FEMS Microbiology Review, Vol. 27, pp. 341–353.

**Wang H.C., Kasper G. (1991)** Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles, Journal of Aerosol Science, Vol. 22, N°1, pp. 31-41.

**Wang J., Huang C.P., Pirestani D. (2003)** Interaction of silver with wastewater constituents, Water Research, Vol. 37, pp. 4444-4452.

**Wang L.K., Hung Y.-T., Shammass N.K. (2005)** *Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press, New York. 723p.

**Wiesner M. R. (2006)** *Responsible development of nanotechnologies for water and wastewater treatment*. Water Science Technology, Vol. 53, pp. 45–51.

**Yoo H., Kwak S.Y. (2011)** *TiO<sub>2</sub>-encapsulating PVC capable of catalytic self-suppression of dioxin emission in waste incineration as an eco-friendly alternative to conventional PVC*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 104, pp.193–200.

<http://www.hcss.nl/en/publication/1393/Presentation-Future-Issue-Nanotechnology.html>

## OGM

**Bartlett, Stirling (2003)** *A Short History of the Polymerase Chain Reaction*, In: Methods Mol Biol., Vol. 226, pp.3-6.

**Bonny S. (2003)** *Why are most Europeans opposed to GMOs? Factors explaining rejection in France and Europe*, Electronic Journal of Biotechnology, Vol.6 No.1, Issue of April 15, 2003.

**Cornillon B. (2006)** *L'élimination des déchets biologiques de laboratoire*, INSERM, XXIII<sup>èmes</sup> Journées Nationales de l'ADHYS – 23 et 24 mars 2006

**Directive 2001/18/CE** du Parlement Européen et du Conseil du 12 mars 2001 relative à la dissémination volontaire d'organismes génétiquement modifiés dans l'environnement. La loi n° 2008-595 du 25 juin 2008 relative aux organismes génétiquement modifiés, est la transcription en droit national de la directive européenne 2001/18.

**Directive 2009/41/CE** du Parlement Européen et du Conseil du 6 mai 2009 relative à l'utilisation confinée de micro-organismes génétiquement modifiés

**Dobhoff-Dier O., Bachmayer H., Bennett A., Brunius G., Cantley M., Collins C., Collard J-M., Crooy P., Elmqvist A., Frontali-Botti C., Gassen H.G., Havenaar R., Haymerle H., Lamy D., Lex M., Mahler J.L., Martinez L., Mosgaard C., Olsen L., Pazlarova J., Rudan F., Sarvas M., Stepankova H., Tzotzos G., Wagner K., Werner R. (2000)** *Safe biotechnology 10: DNA content of biotechnological process waste*, The Safety in Biotechnology Working Party of the European Federation of Biotechnology, Tibtech April 2000 (Vol. 18).

**Esser K.H., Marx W., Lisowsky T.,** *New insights into DNA decontamination*, Biocompare, Consulté En Mai 2011



[Http://www.biocompare.com/articles/applicationnote/1511/new-insights-into-dna-decontamination.html](http://www.biocompare.com/articles/applicationnote/1511/new-insights-into-dna-decontamination.html)

**Fontaine C. (2011)** *Les cultures OGM diminuent en Europe, mais pas dans le monde*, Journal de l'Environnement, édition du 23 février 2011

**Gefrides L., Powell M., Donley M., Kahn R. (2010)** *UV irradiation and autoclave treatment for elimination of contaminating DNA from laboratory consumables*, Vol. 4, N°2, pp. 89-94.

**GmbH (2009)** *Product information: Autoclave-ExitusPlus, A7600*, Applichem.

**Guan J., Spencer J.L., Ma B.L. (2005)** *The fate of the recombinant DNA in corn during composting*, Journal Environ Sci Health B, Vol. 40, N° 3, pp. 463-73.

**Marmiroli N., Maestri E., Gulli M., Malcevschi A., Peano C., Bordoni R., De Bellis G. (2008)** *Methods for detection of GMOs in food and feed*, Anal Bioanal Chem, Vol. 392, pp. 369–384.

**Murray D., Meidinger R., Golovan S., Phillips J., O'Halloran I., Fan M., Hacker R., Forsberg C. (2007)** *Transgene and mitochondrial DNA are indicators of efficient composting of transgenic pig carcasses*, Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 1795–1804.

**Poté J., Ceccherini M.T., Rosselli W., Wildi W., Simonet P., Vogel T. (2010)** *Leaching and transformability of transgenic DNA in unsaturated soil columns*, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 73, pp. 67–72.

**Site Interministériel, Qu'est-ce qu'un OGM**, consulté en Mai 2011

[http://www.ogm.gouv.fr/article.php3?id\\_article=15](http://www.ogm.gouv.fr/article.php3?id_article=15).

**University of Liverpool**, Disposal of waste from GM activities, Consulté en Mai 2011

[http://www.liv.ac.uk/safety/work\\_area\\_hazards/Biosafety/Genetic\\_Modification/Disposal\\_of\\_GM\\_waste.htm](http://www.liv.ac.uk/safety/work_area_hazards/Biosafety/Genetic_Modification/Disposal_of_GM_waste.htm).

**University of Otago (2007)** *Biohazard Safety Manual*, Authorised by the IBSC.

**Zel J., Cankar K., Ravnikar M., Camloh M., Gruden K. (2006)** *Accreditation of GMO detection laboratories: Improving the reliability of GMO detection*, Accred. Qual. Assur., Vol. 10, pp. 531–536.

## MICROPOLLUANTS EMERGENTS

**ADEME (2009)** *La valorisation des emballages en France, Directive 94/62/CE modifiée relative aux emballages et aux déchets d'emballages, Bases de données 2007, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Juin 2009.*

**ADEME (2010)** *Traitement des déchets par torche à plasma*, Les Avis de l'ADEME, Septembre 2010, 2p.

**Almaric L. (2008)** *Les complexités analytiques*, Colloque Résidus de médicaments dans l'eau : des molécules à surveiller ? Des risques à évaluer ?, Paris, 01/10/08.

**Almeras C., Cancan Y., Gereec V., Millet M. (2010)** *Projet PERSAN : Les phthalates*, EHESP, mémoire génie sanitaire, promotion 2009-2010.

**Amir S., Hafidi M., Merlina G., Hamdi H., Jouraiphy A., El Gharous M., Revel J.C. (2005)** *Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludge*, Process Biochem, Vol. 40, pp. 2184–2190.

**Asakura H., Matsuto T., Tanaka N. (2004)** *Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan*, Waste Management, Vol. 24, pp.613–622.

**Asakura H., Matsuto T. (2009)** *Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency*, Waste Management, Vol. 29, pp.1852–1859.

**Bach C., Dauchy X., Chagnon M.C., Etienne S. (2012)** *Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed*, Water Research, Volume 46, Issue 3, 1 March 2012, Pages 571–583

**Barceló D., Petrovic M. (2007)** *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment - Editorial*, Anal Bioanal Chem, Vol. 387, pp. 1141–1142.

**Bauer M.J., Herrman R., Martin A., Zellman H. (1998)** *Chemodynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates*, Water Science and Technology, Vol. 38, pp.185–92.

**Bauer M. J., Herrmann R. (1997)** *Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes*, Sci. Total Environ., Vol. 208, pp. 49-57.

**Baun A., Ledin A., Reitzel L.A., Bjerg P.L., Christensen T.H. (2004)** *Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests*, Water Research, Vol. 38, pp. 3845–3858.

**Behnish P.A., Fujii K., Shiozaki K., Kawakami I., Sakai S. (2001)** *Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan*. Chemosphere, Vol. 43, pp.977-984.

**Bertanza, G., Pedrazzani, R. (2005)** *Endocrine disrupting compounds (EDC's) in landfill leachate*, Proceedings Sardinia 2005, 10<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 3-7 October 2005.

**Bitsch N, Dudas C, Koerner W, Failing K, Biselli S, Rimkus G, Brunn H (2002)** *Estrogenic Activity of Musk Fragrances Detected by the E-Screen Assay Using Human MCF-7 Cells*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology., Vol. 43, N°3, pp. 257-264.

**Boxall A. B. A., Sinclair C. J., Fenner K., Kolpin D., Maud S. J. (2004)** *When synthetic chemicals degrade in the environment*, Environmental Science and Technology, Vol. 38, pp. 368–375.

**Brás I., Santos L., Alves A. (2000)** *Monitoring organochlorine pesticides from landfill leachates by gas chromatography–electron-capture detection after solid-phase microextraction*, Journal of Chromatography A, Vol. 891, pp. 305–311.

**Burhenne J., Ludwig M., Spitteller M. (1997)** *Photolytic degradation of fluoroquinolone carboxylic acids in aqueous solution. Isolation and structural elucidation of polar photometabolites*, Environ. Sci. Pollut. Res. Vol. 4, pp.61–67.

**Buszka P.M., Yeskis D.J., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., and Meyer M.T. (2009)** *Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000–2002*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 82, pp. 653--659.

**Cartwright C.D., Thompson I.P., Burns R.G. (2000)** *Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities*. Environ Toxicol Chem, Vol. 19, pp 1253–1261.

**Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R., Zuccato E. (2005)** *A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters*, Journal of Chromatography A, Volume 1092, Issue 2, 28 October 2005, Pages 206-215

**Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun J.L. (2001)** *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*, Appl Geochem. Vol. 16, pp. 659– 718.

**Couturier C., Galtier L., Pouech P., Brugere H., Marache L., Kaemmerer M. (1998)** *Etat des connaissances sur le devenir des micropolluants au cours de la méthanisation des déchets et sous-produits organiques*, Programme ADEME Santé Déchets, Les aspects sanitaires liés à la méthanisation des déchets et sous-produits organiques en bioréacteur, 98p.

**Damien, A. (2009)** *Guide du traitement des déchets*, Technique et ingénierie, Série Environnement et Sécurité, 5ème édition, Editions Dunod, 438p.

**Dang W., Kubouchi M., Sembokuya H., Tsuda K. (2005)** *Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid*, Polymer Vol. 46, pp. 1905–1912

**Directive 98/83/CE** du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

**Eau Seine Normandie**, *Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie*, consulté en Mai 2011, <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5327>.

**Eckenfelder W.W. Jr (2000)** *Industrial water pollution control – Third Edition*. McGraw-Hill ed.

**European Medicines Agency (2006)** *Guideline to the environmental risk assessment of medicinal products for human use*, Committee for Medicinal Products for Human Use, EMEA/SWP/4447/00.

**EPA (2006)** *Combustion Emissions from Hazardous Waste Incinerators and Industrial Furnaces, Boilers and Industrial Furnaces, and Municipal Solid Waste Incinerators*, Results from five STAR Grants and research needs, December 2006.

**Fenner K. (2009)** *Transformation products of organic contaminants – Relevant risk factors?*, Eawag, Mixtures and metabolites of chemicals of emerging concern, Norman Network Workshop, 18&19 November 2009, Amsterdam.

**Fenner K., Schenker U., Scheringer M. (2009)** *Modelling Environmental Exposure to Transformation Products of Organic Chemicals*, Hdb Env Chem Vol. 2, Part P, pp. 121–149, DOI 10.1007/698\_2\_013, Springer-Verlag.

**Ferrer I., Thurman E.M. (2003)** *Liquid chromatography/mass spectrometry, MS–MS, and time of flight MS: Analysis of emerging contaminants*, ACS symposium series 850, American Chemical Society, Washington.

**Foran C.M., Bennett E.R., Benson W.H. (2000)** *Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan*, Marine Environmental Research, Vol. 50, pp.153-156.

**Fromme H., Kuchler, T., Otto T., Pilz K., Muller J., Wenzel A., (2002)** *Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment*. Water Res. Vol. 36, pp. 1419–1438.

**Grimalt S., Pozo O.J., Sancho J.V., Hernández F. (2007)** *Use of Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry to Investigate Pesticide Residues in Fruits*, Anal. Chem., Vol. 79, pp.2833-2843.

**Health and Consumer Protection Directorate-General (2003)** *European Guidance Document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC*, Sanco/221/2000,

[http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/guidance/wrkd21\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/guidance/wrkd21_en.pdf).

**Health and Safety Commission (HSC) (2002)** *Approved supply list: information approved for the classification and labelling of substances and preparations dangerous for supply*, Chemicals (Hazards Information and Packaging for Supply) Regulations. HSE Books, HMSO, Norwich.

**Heise S., Litz N. (2004)** *Phthalates*, Deskstudy, German Federal Environmental Agency, Berlin, February 2004.

**Hernández F., Pozo O.J., Sancho J.V., Lopez F.J., Marin J.M., Ibañez M. (2005)** *Strategies for quantification and confirmation of multi-class polar pesticides and transformation products in water by LC–MS<sup>2</sup> using triple quadrupole and hybrid quadrupole time-of-flight analyzers*, TrAC - Trends Anal Chem., Vol. 24, pp. 596–612.

**Hernández F., Sancho J.V., Ibañez M., Guerrero C. (2007)** *Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 26, N°6, pp. 466-485.

**Hollender J., Baumgartner R., Fenner K., Kern S., Longrée P., Singer H. (2009)** *Identification and quantification of transformation products in the aquatic environment by high resolution mass spectrometry*, Mixtures and metabolites of chemicals of emerging concern, Norman Network Workshop, 18&19 November 2009, Amsterdam.

**Hollender J., Singer H., Hernando D., Kosjek T., Heath E. (2010)** *The challenge of the identification and quantification of transformation products in the aquatic environment using high resolution mass spectrometry*, Xenobiotics in the Urban Water Cycle; Mass Flows, Environmental Process, Mitigation and Treatment Strategies, Chapter 11, Environmental Pollution, Vol. 16, DOI 10.1007/978-90-481-3509-7\_11, Springer Science.

**Howick C.**, The bonding between PVC and phthalate esters: fact or fiction?, consulté en janvier 2012 : <http://www.plasticisers.org/uploads/Technical/document47.pdf>

**Hyötyläinen T. (2009)** *Critical evaluation of sample pretreatment techniques*, Anal. Bioanal. Chem. Vol. 394, pp.743–758.

**Ibañez M., Sancho J., Pozo O., Hernández F. (2006)** *Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of transformation products and metabolites of pesticides. Diazinon as a case study*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 384, pp. 448–457.

**Ifremer**, *Contaminants chimiques*, consulté en Mai 2011

[http://envlit.ifremer.fr/region/basse\\_normandie/qualite/contaminants\\_chimiques/les\\_composes\\_organo\\_stanniques](http://envlit.ifremer.fr/region/basse_normandie/qualite/contaminants_chimiques/les_composes_organo_stanniques)

- Jackson J., Sutton R. (2008)** *Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA, Science of the Total Environment, Vol. 405, pp. 153 – 160.*
- Jones F.W., Westmoreland D.J. (1999)** *Removal of wool wax, nonylphenol ethoxylates and pesticide residues from wool scour effluent. Water Res., Vol. 33, pp. 1775–1780.*
- Jossa A., Zabczynskib S., Goebela A., Ternesc T.A., Thomsena A., Siegrista H. (2006)** *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme, Water Research, Vol. 40, pp. 1686 – 1696.*
- Kapanen A., Stephen J.R., Brüggemann J., Kiviranta A., White D.C., Itävaara M. (2007)** *Diethyl phthalate in compost: Ecotoxicological effects and response of the microbial community, Chemosphere, Vol. 67, pp. 2201–2209.*
- Kim S.C., Carlson K. (2005)** *LC–MS<sup>2</sup> for quantifying trace amounts of pharmaceutical compounds in soil and sediment matrices, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24, N° 7, pp. 635-644.*
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. (2002)** *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. Crit. Rev. Environ Sci. Technol., Vol. 32, pp. 297– 336.*
- Krauss M., Hollender J. (2008)** *Analysis of Nitrosamines in Wastewater: Exploring the Trace Level Quantification Capabilities of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer, Anal. Chem. Vol. 80, pp. 834-842.*
- Krauss M., Singer H., Hollender J. (2010)** *LC–high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns, Anal. Bioanal. Chem., Vol.397, pp. 943–951.*
- Kümmerer K. (2011)** *Emerging Contaminants (Chapter 3.04), Treatise on Water Science, Vol. 3, pp. 69-87.*
- Lachaud Y. (2011)** Rapport fait au nom de la Commission des Affaires Sociales sur la proposition de loi visant à interdire l'utilisation des phtalates, des parabènes et des alkylphénols, Assemblée Nationale N° 3306, Enregistré à la Présidence de l'Assemblée nationale le 5 avril 2011  
<http://www.assemblee-nationale.fr/13/pdf/rapports/r3306.pdf>
- Laprévolve O., Cours de Spectrométrie de Masse, consulté en Mai 2011,**  
[http://www.icsn.cnrs-gif.fr/article.php3?id\\_article=93.](http://www.icsn.cnrs-gif.fr/article.php3?id_article=93)
- Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S., Taylor P.H. (2001)** *Formation and inhibition of chloroaromatic micropollutants formed in incineration processes. Chemosphere, Vol. 43, pp.107–114.*
- Liu H., Liang Y., Zang D., Wang C., Liang H., Cai H. (2010)** *Impact of MSW landfill on the environmental contamination of phtalate esthers, Waste Management, Vol. 30, pp. 1569-1576.*
- Lopez de Alda M.J., Diaz-Cruz S., Petrovic M., Barceló D. (2003)** *Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment, Journal of Chromatography A, Vol. 1000, N°1-2, pp. 503-526.*
- Lopez-Roldan P., Lopez de Alda M. J., Barceló D. (2004)** *Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 378, pp. 599–609.*
- Mahugo-Santana C., Sosa-Ferrera Z., Torres-Padron M.A., Santana-Rodriguez J.J. (2011)** *Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30, N° 5.*
- Marcilla A., Garcia S., Garcia-Quesada J.C. (2004)** *Study of the migration of PVC plasticizers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, N° 2, pp. 457–463.*
- Martínez Bueno M.J., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García-Reyes J.F., Fernández-Alba A.R. (2007)** *Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater, Anal. Chem., Vol. 79, pp. 9372–9384.*
- MEEDDM (2010)** *Plan micropolluants 2010-2013, Un plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques, 47p, disponible sur [www.developpement-durable.gouv.fr](http://www.developpement-durable.gouv.fr)*



- Mersiowsky I. (2002)** *Long-term fate of PVC products and their additives in landfills*, Prog. Polym. Sci., Vol. 27, pp. 2227–2277
- Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. (2010)** *Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol A*, Chemosphere, Vol. 78, pp. 923–941.
- Morin A. (2009)** *Complexités analytiques pour les micropolluants : un besoin d'harmonisation pour une surveillance de meilleure qualité – Séminaire micropolluants du 16 Octobre 2009*, Diren Ile de France.
- Muir D., Sverko E. (2006)** *Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 386, pp. 769–789.
- Öman C., Junestedt C. (2008)** *Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds*, Waste Management, Vol. 28, pp. 1876–1891.
- Öman C, Rosqvist H. (1998).** *Transport fate of organic compounds with water through landfills*, Water Res., Vol. 33, pp. 2247– 2254.
- Owens C.V., Lambright C., Bobseine K., Ryan B., Gray L.E., Gullet B.K., Wilson V.S., (2007)** *Identification of estrogenic compounds emitted from the combustion of computer printed circuit boards in electronic waste*. Environmental Science & Technology, Vol. 41, pp. 8506-8511.
- Pakou C., Kornaros M., Stamatelatou K., Lyberatos G. (2009)** *On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting*, Bioresource Technology, Vol. 100, pp. 1634–1642.
- Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M.J., Barceló D. (2004)** *Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 378, pp. 549–562.
- Petrovic M., Hernando M., Díaz-Cruz S., Barceló D. (2005)** *Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review*, Journal of Chromatography A, Vol. 1067, pp. 1–14.
- Petrovic M., Barceló D. (2006)** *Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 385, pp. 422–424.
- Plastics Europe, EUPC (European Plastics Converters), EPRO (European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations), EUPR (European Plastics Recyclers), 2010,** *Plastiques 2010 : faits et chiffres - Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe en 2009.*
- Pothitou P., Voutsas D. (2008)** *Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece*, Chemosphere Vol. 73, pp. 1716–1723.
- Rahman M., Brazel C. (2004)** *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*, Prog. Polym. Sci., Vol. 29, pp. 1223–1248.
- Reinhart D., Pohland F. (1991)** *The assimilation of organic hazardous wastes by municipal waste landfills*, Journal of Industrial Microbiology, Vol. 8, pp. 193-200.
- Ryan S.P., Altwicker E.R. (2004)** *Understanding the role of iron chlorides in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans*. Environmental Science & Technology, Vol. 38, pp. 1708–1717.
- Safe S.H, Gaido K. (1998).** *Phytoestrogens and anthropogenic estrogenic compounds*, Environ Tox Chem., Vol. 17, pp.119–26.
- Šala M., Kitahara Y., Takahashi S., Fujii T. (2010)** *Effect of atmosphere and catalyst on reducing bisphenol A (BPA) emission during thermal degradation of polycarbonate*, Chemosphere, Vol. 78, pp. 42–45.
- Sancho J., Pozo O., Ibáñez M., Hernández F. (2006)** *Potential of liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the determination of pesticides and transformation products in water*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 386, pp. 987–997.
- Schecker J., Al-Ahmad A., Bauer M.J., Zellmann H., Kümmerer K. (1998)** *Elimination des Zytostatikums Ifisamid während der simulierten Zersetzung von Hausmüll im Labormaßstab*, UWSF-Z Umweltchem Okotox, Vol. 10, pp. 339– 44.

**Schwarzbauer J., Heim S., Brinker S., Littke R. (2002)** *Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill*, Water Research, Vol. 36, pp. 2275–2287.

**Serôdio P., Nogueira J.M.F. (2006)** *Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water*, Water Research, Vol. 40, N° 13, pp. 2572-2582.

**Shimanovich V. D., Mosse A. L., Azharonok V. V., Ermolaeva E. M., Knak A. N. (2001)** *Heat-transfer processes in a plasma reactor in destruction of pesticides*, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, Vol. 74, N° 4.

**Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J., DeVito M. (2005)** *Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions*, Atmospheric Environment, Vol. 39, pp. 801–811.

**Slack R.J., Gronow J.R., Voulvoulis N. (2005)** *Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate*, Science of the Total Environment, Vol. 337, pp. 119– 137.

**Söderström G. (2003)** *On the combustion and photolytic degradation products of some brominated flame retardants*, University of Amsterdam, The Netherlands, 64p.

**Staples C.A., Peterson D.R., Pakerton D.F., Adams W.J. (1997)** *The environmental fate of phthalate esters: a literature review*, Chemosphere, Vol. 35, pp. 667-749.

**Staples C., Parkerton T., Peterson D. (2000)** *A risk assessment of selected phthalate esters in North American and Western European surface waters*, Chemosphere, Vol. 40, pp. 885-891.

**Swartz M.E. (2005)** *Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC): An Introduction*, Separation Science Redefined, pp. 8-14, [www.chromatographyonline.com](http://www.chromatographyonline.com).

**Trtić-Petrović T., Đorđević J., Dujaković N., Kumrić K., Vasiljević T., Laušević M. (2010)** *Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 397, pp.2233–2243.

**Waara S., Allard A.S., Ek M., Svenson A. (2003)** *Chemical and toxicological characterization of landfill leachate after treatment in a pilot scale plant using different treatment methods*. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 6 – 10 October.

**Wu J., Lan C., Yuk Sing Chan G. (2009)** *Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxo<sup>n</sup> intermediates*, Chemosphere, Vol. 76, pp. 1308–1314.

**Xu P., Yuan D., Zhong S., Lin Q. (2003)** *Determination of organophosphorus pesticides and related compounds in water samples by membrane extraction and gas chromatography*, Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 87, pp. 155–168.

**Yamada K., Urase T., Matsuo T., Suzuki N. (1999)** *Constituents of organic pollutants in leachates from different types of landfill sites and their fate in the treatment processes*. J. Japan Soc. Water Environ. Vol. 22, pp. 40-45.

**Yamamoto T., Yasuhara A. (1999)** *Quantities of Bisphenol A leached from plastic waste samples*, Chemosphere, Vol. 38, N°11, pp. 2569-2576.

**Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Uehiro T., Nakasugi O. (1997)** *Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography–mass spectrometry*. J. Chromatogr. A., Vol. 774, N°1–2, pp. 321– 332.

**Zwiener C., Richardson S.D. (2005)** *Analysis of DBPs in drinking water by liquid chromatography/mass spectrometry and related mass spectrometric techniques*, Trends Anal. Chem., Vol. 24, pp. 613-621.

## PESTICIDES

**ADEME**, *A chaque déchet des solutions (PPNU et EVPP)*, consulté en Mars 2011, <http://www.planetegagnante.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=14867>, <http://www.planetegagnante.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=14760>.

**ADEME Normandie**, *Les déchets phytosanitaires*, consulté en Mars 2011

[http://www.ademe.fr/htdocs/presentation/Actionregionale/hnormandie/Guide\\_dechets/Ademe\\_Site/web-content/pages/246.htm](http://www.ademe.fr/htdocs/presentation/Actionregionale/hnormandie/Guide_dechets/Ademe_Site/web-content/pages/246.htm)

- ADEME (2007)** *Solidification/stabilisation des déchets dangereux – Procédés à base de liants minéraux*, Etat des connaissances – Note de synthèse, octobre 2007.
- ADIVALOR (2005)** *Rapport d'activité*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR (2006)** *Rapport d'activité*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR (2007)** *Rapport d'activité*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR (2008)** *Rapport d'activité*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR (2009)** *Rapport d'activité*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR (2011)** *Chiffres-clés 2001-2015*, Filière française de gestion des déchets de l'agrofourniture.
- ADIVALOR et Agences de l'eau (Rhône Méditerranée et Corse, Adour Garonne) (2010)**, *Stratégie de gestion des déchets issus du traitement des effluents de produits phytosanitaires*, Guide Pratique.
- Al-Alawi M. (2008)** *Dioxin characterisation, formation, and minimisation*, The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment, 269–282., E. Mehmetli and B. Koumanova (eds.), Springer.
- Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., Louchart X., Schiavon M., Arousseau P. (2005)** *Pollutions organiques diffuses : mobilité et persistance des polluants organiques dans les sols*, In: "Sols et Environnement", Girard M.C., Walter C., Rémy J.C., Berthelin J., Morel J.L. (eds.), Dunod, Paris, chap. 19.
- Baskaran S, Bolan NS, Rahman A, Tillman RW (1996)** *Pesticide sorption by allophanic and nonallophanic soils of New Zealand*, NZ Journal of Agricultural Ressources, Vol. 39, pp. 297–310.
- Baun A., Ledin A., Reitzel L.A., Bjerg P.L., Christensen T.H. (2004)** *Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests*, Water Research, Vol. 38, pp. 3845–3858.
- Braun H.E., Morrow D.C., Ripley B.D., Frank R. (1983)** *Efficiency of Water Rinsing for the Decontamination of Used Pesticide Containers*, Arch. Environm. Contain. Toxicol. Vol. 12, pp. 257-264.
- C.A. Rhône-Alpes** - Chambre de l'Agriculture Rhône-Alpes, consulté en Mars 2011  
<http://www.rhone-alpes.chambagri.fr/phytov3/pages/EVPP.htm>.
- Boxall A.B.A., Sinclair C.J., Fenner K., Kolpin D., Maud S.J. (2004)** *When synthetic chemicals degrade in the environment*, Environmental Science and Technology, Vol. 38, N°19, pp.368–375.
- Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y. (2005)** *Devenir des pesticides dans les sols*, Editions France Agricole, 637 p.
- Cd2e**, *Déchets Dangereux en Quantité Dispersée*, consulté en Mars 2011, [http://www.bourse-dechets.com/sections/fr/bourse/liste\\_des\\_dechets/fiches\\_dechets/dtqd/](http://www.bourse-dechets.com/sections/fr/bourse/liste_des_dechets/fiches_dechets/dtqd/)
- Couturier C., Galtier L., Pouech P., Brugere H., Marache L., Kaemmerer M. (1998)** *Etat des connaissances sur le devenir des micropolluants au cours de la méthanisation des déchets et sous-produits organiques*, Programme ADEME Santé Déchets, Les aspects sanitaires liés à la méthanisation des déchets et sous-produits organiques en bioréacteur, 98p.
- Damien A. (2009)** *Guide du traitement des déchets*, Technique et ingénierie, Série Environnement et Sécurité, 5ème édition, Editions Dunod, 438p.
- ECPA**, *Container management*, consulté en Avril 2011  
<http://www.ecpa.eu/information-page/container-management-and-disposal-obsolete-stock/container-management>.
- FAO (1996)** *Elimination de grandes quantités de pesticides périmés dans les pays en développement*, Collection FAO : Élimination des pesticides, en collaboration avec le PNUE et l'OMS.
- FAO, WHO (2008)** *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides - Guidelines on Management Options for Empty Pesticide Containers*.
- Felsot A. (1996)** *Options for cleanup and disposal of pesticide wastes generated on a small-scale*, Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, Volume 31, Issue 3, pp. 365 – 381.



- Felsot A. (2002)** *WEB resources for pesticide toxicology, environmental chemistry, and policy: a utilitarian perspective*, Toxicology, Vol. 173, pp. 153–166.
- Felsot A., Racke K., Hamilton D. (2003)** *Disposal and degradation of pesticide waste*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 177, pp. 123-200.
- Hu D., Henderson K., Coats J. (2009)** *Fate of Transformation Products of Synthetic Chemicals*, Hdb Env Chem Vol. 2, Part P, pp.103–120.
- IFEN (2007)** *Les pesticides dans les eaux - Données 2005*, Les dossiers de l'IFEN, numéro 09, Décembre 2007.
- Kennedy M.V., Stojanovic B.J., Shuman Jr. F.L. (1969)** *Chemical and thermal methods for disposal of pesticides*, Residue Reviews, Vol. 29, pp.89-104.
- Kupper T., Bucheli T., Brändli R., Ortelli D., Edder P. (2008)** *Dissipation of pesticides during composting and anaerobic digestion of source-separated organic waste at full-scale plants*, Bioresource Technology, Vol. 99, pp. 7988–7994.
- Lemmon C.R., Pylipiw Jr. H.M. (1992)** *Degradation of diazinon, chlorpyrifos, isofenphos and pendimethalin in grass and compost*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 48, pp. 409–415.
- Lusinchi M. (2002)** *Dérivés chlorés dans l'environnement - Pesticides Organochlorés*, consulté en Mars 2011, <http://www.planetecologie.org/ENCYCLOPEDIE/RubriqueMois/ChloreEnv/pesticides.htm>.
- MDDEP (2007)** *Guide De Classement Des Ingrédients Actifs Par Groupes Chimiques*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Septembre 2007, consulté en Mars 2011, <http://www.mddep.gouv.qc.ca/pesticides/guide/guideclassement.pdf>.
- MEDDTL (Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement), Agriculture et environnement - L'usage des produits phytosanitaires**, consulté en Mars 2011, <http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/donnees-essentielles/activites-humaines/agriculture-et-environnement/l-usage-des-produits-phytosanitaires.html>
- MEDDTL (Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement) (2011)** Avis du 8 avril 2011 complémentaire à l'avis du 15 septembre 2008 relatif à la liste des procédés de traitement des effluents phytosanitaires, reconnus comme efficaces par le MEDDTL (DGPR/SPNQE).
- Öman C.B., Junestedt C. (2004)** *Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds*, Waste Management, Vol. 28, pp. 1876–1891.
- Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L. (2008)** *Pesticides removal in the process of drinking water production*, Chemosphere, Vol. 71, pp. 97–106.
- ORP (Observatoire des Résidus de Pesticides)**, consulté en Mars 2011, <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>
- Polyrakis I. (2009)** *Environmental Pollution from Pesticides*, Chapter 11, in Costa R., Kristbergsson K. (eds.), Predictive Modeling and Risk Assessment, DOI: 10.1007/978-1-387-68776-6.
- Reinhart D., Pohland F. (1991)** *The assimilation of organic hazardous wastes by municipal waste landfills*, Journal of Industrial Microbiology, Vol. 8, pp. 193-200.
- Reinhard M., Barker J.F., Goodman L.M. (1984)** *Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes*, Environ. Sci. Technol., Vol. 18, pp. 953-961.
- Routti H., van Bavelc B., Letcherd R.J., Arukwee A., Chud S., Gabrielsena G.W. (2009)** *Concentrations, patterns and metabolites of organochlorine pesticides in relation to xenobiotic phase I and II enzyme activities in ringed seals (Phoca hispida) from Svalbard and the Baltic Sea*, Environmental Pollution, Vol. 157, N° 8-9, pp. 2428-2434.
- Rügge K., Bjerg P., Mosbaek H., Christensen T. (1999)** *Research Note: Fate of MCPP and atrazine in an anaerobic landfill leachate plume (Grindsted, Denmark)*, Wat. Res. Vol. 33, N° 10, pp. 2455-2458.
- Schüle E, Mack D, Schüler S, Wieland M (2008)** *Polar Pesticide-Metabolites in Drinking and Mineral Water*, EPRW 2008, Stuttgart.
- Taube J., Vorkamp K., Förster M., Herrmann R. (2002)** *Pesticide residues in biological waste*, Chemosphere, Vol. 49, pp. 1357–1365.

**Tirey D.A., Dellinger B., Rubey W.A., Taylor P.H. (1992)** *Thermal degradation characteristics of environmentally sensitive pesticides products*, EPA report, 54p.

**Trtić-Petrović T., Đorđević J., Dujaković N., Kumrić K., Vasiljević T., Laušević M. (2010)** *Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, A nal. Bioanal. Chem., Vol. 397, pp.2233–2243.

**Wu J., Lan C., Yuk Sing Chan G. (2009)** *Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates*, Chemosphere, Vol. 76, pp. 1308–1314.

**Zagórska A. (2008)** *Report on Recycling of Plant Protection Products packaging*, ECPA/Packaging Expert Group REP/09/AZ/18865, Brussels.

## RESIDUS MEDICAMENTEUX

**ADEME (2009)** *Synthèse médicaments – Données 2009*, Collection repères.

ADEME consulté en Février 2011,

<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?m=3&cid=96&catid=23848>

**ADEME (2004)** *Elimination des déchets générés par les traitements anticancéreux. Bilan des études R & D*, Guide et Recommandations. Connaître pour agir, ADEME éditions.

**Ahel M., Jelacic I. (2000)** *Occurrence of phenazone analgesics in landfill leachate polluted groundwater*, Issues in the analysis of Environmental Endocrine Disruptors, American Chemical Society, San Francisco, March 26-30, 2000.

**ANP (2008)** *Médicaments et Environnement*, Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie, Septembre 2008.

**ANSES (2011)** *Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine*, Édition scientifique, Janvier 2011.

**Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005)** *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden*, J. Hazard. Mater., Vol. 122, pp. 195-204.

**Bisson M., Strub M.P., Ferrieres C., Gabarda-Oliva D. (2007)** *Characterization by both analytical and genotoxicological approaches of the gas effluents and clinkers produced by a specific incinerator for infectious wastes during the incineration of cytostatic drugs*, Abstracts of the 44th Congress of the European Societies of Toxicology, Toxicology Letters 172S (2007) S1–S240.

**Bound J., Voulvoulis N. (2005)** *Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom*, Environmental Health Perspectives, Vol. 113, N° 12.

**Buchberger W. (2011)** *Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment*, Journal of Chromatography A, Vol. 1218, pp. 603–618.

**Castensson S. (2008)** *Pharmaceutical Waste*, In: Kümmerer. K. (ed.) *Pharmaceuticals in the Environment. Sources. Fate, Effects and Risk*. 3<sup>rd</sup> edition, Springer Publisher, Berlin Heidelberg New York, pp. 489–500.

**Carballa M, Omil F, Lema JM, Lompart M, Garcia-Jares C, Rodriguez I, Gomez M, Ternes T (2004)** *Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*, Water Res., Vol. 38, pp. 2918-2926.

**Chambre de l'Agriculture du Roussillon**, *Déchets d'activité de soins vétérinaires - Guide Des Déchets Agricoles Non Organiques Des Pyrénées-Orientales*, consulté en Février 2011,

<http://www.pyrenees-orientales.chambagri.fr/index.php?id=2376>

**Cyclamed (2011)** *Evaluation du gisement de médicaments non utilisés des ménages français*, Avril 2011.

**Glassmeyer S.T., Hinchey E.K., Boehme S.E., Daughton C.G., Ruhoy I.S., Conerly O. (2009)** *Disposal practices for unwanted residential medications in the United States*, Environ Int., Vol. 35, pp.566–572.

**Hais A., Kümmerer K. (2006)** *Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms*, Chemosphere, Vol. 62, pp. 294–302.

- Heberer T. (2002)** *Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*, J. Hydrol, Vol. 266, pp. 175-189.
- Hignite C., Azarnoff D.L. (1977)** *Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent*, Life Sciences, Vol. 20, N°2, pp. 337-341.
- Holm J.V., Rügge K., Bjerg P.L., Christensen T.H. (1995)** *Occurrence and distribution of pharmaceuticals organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill*, Environ. Sci. Tech., Vol. 29, pp. 1415-1420
- Houeto P. (2002)** *Envirovigilance: Réglementation Européenne et Evaluation du risque Environnemental des médicaments*, AFSSAPS, Direction de l'Évaluation des Médicaments et Produits Biologiques, Juin 2002.
- Joss A., Keller E., Alder A.C. (2005)** *Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment*, Water Res., Vol. 39, pp. 3139-3152.
- Kümmerer K. (2011)** *Emerging Contaminants (Chapter 3.04)*, Treatise on Water Science, Vol. 3, pp. 69-87.
- MEDDTL** - Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement, consulté en Février 2011, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Medicaments-non-utilises-MNU.html>
- Metzger J.W. (2004)** *Drugs in municipal landfills and landfill leachates*, Chapter 10, in **Kümmerer K. (2004)** *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*, Klaus Kümmerer Editor, Second edition, Springer
- ONEMA, INERIS (2009)** *Les Substances Emergentes Dans L'environnement - Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle*, Convention de partenariat ONEMA-INERIS 2008, Octobre 2009
- Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M.J., Barceló D. (2004)** *Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data*, Anal. Bioanal. Chem., Vol. 378, pp. 549–562.
- Rudologia, consulté en avril 2011**  
<http://www.rudologia.fr/dasri>
- Schwarzbauer J, Heim S, Brinker S, Littke R. (2002)** *Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill*, Water Res., Vol. 36, pp. 2275–2287.
- Singh S., Prakash V. (2007)** *Toxic Environmental Releases from Medical Waste Incineration: A Review*, Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 132, N° 1-3, pp. 67-81.
- Slack R.J., Gronow J.R., Voulvoulis N. (2005)** *Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate*, Science of the Total Environment Vol. 337, pp. 119–137.
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.-D., Silvana Vianna R., Baumann W. (1999)** *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*, Sci Total Environ, Vol. 25, pp.135-141.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. (2006)** *Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection*, J. Chromatogr. A, Vol. 1134, pp. 101-111.
- WHO (1999a)** *Safe Management of Wastes from Health-Care Activities*, WHO – Geneva, 228p.
- WHO (1999b)** *Principes directeurs pour l'élimination sans risques des produits pharmaceutiques non utilisés pendant et après les situations d'urgence*, WHO/EDM/PAR/99.2
- Zhang Y., Geißen S. (2010)** *Prediction of carbamazepine in sewage treatment plant effluents and its implications for control strategies of pharmaceutical aquatic contamination*, Chemosphere, Vol. 80, pp. 1345–1352.

# Partie B :

# Etude prospective

# I. Méthodologie de la phase prospective

---

L'analyse prospective a pour but « d'éclairer les décisions du présent et de mobiliser les moyens nécessaires à l'engagement d'actions communes » (IAA, 2005 ; CE, 2002). Dans le cadre de ce projet, cette analyse vise à identifier les nouvelles substances encore inconnues ou mal documentées qu'il sera important de prendre en compte à l'avenir par rapport à leur présence dans les déchets et à leur mode de gestion. L'objectif premier était d'établir une liste de substances à considérer prioritairement (que ce soit par rapport à leur niveau de dangerosité, leur potentiel de présence, leur difficulté à être traitée ou leur impact sur les traitements de déchet classiques).

Pour mener à bien cette analyse, une méthodologie basée sur l'enquête Delphi a initialement été retenue. La méthode Delphi vise la prise de contact, par courrier postal ou électronique, avec des experts dans le domaine traité de façon à mettre en évidence des convergences d'opinions et préparer ainsi des stratégies futures basées sur des scénarios plus ou moins consensuels. L'opinion des déviants est ré-exploitée à chaque étape pour enrichir les réponses de l'ensemble du groupe et ainsi aboutir à un véritable consensus. L'application de cette méthode nécessite d'éditer un questionnaire précis, aux réponses non ouvertes (Dou, 2003). Pour une enquête Delphi, l'effectif des experts est plus faible que dans le cas d'une enquête classique (une dizaine d'experts semble suffire), le but n'étant pas d'obtenir des résultats à portée statistique (IAA, 2005). Cependant, les personnes interrogées doivent pouvoir commenter et discuter les résultats obtenus.

La principale difficulté rencontrée pour mener à bien cette étude prospective a été l'établissement d'un panel d'experts pouvant échanger sur une même thématique. En effet, les sujets traités et les domaines d'expertise considérés sont variés. Un panel d'experts potentiels (français et européens) a été sélectionné suite aux informations recueillies lors de la première phase de l'étude, en visant la diversité des acteurs et la pertinence de leur participation.

Les questionnaires présentent deux parties :

- une partie relative aux substances déjà relativement documentées et traitées dans la phase bibliographique, à savoir : les nanomatériaux, les OGM, les micropolluants émergents, les pesticides et les résidus médicamenteux. Cette partie visait à compléter la première phase de l'étude via des avis d'experts, à partir de questions très ciblées relatives à la présence de ces polluants dans les déchets.
- une partie prospective sur des nouvelles substances non encore documentées, avec des questions plus ouvertes et notamment l'établissement par l'expert d'une liste de substances émergentes complémentaires.

Les questionnaires sont rapportés dans leur intégralité en annexe 3. Pour chaque substance ou groupe de substances considérées, ils traitent des aspects suivants :

- évolution attendue des flux,
- nature du risque pressenti quant à leur présence dans les déchets,
- probabilité de présence dans les principales filières de traitement des déchets (recyclage, compostage/méthanisation, incinération, stockage),
- degré de gravité (effets potentiels) liés à leur présence dans les filières de traitement des déchets,
- niveau de complexité pressenti relativement au traitement de déchets,
- possibilités de remplacement par d'autres substances.

Des questionnaires plus ou moins ciblés ont été envoyés aux différents experts (Tableau 29), reprenant tout ou une partie du questionnaire de base, en fonction de leur domaine d'expertise. Afin de s'assurer un maximum de participation, la confidentialité des réponses, quoique non systématique, a été proposée pour une meilleure diffusion des résultats. Au total, 101 personnes ont ainsi été contactées courant juillet 2011 par courriel, puis relancés début septembre 2011.

**Tableau 30 : Personnes contactées par domaine d'expertise et type de questionnaire envoyé.**

Domaine d'expertise	Nombre d'experts contactés	Type de questionnaire envoyé
Gestion des déchets	11	Général
Gestion du risque/toxicologie	15	Général
Polluants émergents (général)	8	Général
Micropolluants	18	Spécifique micropolluants
Nanotechnologies	9	Spécifique nanotechnologies
Génie génétique	2	Spécifique OGM
Industriels	8	1 Spécifique Résidus Médicamenteux 1 Spécifique Pesticides 6 Général
Associations	4	Général
Autres	26	Général
<b>Totalité</b>	<b>101</b>	

Les réponses ont ensuite été analysées et synthétisées, dans le but de mettre en évidence les réponses consensuelles et déviantes, tel que préconisé dans la méthode Delphi. Cependant, devant la faible participation, il n'a pas été possible de mettre en place un second questionnaire commun d'analyse des réponses.

Les personnes ayant répondu ont donc été recontactées (via courriel et téléphone), afin de leur faire part des résultats et d'obtenir leur commentaires sur les réponses obtenues. Seules deux personnes ont accepté de participer à cette seconde phase de l'étude. Outre les commentaires supplémentaires apportés, ces discussions téléphoniques ont permis d'évaluer le degré d'incertitude des réponses obtenues.

Au-delà de cette enquête auprès d'experts, des compléments d'information ont par la suite été recherchés via :

- l'identification de projets de recherche en cours relatifs au traitement de déchets contenant des polluants émergents ;
- le croisement de listes existantes de polluants émergents, applicables pour à des matrices autres que le déchet (air, eaux, etc.).

## II. Enquête

### II.1 Analyse de la participation

Seulement 9 réponses au questionnaire ont été reçues (Tableau 31). Parmi ces réponses, 3 concernent la totalité des substances précitées, alors que les autres traitent de substances en particulier (nanoparticules pour 2 réponses, micropolluants émergents pour 2 réponses, OGM et pesticides).

A cela s'ajoutent 5 réponses partielles issues d'échanges (par téléphone, email ou rencontre) avec des personnes ne se considérant pas suffisamment expertes pour remplir le questionnaire, mais dont les informations ont permis de compléter les résultats obtenus : références à des publications ou travaux en cours et listes de substances à envisager.

**Tableau 31 : Récapitulatif des questionnaires envoyés et réponses obtenues.**

Réponses au questionnaire	9	Totalité	3
		Nanoparticules	2
		Micropolluants émergents	2
		OGM	1
		Pesticides	1
Discussion/Envoi d'information	5	Informations générales	5
Réponse de refus	22	Manque d'expertise	9
		Manque de temps/moyens	6
		Indisponible*	7
Absence de réponse après relance	65		
<b>Total des personnes interrogées</b>	<b>101</b>		

Parmi les personnes ayant refusé de participer à l'enquête, plusieurs raisons ont été avancées :

1). La première est le **manque d'expertise** dans le domaine étudié. Bien que les personnes contactées aient été bien ciblées par rapport aux substances étudiées ou leurs activités dans le domaine des déchets, les experts n'en sont souvent qu'au début de leurs travaux et manquent de recul pour pouvoir répondre. Plusieurs études récentes ont ainsi pu être identifiées sur ces thématiques. (Cf. Partie B, paragraphe III).

Plusieurs personnes contactées ont d'ailleurs répondu négativement à notre demande de participation, par manque d'expertise, mais se sont déclarées très intéressées par les résultats et ont demandé qu'on leur transmette une synthèse.

Par ailleurs, les études recensées dans la phase bibliographique, qui ont servi de base à l'établissement de la liste d'experts à consulter, concernaient principalement l'impact de la présence des polluants émergents dans la matrice eau ou les effluents de STEP mais rarement les déchets solides. Ceci explique l'impossibilité pour les experts de répondre à une grande partie questionnaire.

2). D'autres experts ont également évoqué le **manque de temps et de moyen**, et précisé que pour répondre il leur faudrait mobiliser du personnel et du budget. Ainsi, 2 experts ont précisé qu'ils travaillaient sur cette thématique sans véritable financement. Un autre a précisé que pour répondre il lui faudrait mettre en place du personnel (stage), ce qui semble indiqué que l'expertise n'est pas disponible immédiatement.

Ainsi, en particulier, l'ECHA a indiqué avoir « des difficultés à fournir des réponses pertinentes au questionnaire envoyé », pour deux raisons : la première est que l'information relative aux déchets est enregistrée de manière non structurée dans leur base de données (dans le rapport de sécurité chimique de chaque substance) et par conséquent non disponible immédiatement. Or, du fait de la grande quantité de données à traiter, une recherche automatisée s'impose. Par ailleurs, ils considèrent que la partie relative aux déchets est généralement mal renseignée dans les rapports de sécurité et que le peu d'information effectivement pertinente ne justifiait pas une recherche approfondie.



## **II.2 Analyse critique de la méthode employée (limites de la méthode)**

La réalisation d'une enquête Delphi, telle qu'initialement envisagée, nécessitait l'établissement d'un questionnaire unique, envoyé à des experts travaillant dans différents domaines d'expertise, au niveau européen. En effet, la thématique des nouvelles substances balaie un large spectre d'activités et pour être sûr de ne pas se focaliser que sur certaines substances, il était nécessaire d'obtenir la participation d'experts sur des thématiques variées : gestion des déchets, des risques environnementaux, industriels, associations, etc.

Ce choix impliquait de procéder par email, à l'aide d'un questionnaire assez général (incluant toutes les substances) mais suffisamment précis pour pouvoir comparer les réponses obtenues (avec un grand nombre de questions) et par conséquent relativement long. Par ailleurs, le choix de bien cibler les questions sur le lien entre les substances émergentes et les déchets avait été fait, afin de ne pas obtenir des réponses certes plus nombreuses, mais en marge du sujet, comme beaucoup d'informations qui avaient pu être recueillies lors de la phase bibliographique.

Afin de s'assurer un plus grand nombre de retour, un email personnalisé a tout de même été envoyé à chaque expert contacté, reprenant ses principales activités et justifiant de l'intérêt de leur participation. Une à deux relances ont par la suite été faites à chaque personne n'ayant pas répondu.

Cette méthode a permis d'atteindre un large nombre de personnes, rapidement (taux de retour de 35 %) et en particulier a permis de se rendre compte que la thématique soulève beaucoup de questions et d'intérêts, pour preuve les personnes ne pouvant pas répondre faute d'informations mais ayant demandé une synthèse.

La contrepartie d'un questionnaire long et précis est qu'il a pu décourager certains experts devant l'ampleur de la tâche. En outre, compte tenu du recul limité sur le sujet traité, le fait que le questionnaire soit quantitatif (réponses sous forme de notation chiffrée) a pu aussi amener certains experts à s'interroger sur leur responsabilité vis-à-vis des réponses qu'ils pourraient donner.

Cependant, la seconde partie du questionnaire (identification de nouvelles substances émergentes), avec pourtant des questions plus ouvertes car plus prospective, n'a pas fait l'objet de plus de réponses : peu de nouvelles substances émergentes ont été évoquées. Il a par ailleurs été précisé (interview téléphonique complémentaires) que les substances listées ne présentaient pas une liste de composés prioritaires, mais uniquement un référencement d'exemples de substances possibles, l'établissement d'une telle liste n'étant pas réalisable dans les déchets au vu des connaissances d'aujourd'hui. Ceci laisse supposer c'est plus le manque d'expertise que la forme du questionnaire qui justifie le faible taux de réponses obtenues.

En conclusion, le sujet des nouveaux polluants intéresse beaucoup d'équipes mais il semble que les études n'en sont qu'à leurs débuts et que peu d'informations soient disponibles pour l'instant, plus précisément en ce qui concerne leur présence dans les déchets.

La longueur du questionnaire ainsi que la variété des substances traitées a pu influencer sur certaines des réponses obtenues, notamment concernant le manque de temps et de moyen évoqué par plusieurs répondants. Néanmoins, il semble que cela soit surtout le manque d'informations disponibles qui justifie le faible taux de participation.

## **II.3 Synthèse des réponses aux questionnaires obtenues**

Pour des raisons de simplification, les données sont présentées dans cette synthèse sous la forme de valeur moyenne (moyenne arithmétique). Cette moyenne présente une indication de l'opinion générale des experts mais n'exprime toutefois pas l'ensemble des résultats qui ont été analysés. Les points déviants sont commentés dans le texte.

Les commentaires et nuances des experts interrogés par téléphone sont également présentés dans cette partie. Il convient de rappeler que les deux experts ayant été interviewés à la suite du questionnaire ont précisé que, faute de données scientifiques réellement disponibles, les réponses qu'ils ont apportées étaient plus basées sur un sentiment ou des supputations que sur des certitudes. Ce recueil d'avis d'experts doit donc être considéré avec précaution.

### II.3.1 Phase 1 : Nouvelles substances déjà documentées

Les substances considérées sont : les nanomatériaux, les OGM, les résidus pharmaceutiques, les pesticides et les micropolluants émergents.

#### II.3.1.1 Evolution des flux attendue

Cette évolution est estimée en fonction du nombre de produits en contenant et de leur percée sur le marché (Tableau 32 et Tableau 33).

**Tableau 32 : Evolution des flux attendue par catégorie de substances.**

Substance	Nombre de répondants	Evolution des flux (valeur moyenne)
Nanomatériaux	5	3,8
OGM	3	2,5
Résidus pharma	4	2,5
Pesticides	4	1,8
Micropolluants	5	3,3

Légende : 1 = pas d'évolution prévue ; 2 = évolution lente ; 3 = évolution modérée ; 4 = évolution rapide

Les nanomatériaux et les micropolluants semblent être les substances pour lesquelles les flux vont le plus évoluer dans le futur. Des distinctions ont cependant été faites au sein de ces deux catégories de substances, selon les types de nanomatériaux et de micropolluants :

- ainsi, une évolution faible est attendue pour les fullerènes et autres nanotubes de carbone. A l'inverse, le Nano Ag semble voué à une évolution plus forte, de par sa grande utilisation notamment dans les matériaux textiles mais aussi dans une grande diversité de produits,
- pour les micropolluants émergents, les désinfectants, produits cosmétiques et certains plastifiants (DEHP, DINP, DIDP) ont été cités comme substances à évolution rapide, alors que pour d'autres tels que le BPA et les phtalates, soumis actuellement à une forte médiatisation, une évolution plus faible est attendue.

**Tableau 33 : Evolution des flux attendue par substance**

Substance	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8
<b>Micropolluant émergent</b>						
Plastifiants (DEHP, DINP, DIDP)	4					
Autres Plastifiants (BPA, Phtalates)		2				
HAP (Benzo[a]pyrene)	3					
PCBs	2					
Alkylphénols	2					
Composés perfluorés (PFOA)	3					
Désinfectants	4					
Produits cosmétiques	4					
<i>Micropolluants en général</i>				4	3	3
<b>Nanomatériaux</b>						
Nanoargent	4		4			
TiO2 et (nano) oxydes métalliques	3		4			
Fullerènes et autres NTC	2		4			
<i>Nanomatériaux en général</i>			4	4	4	3

Légende : NSP : Ne Sait Pas ; 1 = pas d'évolution prévue ; 2 = évolution lente ; 3 = évolution modérée ; 4 = évolution rapide

Pour les OGM, l'accent a été mis sur les OGM utilisées comme matériel de biodétection (par opposition aux produits agricoles), qui sont amenés à être développés dans le futur. Cette nouvelle méthode de détection des polluants est en effet actuellement en plein développement via la normalisation en cours de tests de biosurveillance des milieux aquatiques, qui sont par conséquent appelés à se généraliser. Pour les résidus pharmaceutiques, les Beta-bloquants et Lipo-régulateurs ont été cités comme substances à évolution rapide par rapport aux autres substances du même groupe. Enfin, concernant les pesticides, les experts contactés s'accordent pour une évolution lente voire nulle.

### II.3.1.2 Nature du risque ressenti

Parmi les réponses possibles au questionnaire, trois types de risques étaient proposés :

- un risque sanitaire pour les travailleurs du déchet,
- un risque d'interférence ou d'inhibition des procédés de traitement des déchets,
- un risque de rejet dans l'environnement au cours ou en fin de traitement des déchets.

Pour les nanomatériaux, ces trois risques ont été cités par un grand nombre d'experts. Des précisions ont été apportées :

- pour le risque sanitaire, il s'agirait principalement d'un risque respiratoire, en particulier pour les NanoTubes de Carbone (NTC) ;
- le rejet dans l'environnement pourrait être lié à la désagrégation des nanoparticules (TiO<sub>2</sub> et nanomédicaments notamment) ; concernant ce risque de relargage, un expert insiste sur le mode d'intégration des NP dans un produit ou matériau : il est plus fort si pour des NP libres que pour des NP sous forme d'agrégat ou d'agglomérat ;
- une interférence des procédés de traitement des déchets, moins cité, pourrait s'opérer par colmatage des installations par les NP (TiO<sub>2</sub>) ou inhibition des procédés biologiques (nanoparticules utilisées comme désinfectant telles que le Nano-Ag ou nanomédicaments).

Peu d'experts se prononcent quant au risque lié à la présence d'OGM dans les déchets ; le seul risque avancé (2 personnes) est celui du rejet dans l'environnement.

Parmi les résidus médicamenteux, des substances ont été mises en avant : les anticancéreux et les antibiotiques. Les interférences avec les procédés de traitement concernent en particulier les traitements biologiques.

Pour les résidus de pesticides, alors que scientifiques et associations mettent en avant les risques environnementaux et sanitaires, ADIVALOR considère que la filière est déjà organisée et que ces risques sont limités et maîtrisés. Par contre, il précise que le recyclage de la matière contaminée peut poser problème.

Enfin, concernant les micropolluants émergents, les risques dépendent de la substance considérée. Les risques de rejet dans l'environnement ont été cités notamment pour les plastifiants pour le béton et les matériaux plastiques. Les interférences avec les procédés de traitement concernent surtout les traitements biologiques en STEP. Concernant ces derniers risques, un expert a précisé la grande difficulté à les évaluer pour une substance prise séparément. En effet, les essais en batch ne semblent pas représentatifs des conditions réelles en STEP (interactions entre les différents composés). Les réponses apportées sont donc principalement basées sur des supputations (en fonction des propriétés des différentes substances) et non sur des expérimentations scientifiques ou un retour d'expérience industriel.

**Tableau 34 : Nature du risque ressenti par catégorie de substance.**

Substance	Nombre de répondants	Nature du risque ressenti (valeur moyenne)			
		RSTD	RIIT	RRE	Autre
Nanomatériaux	5	5	3	5	0
OGM	2	0	0	2	0
Résidus pharma	3	1	1	2	0
Pesticides	5	3	1	3	0
Micropolluants	5	2	1	5	0

*Légende : Réponse en termes de nombre d'experts ayant cité ce risque*

RSTD : Risque sanitaire pour les travailleurs du déchet

RIIT : Risque d'interférence/inhibition des procédés de traitement de déchets

RRE : Risque de rejets dans l'environnement

### II.3.1.3 Probabilité de présence dans les filières de traitement des déchets

Les valeurs indiquées reflètent la probabilité qu'une substance se retrouve dans la filière de traitement considérée car le produit/déchet qui le contient est susceptible d'être orienté dans une filière de traitement spécifique (ex : produits organiques dans les filières biologiques, appareils électroniques en recyclage DEEE, produits plastiques en recyclage, etc.). Le contenu quantitatif en substance, difficilement estimable, n'est cependant pas pris en compte dans les réponses.

Globalement, les nouvelles substances sont particulièrement attendues dans la filière STEP. Ce résultat peut s'expliquer en partie par le fait que plusieurs experts ayant répondu travaillent justement sur le traitement des effluents liquides (4/9).

**Tableau 35 : Probabilité de présence des différentes catégories de substance dans les filières de traitement des déchets.**

Substance	Nombre de répondants	Probabilité de présence dans la filière de traitement (valeur moyenne)				
		Recyclage	Compostage/ Méthanisation	Incinération	Stockage	STEP
Nanomatériaux	6	3,1	1,5	4	3,8	4
OGM	3	1,5	4	3	2	3
Résidus pharma	3	1,5	2,5	3	3	5
Pesticides	5	1,7	3,5	3	2,3	4,2
Micropolluants	4	4,0	3,5	4,5	4,5	5

Légende : 1 = probabilité nulle ; 2 = probabilité faible ; 3 = probabilité moyenne ; 4 = probabilité élevée ; 5 = quasi-certitude

Pour les nanomatériaux, la filière de traitement dépend du type de nanoparticule considéré : ainsi, les NTC sont plus attendus en stockage, et les nanomédicaments avec les DASRI et donc en incinération ou en STEP. La présence de nano-Ag dans les STEP résulte de l'abrasion des NP à partir des textiles lors des lavages. A ce sujet, des études sont en cours quant à la caractérisation du facteur « fin de vie » qui devrait permettre de quantifier la quantité de NP encore présentes dans un produit en fin de vie, notamment pour des textiles contenant du nano-Ag, de la crème solaire contenant du TiO<sub>2</sub> et des raquettes de tennis contenant des NTC (études menées par l'Université Technique du Danemark).

Concernant les OGM, peu de réponses ont été obtenues. Ils sont globalement plus attendus dans les filières biologiques (compostage et méthanisation), du fait de leur utilisation en agriculture (production de déchets verts). Cependant, la possibilité de leur présence en STEP a également été citée, notamment s'agissant des OGM utilisés dans la biodétection.

Les résidus pharmaceutiques sont plus attendus en incinération et STEP, voire dans les filières biologiques (compostage et méthanisation), si l'on prend en compte les produits vétérinaires (effluents agricoles).

Pour les pesticides, ADIVALOR considère toujours un flux maîtrisé donc une probabilité de présence nulle dans les filières biologiques et faible dans les autres filières. A l'inverse, associations et scientifiques estiment que la probabilité de leur présence est très forte (quasi certaine) dans les filières suivantes :

- en compostage (compostage des boues de STEP et des déchets verts),
- en STEP (via les effluents des ménages).

La distinction peut s'expliquer par la prise en compte des résidus de pesticides issus des ménages, non pris en charge par la filière ADIVALOR, et qui se retrouvent dans les déchets dangereux diffus des ménages ou dans les effluents ménagers.

Pour les micropolluants, même si la probabilité de présence dépend une fois de plus de la substance considérée, elle est globalement très forte dans l'ensemble des filières, avec une tendance un peu plus faible dans les filières compostage/méthanisation, du fait de la sélection des déchets organiques et plus forte en STEP et recyclage, via les déchets plastiques et DEEE.

#### II.3.1.4 Degré de gravité (effets potentiels)

Un faible nombre d'experts se sont exprimés par rapport au degré de gravité lié à la présence des nouvelles substances dans les filières de traitement des déchets. Les réponses indiquent globalement des effets potentiels mineurs, voire nuls exceptés pour les STEP.

Pour les micropolluants, les effets dépendent de la substance considérée. Les désinfectants ont été cités comme pouvant avoir un impact sur le traitement en STEP.

**Tableau 36 : Degré de gravité lié à la présence des différentes substances dans les filières de traitement des déchets.**

Substance	Nombre de répondants	Degré de gravité lié à la présence dans la filière de traitement (valeur moyenne)				
		Recyclage	Compostage/ Méthanisation	Incinération	Stockage	STEP
Nanomatériaux	3	2	1	2	2	2,3
OGM	2	1,5	1,5	1	1,5	1,5
Résidus pharma	2	NSP	2	1	3	2,8
Pesticides	4	1,5	2,5	1	1,5	2,4
Micropolluants	3	2	2,5	2	2	3,5

Légende : NSP : Ne sait pas ; 1 = effet nul ; 2 = effets mineurs ; 3 = effets significatifs ; 4 = effets critiques ; 5 = effets catastrophiques

### II.3.1.5 Niveau de complexité pressenti du traitement de déchets

De manière similaire, peu d'experts ont répondu quant au niveau de complexité pressenti pour le traitement des déchets contenant des polluants émergents.

**Tableau 37 : Niveau de complexité du traitement des déchets lié à la présence des différentes substances.**

Substance	Nombre de répondants	Niveau de complexité du traitement des déchets (valeur moyenne)
Nanomatériaux	2	2,5
OGM	1	2
Résidus pharma	3	3,5
Pesticides	3	3,3
Micropolluants	2	4

Légende : 1 = traitement simple en mélange avec les OM / DIB ; 2 = traitement en tant que DIS ; 3 = traitement spécialisé avec mise en place d'une filière appropriée ; 4 = traitement efficace pour la substance considérée mais produits de transformation non traités ; 5 = absence de traitement efficace disponible

Pour les nanomatériaux, des traitements spécifiques sont pressentis, mais cela dépend du type de NP. Ainsi, pour le TiO<sub>2</sub> et les NTC, un traitement simple avec les OM apparaît suffisant.

Pour les résidus pharmaceutiques et les micropolluants, des traitements spécifiques sont jugés nécessaires. Par ailleurs, la question des produits de transformation est soulevée par plusieurs experts.

Pour les pesticides, ADIVALOR précise qu'une filière est déjà en place pour les professionnels.

La question du coût de ces traitements a également été soulevée : alors qu'une filière multi-barrière couplant différentes technologies (méthodes de séparation et méthodes de destruction des polluants) devrait permettre théoriquement de traiter l'ensemble des substances, un compromis entre le coût et le degré d'efficacité des traitements doit être trouvé.

### II.3.1.6 Quantité d'information disponible

Globalement, les informations sur les résidus pharmaceutiques et les pesticides sont jugées suffisantes par les personnes ayant répondu. A l'inverse, il est indiqué que le niveau d'information disponible sur les nanomatériaux est faible et très variable pour les micropolluants (dépend de la substance considérée). La grande variété de substances au sein de ces catégories (> 4000 pour les substances pharmaceutiques) et le peu de connaissance de ces substances et de leurs propriétés a été mise en évidence.

Ce résultat reflète le besoin d'informations techniques pour les experts s'intéressant au sujet des nanomatériaux en fin de vie, pour lesquels les recherches n'en sont qu'à leurs débuts.

**Tableau 38 : Niveau d'information disponible.**

Substance	Nombre de répondants	Niveau d'information disponible (valeur moyenne)
Nanomatériaux	6	2,2
OGM	3	3
Résidus pharma	3	3,5
Pesticides	5	4
Micropolluants	5	3

Légende : 1 = absence d'information ; 2= informations rares ; 3 = informations existantes mais non validées ; 4 = informations existantes et faisant l'objet d'un relatif consensus ; 5 = informations suffisantes et faisant l'objet d'un large consensus

### II.3.1.7 Substitution par d'autres substances

Les propositions des différents experts sont résumées dans le tableau suivant.

**Tableau 39 : Propositions de substitution.**

Substance	Nombre de répondants	Proposition
OGM	1	- Utiliser des gènes largement répandus dans l'environnement
Résidus pharma	2	- Remplacement de l'excipient pour mieux cibler le point d'action. - Molécules anticancéreuses couplées à des anticorps monoclonaux. - Produits pharmaceutiques à impact environnemental réduit.
Pesticides	3	- Traitements biologiques - Pesticides « verts » - Abandon des organochlorés et des organophosphorés
Micropolluants	2	- Nouveaux types de plastifiants (non détaillé) - Nouveaux types de surfactants (non détaillé) - Retardateurs de flamme non halogénés à la place des bromés

Pour les micropolluants, plusieurs nouveaux additifs sont en cours de développement en remplacement des substances actuellement utilisées (ex : retardateurs de flamme non halogénés). Les personnes consultées n'ont cependant pas détaillé leur réponse à ce sujet.

### II.3.2 Phase 2 : Nouvelles substances émergentes

Cette partie du questionnaire a été remplie (partiellement ou en totalité) par 5 experts. A cela s'ajoutent les substances citées par un expert supplémentaire (via un échange d'email).

Les experts consultés ont indiqué avoir dressé une liste à titre d'exemple et en aucun cas comme liste de composés prioritaires à retenir (que ce soit par rapport à leur niveau de dangerosité, leur potentiel de présence, leur difficulté à être traitée ou leur impact sur les traitements de déchet classiques). En effet, devant le grand nombre de substances existantes et le peu d'informations disponibles quant à leur devenir dans les déchets, l'établissement d'une telle liste prioritaire est jugé impossible.

De manière générale, il a été précisé que le manque évident d'information amène à une surestimation ou sous-estimation des quantités et des types de polluants présents dans les déchets. Au-delà des molécules parents, de nombreuses questions existent également concernant les produits de transformation des dites molécules.

Par ailleurs, le manque de méthodes analytiques empêche une meilleure caractérisation des déchets, mais il faut s'attendre à la présence de milliers de composés organiques dans les déchets.

#### II.3.2.1 Liste de substances citées

Les substances ayant été citées sont présentées dans le tableau suivant. Il convient de noter qu'il s'agit d'une liste sans classement, ni sélection, ni justification quant à la toxicité ou probabilité de présence dans les déchets. Cette liste a par ailleurs été établie par addition de plusieurs propositions et ne reflète donc pas l'opinion générale, mais plutôt une somme d'exemples.



**Tableau 40 : Liste de nouvelles substances émergentes citées.**

Catégorie	Substances	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Exp6	TOTAL
Phtalates	Phtalates (général)		1	1				2
	Plastifiants (Bis(2-methoxyethyl)phtalate (DMEP))	1						1
	Di(isononyl) phtalate (DINP) et Di(isodecyl) phtalate (DIDP) = possibles substituts du DEHP	1						1
Bisphénols	BPA (général)		1	1				2
	BPS et composés similaires			1				1
Retardateurs de flamme	Retardateurs de flamme non halogénés				1			1
	Retardateurs de flamme halogénés			1				1
	Mélamine (retardateur de flamme à base d'azote)	1						1
Autres	Mercure des ampoules à basse consommation	1						1
	Métaux lourds			1				1
	Ethers de glycol (éthylène et propylène)	1						1
	COV (issus de procédés de combustion)	1						1
	2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline (MOCA)	1						1
	N,N-Diméthylacetamide (DMAC)	1						1
	PVC			1				1
	Filtres UV (utilisés en cosmétique et dans les plastiques, en particulier les Benzophenones)			1				1
	Perturbateurs endocriniens			1				1
	Parabènes			1				1
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	1			1	1		3
	Drogues illégales				1			1
	ATNC (prions)						1	1
Hormones de synthèse						1	1	

Parmi ces substances, la plupart peuvent être classées dans la catégorie « micropolluants émergents » : c'est le cas des phtalates, des bisphénols, des parabènes, des retardateurs de flamme, etc. L'intérêt de cette liste est de mettre en évidence les substances qui, aux dires des experts consultés, semblent les plus pertinentes quant à l'impact de leur présence dans les déchets. On remarque notamment que ces substances reprennent en partie les substances qui font actuellement l'objet de discussions que ce soit au niveau réglementaire, scientifique ou médiatique.

La catégorie des **composés perfluorés** (PFOS/PFOA, exemple: téflon), citée par 3 experts, mériterait une étude plus approfondie de par leur persistance, présence avérée dans l'environnement et impact environnemental et sanitaire (cf. Annexe 2). De plus, cette substance a aussi été citée par une personne appartenant à une association de protection de l'environnement, interviewée lors de la première phase de l'étude.

A l'inverse, d'autres substances citées n'ont pas été traitées jusqu'à présent dans cette étude : les ATNC (Agents Transmissibles Non Conventionnels ou prions), les hormones de synthèse, les COV, le mercure des ampoules basses consommation.

### II.3.2.2 Informations sur les substances

Le Tableau 41 synthétise les informations apportées par les experts sur les différentes substances citées, en réponse au questionnaire.

Globalement les substances citées sont déjà incorporées à des produits du quotidien et par conséquent largement présentes dans les déchets. La quantité d'informations disponibles est très variable selon les groupes de substances et les substances elles-mêmes. Par ailleurs, pour certaines substances, les personnes contactées ne sont pas forcément en accord quant à la quantité d'informations disponibles (cas du BPA et des phtalates).

Pour plusieurs substances, les experts contactés n'ont pas pu se prononcer quant à leur écotoxicité.



**Tableau 41 : Informations sur les nouvelles substances émergentes.**

Catégorie	Substances	Information disponible *	Ecotoxicité	Stade de développement **
Phtalates	Phtalates (général)	2 + 5	Perturbateur endocrinien	4
	Plastifiants (ex : DMEP)	2	NSP	2
	DINP et DIDP	1	NSP	NSP
Bisphénols	BPA (général)	2 + 4	Perturbateur endocrinien	4
	BPS et composés similaires	4,5	Perturbateur endocrinien et persistant	4
Retardateurs de flamme	Retardateurs de flamme non halogénés	2	NSP	4
	Retardateurs de flamme halogénés	4	Perturbateur endocrinien	4
	Mélamine	2	NSP	4
Autres	Mercuré des ampoules à basse consommation	4	Oui	4
	Métaux lourds	5	Toxique	4
	Ethers de glycol (éthylène et propylène)	1	NSP	4
	COV (issus de procédés de combustion)	De 2 à 5, fonction du composé	Fonction du composé	4
	MOCA	2	Oui	4
	DMAC	2	Oui	4
	PVC	5	Toxique, Précurseur de dioxines	4
	Filtres UV (en particulier les Benzophenones)	4,5	Perturbateur endocrinien et toxique	4
	Perturbateurs endocriniens	4,5	Perturbateur endocrinien	4
	Parabènes	4,5	Perturbateur endocrinien	4
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	4	Persistant	4
	Drogues illégales	2	NSP	3,5
	ATNC	NSP	NSP	NSP
	Hormones de synthèse	NSP	NSP	NSP

\* Légende : 1 = absence d'information ; 2 = informations rares ; 3 = informations existantes mais non validées ; 4 = informations existantes et faisant l'objet d'un relatif consensus ; 5 = informations suffisantes et faisant l'objet d'un large consensus

\*\* Légende : NSP = Ne sait pas ; 1 = substance au stade de la recherche en laboratoire ; 2 = substance en phase de début de commercialisation, en faibles quantités ; 3 = substance en phase de commercialisation, en quantités assez importantes ; 4 = substance déjà incorporée à des produits du quotidien et par conséquent largement présente dans les filières de traitement de déchets

### I.3.2.3 Types de déchets concernés

Les substances considérées concernent tout type de déchets, et particulièrement les DMA (Déchets Ménagers et Assimilés) puisqu'il s'agit de produits courants (additifs plastiques et autres). Des DI (Déchets Industriels) peuvent également être concernés, via les solvants, peintures et autres.

Les eaux usées sont également citées.

Par ailleurs, une évolution forte des flux est attendue pour la plupart des substances.

**Tableau 42 : Présence des nouvelles substances émergentes dans les déchets.**

Catégorie	Substances	Evolution des flux *	Type de produits	Types de déchets
Phtalates	Phtalates (général)	NSP	Plastiques	DMA, DIB
	Plastifiants (ex : DMEP)	NSP	Plastiques	DMA (Plastiques)
	DINP et DIDP	3	Plastiques	Plastiques
Bisphénols	BPA (général)	NSP	Plastiques	DMA, DIB
	BPS et composés similaires	NSP	Plastiques	
Retardateurs de flamme	Retardateurs de flamme non halogénés	NSP	Electronique, textile, plastiques	DMA, DI
	Retardateurs de flamme halogénés	3,5	Electronique, meubles, textile, véhicules	NSP
	Mélamine	4	Electronique, meubles, textile, véhicules	NSP
Autres	Mercure des ampoules basse consommation	4	Ampoules basse consommation	Ampoules
	Métaux lourds	NSP	NSP	NSP
	Ethers de glycol (éthylène et propylène)	4	Colles, encres, peintures, vernis, diluants, teintures pour cheveux, lave-vitres, fluides de coupe, dégraissants.	DIS (Solvants usagés, peintures)
	COV (issus de procédés de combustion)	4	Issus de procédés de combustion	NSP
	MOCA	NSP	Industrie des polyurethanes	DMA (Plastiques)
	DMAC	NSP	Pesticides, fertilisants Composant électriques et électroniques	DMA (Plastiques), DEE, DIS (produits de nettoyage industriel, solvants)
	PVC	NSP	NSP	NSP
	Filtres UV (Benzophenones)	NSP	Cosmétiques, plastiques et caoutchouc	NSP
	Perturbateurs endocriniens	NSP	NSP	NSP
	Parabènes	NSP	Cosmétiques, nourriture	NSP
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	3	Papier, polymères, composés imperméables, protections incendies, mousses, textiles, emballages alimentaires	DMA, eaux usées
	Drogues illégales	Variable	NSP	DMA, déchets médicaux
	ATNC (prions)	NSP	NSP	DASRI
Hormones de synthèse	NSP	NSP	NSP	

\* Légende : 1 = pas d'évolution prévue ; 2 = évolution lente ; 3 = évolution modérée ; 4 = évolution rapide

#### II.3.2.4 Traitements des déchets associés

Pour la plupart des substances, la probabilité de présence dans les déchets est très élevée. Attention, il convient de rappeler que le terme « déchet » inclut en plus des déchets solides les eaux usées.

Peu de réponses ont été obtenues sur les effets potentiels liés à la présence de ces substances dans les déchets : des effets significatifs sont attendus pour les phtalates, le BPA et les composés perfluorés. Par conséquent, les experts consultés n'ont **pas donné de réponse quant au niveau de complexité pressenti relativement au traitement de déchet** contenant chacune des substances.

Une précision a été fournie par rapport à la dégradation du BPA en milieu anaérobie (i.e. en ISDND ou en méthanisation), en référence aux travaux de Limam (2010) : cette substance ne semble pas se dégrader lors de la digestion anaérobie contrairement au phénol. Le caractère récalcitrant de ce composé explique certainement pourquoi on peut le retrouver en quantité importante dans les lixiviats des ISDND notamment.

**Tableau 43 : Impact de la présence de ces substances sur le traitement des déchets.**

Catégorie	Substances	Nature du risque			Probabilité de présence*	Effets potentiels**
		RRE	RSTD	RITT		
Phtalates	Phtalates (général)	X			5	3
	Plastifiants (ex : DMEP)	X			3	NSP
	DINP et DIDP				NSP	NSP
Bisphénols	BPA (général)	X			5	3
	BPS et composés similaires	X	X		5	NSP
Retardateurs de flamme	Retardateurs de flamme non halogénés	X			5	NSP
	Retardateurs de flamme halogénés	X	X	X	5	NSP
	Mélamine				NSP	NSP
Autres	Mercure des ampoules à basse consommation	X	X		5	NSP
	Métaux lourds	X	X	X	5	NSP
	Ethers de glycol (éthylène et propylène)	X	X		4	NSP
	COV (issus de procédés de combustion)	X	X		5	NSP
	MOCA	X			3	NSP
	DMAC	X	X		3	NSP
	PVC	X	X	X	5	NSP
	Filtres UV (en particulier les Benzophenones)	X	X		5	NSP
	Perturbateurs endocriniens	X	X		5	NSP
	Parabènes	X	X		5	NSP
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	X	X	X	5	3
	Drogues illégales	X			5	2
	ATNC (prions)				NSP	NSP
	Hormones de synthèse				NSP	NSP

\* Légende : 1 = probabilité nulle ; 2 = probabilité faible ; 3 = probabilité moyenne ; 4 = probabilité élevée ; 5 = quasi-certitude

\*\* Légende NSP : Ne sait pas ; 1 = effet nul ; 2 = effets mineurs ; 3 = effets significatifs ; 4 = effets critiques ; 5 = effets catastrophiques

RRE : risque de rejet dans l'environnement

RSTD : risque sanitaire pour les travailleurs du déchet

RITT : risque d'interférence/inhibition des traitements des déchets

### III. Projets de R&D en cours

Outre les éléments de réponse présentés précédemment, les échanges avec les différents experts (par email, téléphone ou de visu) ont permis de collecter des informations complémentaires, en particulier en ce qui concerne des projets de recherche en cours, non identifiés dans la phase bibliographique, faute de publications à ce stade. Le Tableau 44 établit une liste (non exhaustive) de projets en cours pouvant donner des indications sur les nanomatériaux et les micropolluants émergents dans les déchets.

**Tableau 44 : Projets de R&D en cours sur les nanomatériaux et les micropolluants émergents.**

Equipe	Projet	Description
<b>Nanomatériaux</b>		
VTT Technical Research Centre of Finland + Nanogate (Jussi Lyyräinen et Jouni Hokkinen)	Nanosustain WP5 : Development of innovative solutions for recycling and final treatment	Détermination du <b>comportement de nanoparticules de ZnO</b> associées à du verre lors du processus de <b>recyclage</b> .
VTT Technical Research Centre of Finland (Minna Vikman et Anu Kapanen)	2010 - <a href="http://www.nanosustain.eu">www.nanosustain.eu</a>	Evaluation de la <b>biodégradabilité de la nanocellulose en compostage</b> .
VTT Technical Research Centre of Finland (Margareta Wahlström)		Détermination de méthodes pour évaluer le <b>relargage potentiel de NP stockées en ISDND</b> .
VTT Technical Research Centre of Finland + University of Eastern Finland (Jussi Lyyräinen, Jouni Hokkinen et Jorma Jokiniemi)		Détermination du <b>comportement et du relargage de NTC lors de l'incinération de matériaux composites epoxy-NTC</b> .
ADEME + INERIS Ecole des Mines de Nantes Trédi	NanoFlueGas 2011 - 2013	<b>Caractérisation et réduction des émissions particulaires issues de l'incinération</b> des déchets contenant des nanomatériaux manufacturés.
ADEME + LNE	Innanodep 2011 - 2013	<b>Incinération de nanomatériaux</b> et dégagements de particules.
ETH Zurich (Tobias Walser, Ingrid Hincapie)	<a href="http://www.ifu.ethz.ch/ESD/research_2/nano_EN">http://www.ifu.ethz.ch/ESD/research_2/nano_EN</a> 2009- 2013	<b>Analyse du cycle de vie de nanomatériaux (inclut l'incinération)</b> .
Institute of Waste Management, University of natural resources and life sciences, Vienna (Marion Huber-Humer)	2011 -	<b>Compostage de nanomatériaux</b> , plus précisément de « quantum dots ».
<b>Micropolluants émergents</b>		
INERIS / ADEME	Epanchage de boues/compost et molécules émergentes Résultats en 2013.	Caractérisation des <b>substances émergentes dans les boues urbaines et les composts de boues urbaines</b> : quantification analytique, impact écotoxicologique et risque sanitaire
INERIS / ONEMA	Résultats disponibles à partir de fin septembre 2011	Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement en vue de la production d'une version actualisée d'un guide de recommandations techniques sur la <b>mesure des micropolluants dans les rejets canalisés</b> .
Lund University (Van Praagh)		<b>Polluants organiques émergents dans les lixiviats</b> .
Dresden University of Technology European and international experts (Bernd Bilitewski)	RISKCYCLE 2009 – 2012 <a href="http://www.wadef.com/projects/riskcycle">www.wadef.com/projects/riskcycle</a>	Programme de coordination de projets de recherche relatifs à la présence de micropolluants dans les matériaux en fin de vie.

### III.1 Projets relatifs aux nanomatériaux dans les déchets

Les études relatives aux **nanomatériaux** dans les déchets (ou dans les produits en fin de vie) en sont encore à leurs débuts et une proposition de constitution d'un groupe de travail de l'IWWG (*International Waste Working Group*) a été lancée lors de la conférence Sardinia 2011 (*Session Nanowaste Issue*, 4/10/11). Dans ce cadre, une définition du terme de nanodéchets a été donnée : ce terme englobe tout nanomatériau collectable. Ainsi, ce qui n'est pas collectable est hors définition et considéré comme de la pollution.

Deux types de nanodéchets peuvent être distingués : les déchets souillés par des nanoparticules (NP contenues dans les déchets de manière non intentionnelle) et les nanoproduits en fin de vie. Les participants à cette session se sont accordés sur le fait que très peu d'études avaient été réalisées sur l'incinération des nanomatériaux. Outre le relargage par les fumées, qui fait l'objet de plusieurs études, la question de la lixiviation des NP potentiellement présentes dans les cendres d'incinération a été soulevée.

Le coordinateur Rudolf Reuther du programme NanoSustain insiste sur la reproductibilité des essais expérimentaux réalisés sur les nanoparticules (Nanosustain, 2012) : en effet, les différents ordres de grandeur de taille de particules, qui peuvent être sous forme liée ou libre dans un produit ou matériel, rendent la reproductibilité des résultats difficile. Par ailleurs, les nanomatériaux changent facilement de comportement lorsqu'ils sont modifiés (fonctionnalisation de surface ou interne) ou exposés à différents milieux ou matrices. Il précise également que du fait de leur petite taille et de leur grande surface spécifique, les NP ont tendance à être instables et à s'agréger ou s'agglomérer.

Dans le cadre de ce programme NanoSustain, plusieurs études ont trait au devenir des NP lors de la fin de vie des produits les contenant (WP5) :

- **Recyclage de verre contenant des NP de ZnO** : L'objectif de l'étude est de déterminer si des NP sont émises durant le processus de recyclage de vitres en verre contenant des NP de ZNO (pro.Glass Barrier 401, produit par Nanogate). Le chauffage et la fusion du verre sont réalisés dans un four à induction (températures de l'ordre de 700 à 1 500 C°. Les particules sont détectées à l'aide d'équipements standards de détection des aérosols et analysées à l'aide d'un microscope électronique. Des premiers résultats ont été obtenus : une augmentation du diamètre des particules avec la température du four a été observée.
- Evaluation de la **biodégradabilité de la nanocellulose en compostage** : La structure microfibreuse de la nanocellulose est particulière et peut résulter en des comportements spécifiques dans l'environnement. Des tests à petite échelle en milieu liquide puis des tests dans du compost ont été initiés courant 2011.
- **Relargage potentiel de NP stockées en ISDND** : la première étape de l'étude est d'élaborer des méthodes adaptées pour mesurer les NP dans la phase liquide et évaluer la fiabilité de la mesure pour des études de relargage.
- Détermination du **comportement et du relargage de NTC lors de l'incinération de matériaux composites epoxy-NTC** : les émissions de NP à l'atmosphère durant l'incinération d'époxy contenant des NTC seront étudiées à l'échelle du laboratoire. Cette étude devrait être lancée courant 2012.

L'objectif du projet NanoFlueGas, coordonné par l'INERIS, est de sécuriser l'incinération des déchets contenant des nanomatériaux. Bien que l'oxydation totale des nanomatériau durant l'incinération soit probable, il existe peu d'information jusqu'à présent sur leur devenir final (Backman et al., 2011). Ainsi, ce programme vise à mieux comprendre les mécanismes de relargage éventuel de nanoparticules lors de la combustion de nano-déchets, dans une optique de réduction des émissions, ainsi qu'à évaluer l'efficacité des procédés afin d'adapter et d'optimiser le traitement des effluents. Les premiers travaux visent à identifier les gisements contenant des nanomatériaux, sélectionner trois nanomatériaux représentatifs puis choisir les procédés d'incinération les plus proches de ceux utilisés sur le terrain. La société Trédi étudiera ensuite les lignes de traitement existantes pour sélectionner les procédés les plus efficaces dans le traitement de nanomatériaux. L'INERIS et l'Ecole des Mines se partagent, quant à eux, le volet expérimental du projet : compréhension des mécanismes d'émissions, caractérisation des nanomatériaux présents dans les fumées des pilotes d'incinération, étude de la faisabilité d'un procédé de traitement des fumées adapté aux nano-déchets.

### III.2 Projets relatifs aux micropolluants dans les déchets

Concernant les **micropolluants émergents**, les études sur les boues de STEP sont bien avancées. Les résultats de l'étude menée par l'INERIS pour le compte de l'ONEMA prévus initialement pour fin septembre 2011 sont en cours de parution. Le projet ARMISTIQ (Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques), mené par l'IRSTEA, Suez Environnement et l'université de Bordeaux, prolonge de 2010 à 2012 les travaux entrepris avec l'étude AMPERES, avec un axe de travail spécifique aux boues d'épuration.

L'IRSTEA mène également un projet visant à évaluer la toxicité des lixiviats d'ISDND et à identifier les agents chimiques responsables (Projet Toxlix, co-financé par l'ADEME, 2011-2014).

Plusieurs études relatives à la présence de micropolluants émergents dans les lixiviats d'ISDND sont également en cours ; une revue bibliographique récente a notamment mis en évidence que parmi 916 substances détectées dans les lixiviats, plus de 20 % n'ont pas pu être identifiées (absence de N° CAS) et que la majorité des substances identifiées présente un risque pour l'environnement (persistance, toxicité, bioaccumulation). Ceci renforce l'idée qu'il existe une multitude de nouvelles substances présentes aux différents stades du traitement des déchets, mais que leur identification n'en est qu'à son début.

Le programme Riskcyle (*Risk-based management of chemicals and products in a circular economy at a global scale*), initié en 2009 et financé par l'UE vise à coordonner des projets de recherche relatifs à l'impact de la présence de micropolluants dans les matériaux en fin de vie (et par conséquent dans les déchets) et en particulier lors de leur recyclage. Il vise à identifier les besoins futurs en R&D nécessaires à l'établissement d'une méthodologie d'évaluation des risques pour la production de produits chimiques et de biens.

Ainsi, le devenir et le comportement des additifs dans six secteurs en particulier sont évalués :

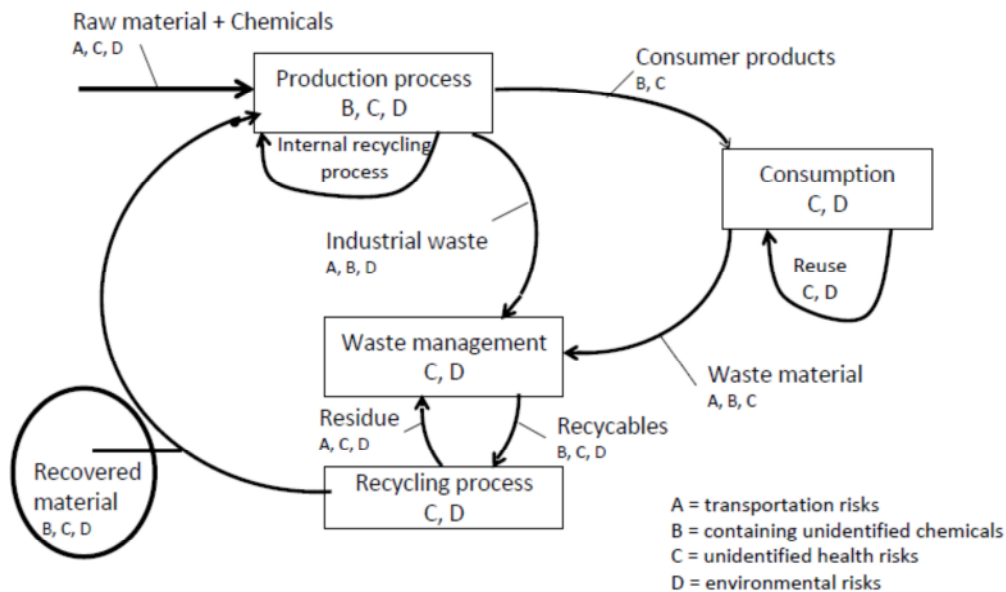
- additifs utilisés dans l'industrie textile ;
- retardateurs de flamme, en particulier les retardateurs de flamme bromés tels que le PBDE et le HBCD, dans les industries de l'électronique et du textile ;
- métaux lourds tels que le chrome, dans l'industrie du cuir ;
- biocides dans l'industrie du papier.

Les composés étudiés dans le cadre de cette étude sont présentés plus en détail dans Tableau 45.

**Tableau 45 : Liste de composés étudiés dans le cadre de Riskcyle (Bilitewski et al., 2012).**

Secteur industriel	Substance	Autre dénomination	# CAS
Lubrifiants	Perfluoro octane sulfonate	PFOS	2795-39-3
	Perfluoro octanoic acid	PFOA	335-67-1
	Nonylphenoxy acetic acid	NPAA	3115-49-9
Textiles	Hexabromocyclododecane	HBCDD	25637-99-4
	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol	Triclosan	3380-34-5
Plastiques	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7
	Plomb	Pb(II)	-
	Tri-n-butyltin hydride	Tributylstannane	688-73-3
Electronique	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl éther	BDE 47	5436-43-1
	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl éther	BDE 99	60348-60-9
	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl éther	BDE 100	189084-64-8
	Decabromodiphenyl ether	BDE 209	1163-19-5
	Plomb	Pb(II)	-
	Triphenyl phosphate	TPP	115-86-6
Cuir	Mercure	Hg (II)	
	Pentachlorophenol	PCP	87-86-5
	(Benzothiazol-2-ylthio) methyl thiocyanate	TCMTB	21564-17-0
Papier	4,4'-Isopropylidenediphenol	Bisphénol A (BPA)	80-05-7
	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2
	5-Chloro-2-methyl-isothiazolin-3-one	CMI	26172-55-4
	2-Methyl-2-isothiazolin-3-one	MI	2682-20-4

La Figure 24, issue de Bilitewski *et al.* (2012), synthétise les risques liés à la présence de composés chimiques dans un processus de recyclage. Le fait de fermer la boucle (économie circulaire) apporte des risques nouveaux, liés à la présence de composés non identifiés, que ce soit au stade de la production, de la consommation ou du traitement des déchets.



**Figure 24 : Risques liés à la présence de composés chimiques dans un processus de recyclage (Bilitewski *et al.*, 2011).**

La question de l'accumulation des additifs lors du recyclage des plastiques est notamment soulevée puisque, comme le précise le coordinateur du projet (Bilitewski *et al.*, 2011), pour l'Allemagne, une très grande majorité des plastiques en circulation a déjà été recyclée (> 80 %). Parmi les problématiques auxquelles sont confrontés les recycleurs de matières plastiques, on peut citer les difficultés liées au recyclage de matières plastiques en mélange et des flux de matières mal ou insuffisamment identifiés. Ceci pose d'autant plus de problèmes étant donné que les composés chimiques se doivent d'être le plus stable possible pour être intégrés aux différents matériaux et sont donc plus facilement accumulés dans les nouveaux produits recyclés.

A titre d'exemple, le bisphénol A (BPA) est largement utilisé en tant qu'intermédiaire dans la production de polycarbonate (PC) et de résines epoxy. Une étude allemande récente a démontré une activité estrogène liée à la migration de composés endocriniens à partir de bouteilles en plastiques d'eau minérale (Wagner et Oehlmann, 2009). Contrairement au PC, le PET ne devrait pas contenir de BPA ni de DEHP. Bilitewski *et al.* (2012) émettent l'hypothèse d'une migration du DEHP du PET vers le PC utilisé pour la production de bouteilles d'eau minérales en plastiques, lors du procédé de recyclage. Cette hypothèse est cependant controversée, puisque plusieurs sources de contamination peuvent être avancées : au niveau des chaînes d'embouteillage, au niveau des bouchons ou même comme bruit de fond dans les laboratoires analysant les phtalates (Bach *et al.*, 2012). L'Académie de Médecine française, dans son rapport du 9/11/2011 sur les perturbateurs endocriniens de l'environnement et leurs risques potentiels en cancérologie recommande qu'un effort soit réalisé pour ne pas recycler les emballages contenant des BPA ou phtalates.

De même, concernant l'industrie du papier, du BPA peut être introduit dans les eaux usées et différents types de papiers, à partir du recyclage de papier thermique. Ainsi le papier toilette, produit principalement à partir de papier recyclé comporte une forte concentration en BPA. Similairement, l'encre d'imprimerie (et ses composés : notamment composés aromatiques polycycliques) contamine le carton d'emballage produit à partir de papier journal et qui peut être utilisé en particulier pour l'emballage alimentaire, malgré la présence de résidus aromatiques polycycliques excédent de plus 10 fois les seuils pour la nourriture (Bilitewski *et al.*, 2012).



Larsen *et al.*, (2011) soulignent l'importance de fonctionner par Analyse du Cycle de Vie (ACV) pour évaluer l'impact des additifs dans les différents produits. Ils mettent également en évidence le manque de données relatives au recyclage, en termes d'impact environnemental pour pouvoir boucler les ACV. Une des raisons avancées est le focus sur la partie énergétique des ACV jusqu'à présent, mais aussi le manque de consensus sur la manière d'inclure la toxicité.

## IV. Croisement de listes de polluants

Afin de compléter la liste de nouvelles substances émergentes préétablie (à partir des enquêtes auprès d'experts volontaires) et partant du constat qu'une telle liste n'existait pas et était difficile à établir pour les déchets, un croisement de plusieurs listes de substances polluantes nouvelles a été réalisé en considérant différents milieux (eaux de surface et eaux souterraines, air ambiant, eaux usées et boues).

### IV.1 Listes considérées

Ce travail de croisement se base sur 10 listes nationales et internationales récentes (établies entre 2007 et début 2012), éditées par des institutions, des associations, des groupements d'experts ou dans le cadre de réglementation. Les listes considérées et leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 46. Elles sont décrites ci-après.

**Tableau 46 : Récapitulatif des listes de nouvelles substances considérées.**

Nom *	Groupe de travail	Date d'édition **	Matrice	Nombre de substances ***
<b>REACH</b>	ECHA / CE	14/02/2012	Produits divers	73
<b>Liste PIC</b>	CE	27/01/2012	Produits divers	170
<b>NORMAN</b>	Réseau NORMAN (UE)	6/03/2011	Matrices diverses	744
<b>POP</b>	Convention de Stockholm /UNEP	25/05/2011	Matrices diverses	23
SIN list 2.0	Chemsec	01/05/2011	Produits divers	378
Projet ScorePP	ScorePP / CE	21/07/2008	Eaux usées et boues de STEP	68
<b>Directive Cadre sur l'Eau (DCE)</b>	CE	24/12/2008 31/01/2012	Eaux	33 + 15
RSDE2	INERIS (coordinateur)	2005-2011	Eaux	118
Plan micropolluants 2010-2013	Groupe national d'experts	13/10/2010	Eaux	823
<b>VLEP</b>	Groupe national d'experts	27/10/2007	Air	58

\* Les noms de listes en gras revêtent un caractère réglementaire.

\*\* Date d'édition de la dernière version

\*\*\* Nombre de substances (identifiées par N°CAS) ou catégories de substances

Il est important de préciser que sur les 10 listes identifiées et incluses dans ce croisement, huit n'ont pas été établies de manière définitive, mais sont régulièrement actualisées et de nouvelles substances et/ou familles de substances peuvent être rajoutées.

#### IV.1.1 Liste REACH

Le règlement européen REACH<sup>40</sup> (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) encadre l'utilisation de produits chimiques à plusieurs niveaux : l'enregistrement des substances, leur évaluation, leur autorisation ainsi que leur restriction si elles sont jugées dangereuses. Entré en vigueur le 1er juin 2007, il a pour objectif de protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques que peuvent présenter les produits chimiques. Ainsi, le règlement se traduit par une responsabilité accrue de la part des industriels qui doivent évaluer les risques posés par les produits chimiques qu'ils utilisent ou mettent sur le marché et doivent donc obligatoirement enregistrer les substances auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA). À la date

<sup>40</sup> Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

du 15 Février 2012, 5387 substances<sup>41</sup> ont déjà été enregistrées et font partie des substances autorisées.

La liste REACH sélectionnée pour le croisement d'informations ici proposé cible les substances candidates à autorisation qui ont été identifiées en tant que **substances extrêmement préoccupantes** (SVHC : *Substance of Very High Concern*), puisqu'elles remplissent au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- Substance cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) de catégorie 1 ou 2 selon la directive 67/548/CEE (de catégorie 1A ou 1B, conformément aux sections 3.5, 3.6 et 3.7 de l'annexe 1 du règlement (CE) n° 1272/2008) ;
- Substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) ;
- Substances très persistantes et très bioaccumulables (vPvB) conformément aux critères de l'annexe XIII du règlement REACH ;
- Substances possédant des propriétés perturbant le système endocrinien ou pour lesquelles il est scientifiquement prouvé qu'elles peuvent avoir des effets graves sur la santé humaine ou l'environnement, qui suscitent un niveau de préoccupation équivalent à celui suscité par l'utilisation d'autres substances énumérées précédemment et qui sont identifiées, au cas par cas, à l'initiative d'un Etat membre ou de la commission.

Une procédure spécifique permet ensuite de décider quelles substances de la liste candidate doivent être incluses dans la liste des substances soumises à autorisation. Ainsi, si une de ces substances se retrouve, à plus ou moins long terme, dans la liste des substances autorisées, une entreprise pourra faire une demande précise à l'ECHA en vue d'utilisations spécifiques et encadrées. Cette liste de substances candidates est elle aussi publiée sur le site de l'ECHA et est régulièrement mise à jour en fonction des propositions des Etats membres et de la Commission européenne.

Les substances incluses dans la liste candidate font automatiquement l'objet d'un encadrement pendant la poursuite de l'évaluation. Par exemple, dans le cas de substances contenues dans des articles, l'obligation de communiquer certaines informations devient applicable (ECHA) :

- lorsqu'un article contient une substance de la liste des substances candidates à l'autorisation à une concentration supérieure à 0,1 % en masse, le producteur ou l'importateur doit notifier la présence de cette substance dans ces articles auprès de l'ECHA si la quantité totale de cette substance représente plus d'une tonne par an par producteur ou importateur. Cette obligation est en vigueur depuis le 1<sup>er</sup> juin 2011 et doit être remplie dans les six mois suivants l'inscription de la substance sur la liste des substances candidates.
- Le fournisseur d'articles doit, par ailleurs, communiquer à leurs destinataires professionnels les informations suffisantes dont il dispose pour permettre l'utilisation de l'article en toute sécurité, comprenant au moins le nom de la substance contenue, dès lors que la concentration de cette dernière dans l'article est supérieure à 0,1% en masse. Si le destinataire est un consommateur, ces informations doivent être fournies uniquement à la demande de ce dernier, dans un délai de 45 jours.

La dernière actualisation de cette liste de substances candidates date du 14 février 2012, via le Règlement (UE) no 125/2012 de la Commission qui modifie l'annexe XIV du règlement (CE) no 1907/2006 (REACH). Huit nouvelles substances, déjà comprises dans le croisement de listes ici effectué, viennent ainsi d'être rajoutées (phtalate de diisobutyle (DIBP) ; trioxyde de diarsenic ; pentaoxyde de diarsenic ; chromate de plomb ; jaune de sulfochromate de plomb (C.I. Pigment Yellow 34) ; rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb (C.I. Pigment Red 104) ; phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP) ; 2,4-dinitroluène (2,4-DNT)).

Il est intéressant de constater le caractère ambitieux de ce règlement qui vise l'obtention d'informations sur les risques de plus de 30.000 substances et l'identification de toutes les SVHC pertinentes d'ici 2020. L'inclusion de nouvelles substances dans la liste candidate se base sur les propriétés dangereuses de la substance visée, les volumes utilisés et la probabilité d'exposition à

---

<sup>41</sup> Dont 4244 avec des dossiers publiés. Liste disponible sur le site de l'ECHA : <http://echa.europa.eu/web/quest/information-on-chemicals/registered-substances>.

l'homme, mais l'ECHA prend aussi en compte les commentaires reçus lors de consultations publiques. Ainsi, elle valorise le travail de certains réseaux et/ou associations (NORMAN ou ChemSec, présentées ci-dessous), qui alimentent la discussion et dont le rôle est essentiel dans l'identification et la sélection de nouvelles substances candidates à évaluer.

#### IV.1.2 Liste PIC

La liste PIC (*Prior Informed Consent*) regroupe les **produits chimiques** soumis à la procédure de notification d'exportation telle que définie dans le Règlement (CE) n° 689/2008 du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux. La liste, qui figure dans la partie 1 de l'annexe I de ce règlement a été actualisée récemment par le Règlement (UE) n° 71/2012 de la Commission du 27 janvier 2012.

Ainsi, cette liste permet d'encadrer les exportations et importations de produits chimiques et définit les substances soumises à une procédure de notification. Elle inclut des « produits chimiques dangereux, tels quels en tant que substances ou contenus dans une préparation ou un article, qui ont été interdits ou strictement réglementés dans la Communauté en tant que produits phytopharmaceutiques, autres formes de pesticides ou produits chimiques industriels destinés aux professionnels ou au grand public » (Règlement (CE) n° 689/2008).

#### IV.1.3 Liste du réseau NORMAN

Le réseau NORMAN a débuté ses activités en Septembre 2005 avec le soutien financier de la Commission européenne<sup>42</sup> et il regroupe actuellement un vaste réseau de laboratoires de référence, de centres de recherche et d'organisations intéressées par la thématique de l'émergence de nouvelles substances polluantes dans l'environnement. La très grande majorité de ses membres est basée en Europe (sur 55 membres à peine deux sont basés au Canada) et 10 sont français, à savoir : le BRGM Bureau de Recherche Géologiques et Minières ; l'IRSTEA ; le Centre d'Analyses Environnementales de VEOLIA Environnement ; l'IFREMER - Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer ; l'INERIS Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques ; le LNE - Laboratoire national de métrologie et d'essais ; le LPTC - Groupe de Physico-Chimie de l'environnement - Université Bordeaux 1 ; l'ONEMA Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques ; le SAEME SAS (DANONE) ; et SUEZ Environnement – CIRSEE.

En plus de proposer des définitions qui encadrent la thématique, les groupes de travail du réseau NORMAN actualisent régulièrement leur liste de **substances émergentes les plus fréquentes**, riche de plus de 750 substances et familles de substances. Ces dernières sont sélectionnées par les experts appartenant au réseau, sur la base de citations faites dans la littérature scientifique, et en tenant compte de la définition de « substances émergentes » et « polluants émergents » proposé par le réseau.

La liste de substances fournie est classée par catégories et sous-catégories, permettant un autre angle d'approche que celui des substances/familles de substances normalement proposé (additifs pour plastiques Vs. Benzylbutylphthalate (BBP) / phtalates).

#### IV.1.4 Liste POP

La convention de Stockholm a initialement défini une liste de 12 POP (**Polluants Organiques Persistents**) surnommées les « *dirty dozen* » auxquelles se sont ajoutées d'autres substances lors des réunions de la Convention des Parties :

- lors de sa quatrième réunion qui s'est tenue en mai 2009, la Conférence des Parties a adopté des amendements aux annexes A, B et C de la Convention de Stockholm, ce qui a permis d'inclure neuf nouveaux polluants organiques persistants ;
- lors de sa cinquième réunion qui s'est tenue deux ans plus tard, la Conférence des Parties a adopté un amendement à l'annexe A de la Convention de Stockholm et a rajouté à la liste initiale l'endosulfan ainsi que ses isomères.

---

<sup>42</sup> NORMAN project - 6th Framework Programme – Priority 6.3 - Contract N° 018486.

En plus des substances rajoutées lors des deux dernières réunions, cinq nouvelles substances ont été proposées et sont actuellement à l'étude (elles n'ont pas été incluses dans le croisement des listes élaboré) : *Hexabromocyclododécane* ; *Short-chained chlorinated paraffins* ; *Chlorinated naphthalenes* ; *Hexachlorobutadiene* ; *Pentachlorophenol*.

#### IV.1.5 Liste SIN 2.0

La liste SIN (*Substitute It Now!*), basée sur certains critères de la liste REACH, regroupe 378 substances jugées **extrêmement préoccupantes** par ChemSec (*International Chemical Secretariat*). Cette dernière est « une organisation à but non lucratif dédiée à œuvrer pour un environnement sans produits toxiques. Basé à Göteborg, en Suède, ChemSec a été fondée en 2002 par quatre organisations environnementales suédoises » (ChemSec).

ChemSec a contribué activement à la mise en place du règlement REACH en proposant que les informations sur les produits chimiques dangereux soient communiquées tout au long de la chaîne d'approvisionnement et a contribué à renforcer le concept de substitution des substances dites extrêmement préoccupantes.

Elle s'efforce actuellement d'informer toute personne ou organisme intéressé par le sujet et actualise régulièrement sa propre liste de substances au fur et à mesure que de nouvelles informations sont rendues disponibles. Pour cela, ChemSec se base sur un réseau d'acteurs multiples qui alimentent en permanence le projet. Les acteurs incluent entre autres des ONG européennes et américaines mais aussi quelques entreprises partenaires.

#### IV.1.6 Liste du projet SCOREPP

Le projet ScorePP (*Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Pollutants*)<sup>43</sup> s'est attaché à lister les **substances prioritaires** présentes dans les eaux usées domestiques, recensées dans deux des rapports du projet (Donner *et al.*, 2008 ; Donner *et al.*, 2010). ScorePP, mené pendant la période d'Octobre 2006 à Mars 2010, a permis, entre autres :

- de compiler des données publiées dans la littérature ;
- de décrire les sources de polluants prioritaires dans les eaux usées et boues contaminées ;
- de lister des technologies émergentes de traitement ;
- et enfin, de définir une série d'options pour limiter le relargage de polluants considérés prioritaires.

#### IV.1.7 Liste de la Directive Cadre sur l'Eau

La liste des **substances dangereuses prioritaires** dans le domaine de l'eau a été publiée initialement dans l'annexe X de la Directive 2000/60/C<sup>44</sup>, abrogée ensuite par la Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 (Annexe II). Ainsi, la directive définit les normes de qualité environnementale de l'eau et classe les substances inscrites en deux catégories :

- les substances prioritaires, dont la pollution doit être réduite progressivement d'ici 2015,
- et les substances dangereuses prioritaires dont la pollution doit être réduite dans un premier temps avant une suppression totale de leurs émissions d'ici 2021.

Récemment, ce sont 15 substances et familles de substances qui ont été rajoutées par une proposition d'amendement de ces deux directives, datant du 31 Janvier 2012. Cette nouvelle liste de substances est le fruit de trois ans d'examen effectués sur près de 2.000 substances et visant le risque qu'elles représentent en fonction de leur concentration dans les eaux de surface, de leur dangerosité ainsi que de leur production et de leur utilisation. Parmi les 15 substances retenues, six pourraient rejoindre la liste des substances dangereuses prioritaires : le dicofof, le quinoxifène, le perfluorooctane sulfonate (PFOS), l'heptachlore, l'hexabromocyclododécane (HBCD) et les dioxines et composés de type dioxine.

Ces nouvelles substances, qui feront l'objet de surveillances et de contrôles dans les eaux de surface, ont été prises en compte dans le croisement des listes.

<sup>43</sup> N° 037036 - *Sixth Framework Programme, Sub-Priority 1.1.6.3, Global Change and Ecosystems*.

<sup>44</sup> L'amendement de cette directive est présenté dans la Décision N° 2455/2001/CE du 20 Novembre 2001.

Enfin, la Commission souhaite aussi améliorer la surveillance des polluants chimiques présents dans l'eau au travers d'un mécanisme de partage d'information pour une surveillance à l'échelle européenne.

#### **IV.1.8 Liste RSDE 2**

L'action nationale de recherche RSDE (Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau) a été lancée en 2002, suite à l'adoption de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000. Elle se base plus particulièrement sur l'article 16 de cette directive qui « vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau » (INERIS).

Cette action au niveau national a donc été mise en place afin de soutenir les objectifs de la DCE, en visant tout particulièrement les rejets des installations classées mais aussi des stations de traitement et d'épuration des eaux usées, soit environ 3000 établissements.

La première campagne de récolte de données ayant produit des résultats prometteurs, une nouvelle action de recherche ciblée sur une liste de substances (déclinée par secteur d'activité auprès des installations classées soumises à autorisation) a été lancée par la circulaire du 5 janvier 2009 (RSDE2). Actuellement, des groupes de travail "Inter-agences Echanges Thématiques Industries" (IETI), constitués par les agences de l'eau et les représentants des activités concernées « sont organisées pour faire émerger des démarches de réduction volontaire des substances spécifiques à ces activités » (INERIS).

Cette action est encadrée par l'INERIS qui coordonne les différents collaborateurs et notamment les laboratoires participant aux mesures environnementales effectuées.

#### **IV.1.9 Liste du plan micropolluants 2010-2013**

Le plan national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants, qui s'inscrit aussi dans le cadre de la directive cadre sur l'eau, part du constat que « 21% des rivières et 40% des nappes souterraines sont en mauvais état chimique sur les paramètres de la DCE » (MEDDTL). Ce plan vient compléter et actualiser le plan national d'action contre la pollution des milieux aquatiques (PNAR) publié par l'arrêté du 30 juin 2005. Il contribue à satisfaire les objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau et la directive cadre stratégie pour le milieu marin et renforcés par le Grenelle de l'environnement et du Grenelle de la mer (PM 2010-2013).

Ainsi, une vaste liste de **micropolluants** présents dans les milieux aquatiques a été dressée dans le but :

- d'améliorer les programmes de surveillance des milieux et des rejets ;
- de réduire les émissions des micropolluants les plus préoccupants, en agissant à la source sur les secteurs d'activité les plus contributeurs ;
- et de renforcer la veille prospective relative aux contaminations émergentes (MEDDTL).

Des campagnes exploratoires ponctuelles dans les eaux souterraines et les eaux superficielles ont été lancées dès 2011.

#### **IV.1.10 Liste VLEP**

Cette liste, compilée dans le décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 précise les **agents chimiques** présents dans l'atmosphère des lieux de travail et fixe pour chacun des VLEP (Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle). Elles indiquent la concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé et visent à protéger les travailleurs des effets néfastes pour la santé liés à l'exposition. La valeur est exprimée en volume (ppm ou partie par million), en poids ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) ou en fibres par unité de volume ( $\text{f}/\text{m}^3$ ).

Une étude RECORD (Etude N°10-0670/1A, en cours : les composés volatils dans les déchets : origine, flux, classements) reprend en partie cette liste pour évaluer sur les composés volatils dans les déchets.

## IV.2 Résultat du croisement des listes

Le croisement des substances citées dans les 10 listes a été réalisé à partir du numéro CAS associé à chacune d'entre elles et fourni par les rédacteurs de chaque liste. Étant donné que les listes peuvent être en français ou en anglais et que certaines substances peuvent être présentées sous une appellation courante ou scientifique, ce recoupement par numéro CAS a permis de croiser de façon pertinente les informations des différentes listes.

Néanmoins, les familles de substances pour lesquelles les numéros CAS n'étaient pas fournis par les rédacteurs n'ont pu être incluses dans le croisement des listes au même niveau que les substances. L'information concernant ces familles a tout de même été traitée et figure à la fin de la liste complète.

Le croisement des différentes listes prises en compte met en évidence les substances ou familles de substances suivantes (Tableau 48 et Tableau 48) :

- 5 substances sont citées dans 7 listes : le 1,2 dichloroéthane et le benzène, les PFOS, les nonylphénols, les chloroalcanes ;
- 11 substances (ou familles de substances) sont citées dans 6 listes : le chloroforme (ou trichlorométhane), le cadmium, les dioxines/furanes, l'endosulfan, le DEHP, l'hexachlorobenzène, l'antracène, le 4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol, le pentaBDE, le Pentachlorophénol et ses sels et esters, le mercure ;
- 17 substances sont citées dans 5 listes.

Parmi les substances citées fréquemment, on note le **benzène** et ses dérivés (benzène, les dichloronitrobenzènes, l'hexachlorobenzène et le pentachlorobenzène) :

- le benzène, le toluène et le xylène sont utilisés principalement en tant que solvant dans l'industrie chimique ou comme précurseur pour la synthèse chimique de médicaments, de plastiques, de caoutchouc synthétique ou encore de colorants.
- les dichloronitrobenzènes : le paradichlorobenzène est utilisé comme insecticide, (notamment anti-mite), et désodorisant, sous forme de boules anti-mite. Ses 2 isomères ne sont utilisés que comme réactifs intermédiaires.
- l'hexachlorobenzène a été utilisé comme fongicide avant d'être interdit par la convention de Stockholm sur les POP. Il continue cependant à être produit en tant que sous-produit du perchloroéthylène (4000 tonnes en 1996), avant d'être détruit par incinération.
- le 1,2,4- trichlorobenzène est un solvant utilisé principalement pour dissoudre les fullerènes et le pentacène.
- le pentachlorobenzène était un sous-produit de fabrication de pesticides et également utilisé comme retardateur de flammes ; il fait partie de la liste de POP de la convention de Stockholm.

Plusieurs **solvants chlorés** sont également beaucoup cités :

- Le 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE, aussi appelé dichlorure d'éthylène), précurseur du chlorure de vinyle, lui-même précurseur du PVC. Il est aussi utilisé comme solvant et dégraissant (décapage des peintures, dégraissage des métaux).
- Le chloroforme (ou trichlorométhane) : la principale utilisation du chloroforme est la synthèse du tétrafluoroéthylène qui par polymérisation donne le PTFE. Il est aussi utilisé comme solvant dans la préparation de médicaments, pesticides, arômes ou comme solvant d'extraction de la quinine, de la nicotine, du caprolactame.
- Le trichloréthylène : utilisé pour le dégraissage des pièces métalliques
- Le perchloéthylène (ou tétrachloroéthylène) : utilisé pour le dégraissage des pièces métalliques
- Le tétrachlorure de carbone (ou tétrachlorométhane) : compte tenu des mesures de protection de la couche d'ozone, la production et l'importation sont interdites dans l'Union Européenne, depuis 1995. Initialement utilisé comme solvant, il a été remplacé par le chloroforme.

La plupart de ces solvants sont cités à la fois pour la matrice eau (listes DCE, RSDE, MP) et la matrice air (listes VLEP et Record-COV) puisqu'ils sont très volatils. L'INERIS préconise notamment de rechercher ces substances dans les effluents des sites industriels susceptibles de les utiliser (ex : trichloéthylène pour le dégraissage des pièces métalliques) (annexe 1 de la circulaire du 05/01/09).

La collecte et le traitement des solvants sont déjà organisés au niveau national. Outre la collecte des solvants par les prestataires habituels de déchets dangereux, la reprise par le fournisseur des produits usés est un service proposé par les producteurs de solvants à leurs clients en accompagnement de la vente d'un produit neuf. Il existe des accords entre les producteurs de solvants, les distributeurs, les régénérateurs et incinérateurs pour assurer la reprise des solvants usés et leur traitement en centre collectif. Ces services permettent de faciliter la gestion de ces déchets dans les entreprises fortement consommatrices, notamment celles œuvrant dans les secteurs du traitement des métaux ou du nettoyage à sec. L'ADEME a ainsi mis en place la marque RETOUR, pour laquelle les fournisseurs de solvants titulaires s'engagent à reprendre les produits usés ainsi que les emballages ayant contenu les solvants propres et à les acheminer vers les filières de régénération ou d'élimination.

Le traitement de ces solvants chlorés peut être réalisé :

- par régénération (valorisation matière) : elle est effectuée par distillation, évaporation sous vide ou par entraînement à la vapeur. Le solvant peut alors être de nouveau utilisé dans un process industriel identique ou non à celui de la première utilisation. La part de solvants chlorés régénérés est cependant faible (en 1996, en France, seulement 13 %).
- par incinération (destruction) dans les centres spécialisés ou utilisés comme combustibles dans certaines cimenteries. L'incinération des solvants halogénés nécessite un traitement particulier des fumées, ce qui explique leur coût de destruction élevé.

Le **PFOS**, composé perfluoré déjà cité dans le cadre de cette étude prospective (cf. chapitre 0 de la partie B et en Annexe 2) est cité dans 7 listes.

Des **alkylphénols** sont également cités : les nonylphénols et un octylphénol (le 4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol). Les rejets de ces composés proviennent essentiellement des industries de traitement de surface et de métallurgie, des industries de traitement des textiles et des industries agro-alimentaires. La plus grande partie de ces composés sont utilisés comme intermédiaires de réaction pour la formulation de tensioactifs entrant dans la composition de certains produits lessiviels utilisés lors de lessivages ou désinfections industrielles. Ces substances seront donc à rechercher dans les rejets aqueux dès lors que les pratiques et les produits utilisés sur le site industriel, notamment lors des opérations de nettoyage de circuits ou de traitement d'installations de refroidissement de type tour aéroréfrigérante, pourront conduire à l'apparition de ces substances (annexe 1 de la circulaire du 05/01/09). L'utilisation comme détergents des éthoxylates d'alkylphénols sera cependant restreinte dans le futur. Les principales applications de l'octylphénol sont comme intermédiaires dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde ainsi que dans la fabrication des éthoxylates octylphénoliques. Selon une étude réalisée en 2005 sur les effluents urbains et industriels du bassin Rhône-Méditerranée-Corse, les octylphénols sont très majoritairement présents au niveau des STEP urbaines et quasiment jamais détectés à la sortie des effluents industriels. Ainsi, il semblerait que les sources de rejets d'octylphénol soient liées à l'utilisation non industrielle des dérivés de l'octylphénol (peintures, encres, pesticides,...). Il n'existe pas de traitement approprié pour les alkylphénols et leurs dérivés. Dans ces conditions, on estime que 65% des alkylphénols et dérivés entrant dans les STEP sont rejetés dans l'environnement (INERIS, 2006).

Les **chloroalcane**s, cités dans 6 listes, peuvent être utilisés comme plastifiant ou retardateur de flamme dans des peintures, des revêtements et du caoutchouc, comme agent imprégnant dans l'industrie du textile, comme huile de coupe pour l'usinage du métal ou comme solution de trempage dans l'industrie du cuir.

Ces substances ne figurent pas dans les listes sectorielles compte tenu de l'impossibilité en l'état actuel des connaissances d'exploiter de manière fiable les résultats qui pourraient être obtenus par mesure dans les eaux (pas de mesure normalisée). Il est donc demandé pour les sites des secteurs industriels préalablement cités d'évaluer de manière qualitative les émissions de cette substance (par exemple par le biais de bilan matière) afin de déclarer ces émissions sous GERE<sup>45</sup> (annexe 1 de la circulaire du 05/01/09).

Le **DEHP** (ou Bis (2-ethylhexyl)phthalate), également cité dans 6 listes, est largement utilisé comme plastifiant dans divers produits plastiques (canalisations, bâches plastiques, flacons). Du fait de cette utilisation très diffuse, aucune activité industrielle ne peut clairement être identifiée par rapport aux autres comme émettrice de cette substance. La première phase de la campagne RSDE a montré une

---

<sup>45</sup> <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Declaration-annuelle-des-rejets.html>



contamination quasi généralisée des rejets d'eaux industrielles par la substance DEHP. L'annexe 1 de la circulaire du 05/01/09 précise donc qu'il est inutile d'imposer à toutes les ICPE de mesurer leurs émissions de DEHP puisque l'immense majorité des ICPE ne disposeront pas de moyens d'action spécifiques leur permettant de réduire leurs émissions de cette substance. A l'inverse, la substitution de ce produit dans la conception des équipements plastiques est préconisée. Cette substitution est déjà largement entamée pour certains équipements, tels que les jouets, les revêtements de sols ou les câbles. Les informations issues de la bibliographie concernant l'impact de la présence de cette substance dans les déchets sont présentées dans la partie sur les micropolluants (chapitre V de la partie A).

Plusieurs produits phytopharmaceutiques apparaissent également :

- des insecticides triazine : la simazine, la trifluraline et l'atrazine ;
- des pesticides organochlorés : l'endosulfan, l'aldrine, l'alachlore et le lindane.

Le traitement des résidus de pesticides dans les déchets est commenté dans le chapitre VI de la partie A.

On peut citer également deux oxydes de diphenyl, le **pentaPBDE** et l'**octaBDE**, utilisés principalement pour ignifuger les plastiques et les textiles. Depuis août 2004, ces deux substances sont interdites en Europe suite à des évaluations scientifiques européennes. De plus, l'Union Européenne, dans la directive RoHS de 2004 sur la restriction des substances chimiques dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, limite la concentration maximale des PBDE. Ce règlement a fait l'objet d'un amendement spécifique (décision 2005/747/CE) en 2005, limitant la concentration des PBDE à 0,1 % en poids. Cependant, de par leur utilisation dans une grande variété de produits manufacturés par le passé ou importés, leur présence dans les milieux aqueux est fréquente, ce qui explique leur prise en compte par plusieurs listes de suivi des eaux ou effluents. Leur présence dans les déchets, pour la même raison, semble probable.

Enfin, concernant les dioxines et les furanes, cette catégorie comporte différentes substances, qui sont plus ou moins précisées par les différentes listes sélectionnées. Globalement, 6 listes les citent, de manière plus ou moins détaillée (Tableau 47).

**Tableau 47 : Liste détaillée de dioxines et furanes citées.**

Substance (# CAS)	CAS#	REACH	POP	SIN	DCE	MP	VLEP
<b>Dioxines</b>					<b>x</b>		
2,3,7,8-tétrachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	1746-01-6		x			x	
Hexachlorodibenzo-p-dioxin, mixture	19408-74-3		x			x	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzodioxine	3268-87-9		x			x	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine	35822-46-9		x			x	
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	39227-28-6		x			x	
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	40321-76-4		x			x	
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	57653-85-7		x			x	
<b>Furanes</b>	39001-02-0			<b>x</b>	<b>x</b>		
Tétrahydrofurane	109-99-9						x
Furane	110-00-9			x	x		
Carbofurane	1563-66-2	x				x	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	51207-31-9		x			x	
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	55673-89-7		x			x	
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	57117-31-4		x			x	
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	57117-41-6		x			x	
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	57117-44-9		x			x	
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	60851-34-5		x			x	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	67562-39-4		x			x	
1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	70648-26-9		x			x	
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	72918-21-9		x			x	

**Tableau 48 : Récapitulatif des substances citées dans 7,6 et 5 listes.**

Famille	Substance	CAS#	REACH	PIC	Norman	POP	SIN	ScorePP	DCE	RSDE	MP	VLEP
Citation dans 7 listes												
Organochloré	1,2 dichloroéthane	107-06-2	x	x			x	x	x	x	x	
Organochloré	Benzène	71-43-2		x			x	x	x	x	x	x
Perfluorés	Heptadecafluorooctane-1-sulfonic acid, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	1763-23-1		x	x	x	x		x	x	x	
Alkylphénols	Nonylphénols	104-40-5		x			x	x	x		x	
	<i>p</i> -nonylphénol	104-35-8			x							
	4-Nonylphenol mono-ethoxylate ou NPE1O	20427-84-3			x							
	4-Nonylphenol di-ethoxylate ou NPE2O	26027-38-3					x					
	4-Nonylphenol, ethoxylated	11066-49-2			x							
	Isononylphénol	84852-15-3			x							x
	4-nonylphénol ramifié	90481-04-2			x		x					x
	phénol, nonyl-, ramifié	25154-52-3		x			x	x	x	x	x	
	nonylphénol											
Organochloré	Chloroalcanes											
	à chaîne courte (s-PCAs, C <sub>10</sub> - C <sub>14</sub> )	85535-84-8	x				x	x	x	x	x	
	à chaîne moyenne (m-PCAs, C <sub>14</sub> - C <sub>17</sub> )	85535-85-9										x
	à chaîne longue (l-PCAs, C <sub>18</sub> C <sub>28</sub> )	85535-86-0										x
Citation dans 6 listes												
Organochloré	Chloroforme (trichlorométhane)	67-66-3		x				x	x	x	x	x
Métaux	Cadmium	7440-43-9		x			x	x	x	x	x	
	Dioxines (PCDD) et furanes (PCDF)	Cf. Tableau 47	x			x	x		x		x	x
Organochloré	Endosulfan	115-29-7		x		x		x	x	x	x	
Phtalate	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	117-81-7	x				x	x	x	x	x	
Organochloré	Hexachlorobenzène (HCB)	118-74-1				x	x	x	x	x	x	
HAP	Anthracène	120-12-7	x				x	x	x	x	x	
Alkylphénols	4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol	140-66-9	x				x	x	x	x	x	
PBDE	Oxyde de diphenyle, pentaBDE	32534-81-9		x		x		x	x	x	x	
Chlorophénols	Pentachlorophénol et ses sels et esters	87-86-5		x	x		x		x	x	x	
Métaux	Mercuré	7439-97-6		x			x	x	x	x	x	

**Tableau 49 : Récapitulatif de substances citées dans 5 listes**

Famille	Substance	CAS#	REACH	PIC	Norman	POP	SIN	ScorePP	DCE	RSDE	MP	VLEP	COV
<b>Citation dans 5 listes</b>													
Organochloré	1,2,4- trichlorobenzène	120-82-1					x	x		x	x	x	
Organochloré	Trichloroéthylène	79-01-6	x				x	x		x	x		
Triazine	Simazine	122-34-9		x				x	x	x	x		
Organochloré	Perchloréthylène ou tetrachloroéthylène	127-18-4			x		x	x		x	x		
Triazine	Trifluraline	1582-09-8		x				x	x	x	x		
Organochloré	Alachlore	15972-60-8		x				x	x	x	x		
Triazine	Atrazine	1912-24-9		x				x	x	x	x		
HAP	Benzo(e)acephenanthrylène	205-99-2					x	x	x	x	x		
HAP	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9					x	x	x	x	x		
PBDE	Oxyde de diphényle, octaBDE	32536-52-0		x	x		x			x	x		
HAP	Benzo[def]chrysène	50-32-8					x	x	x	x	x		
Organochloré	Tétrachlorure de carbone	56-23-5		x	x			x		x	x		
Organotain	Bis(tributyltin)oxide (TBTO)	56-35-9	x	x			x	x			x		
Organochloré	Lindane (γ -HCH)	58-89-9		x		x		x		x	x		
Organochloré	Pentachlorobenzene	608-93-5				x		x	x	x	x		
Organométallique	Tétraméthylplomb	75-74-1		x	x		x	x			x		
Musc nitré	5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)	81-15-2	x		x		x			x	x		

### IV.3 Le cas des USA

L'US EPA a fixé une liste de 31 composés chimiques prioritaires présents dans les produits ou les déchets au niveau national, qui doivent être éliminés ou dont l'utilisation doit être réduite substantiellement (Tableau 50). Si ces produits chimiques ne peuvent être éliminés facilement ou réduits à la source, l'accent est mis sur la récupération ou le recyclage. Beaucoup de ces composés appartiennent aux listes précédemment citées.

**Tableau 50 : Liste de composés chimiques prioritaires de l'US EPA**  
(<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/priority.htm>)

# CAS	Dénomination
120-82-1	1,2,4-Trichlorobenzène
95-94-3	1,2,4,5-Tetrachlorobenzène
95-95-4	2,4,5-Trichlorophenol
101-55-3	4-Bromophenyl phényl éther
83-32-9	Acenaphthène
208-96-8	Acenaphthylène
120-12-7	Anthracène
191-24-2	Benzo(g,h,i)perylene
132-64-9	Dibenzofuran
1746-01-6	Dioxines/Furanes
959-98-8 ; 33213-65-9	Endosulfan, alpha et Endosulfan, bêta
86-73-7	Fluorène
76-44-8 et 1024-57-3	Heptachlor et Heptachlor epoxide
118-74-1	Hexachlorobenzène
87-68-3	Hexachlorobutadiene
58-89-9	Hexachlorocyclohexane, gamma- (lindane)
67-72-1	Hexachloroethane
72-43-5	Methoxychlor
91-20-3	Naphtalène
40487-42-1	Pendimethalin
608-93-5	Pentachlorobenzène
82-68-8	Pentachloronitrobenzène (Quintozène)
87-86-5	Pentachlorophenol
85-01-8	Phenanthrene
	Composés aromatiques polycycliques (PACs) / HAP
1336-36-3	Polychlorinated Biphenyls (PCBs)
129-00-0	Pyrène
1582-09-8	Trifluralin
7440-43-9	Cadmium
7439-92-1	Plomb
7439-97-6	Mercure

En 2007, les sites industriels des USA ont rapporté au registre TRI (*Toxic Release Inventory*, équivalent du registre EPER au niveau européen) une émission représentant 38 000 tonnes de composés prioritaires au niveau national. En comparaison des valeurs rapportées en 2005 et 2006, ceci représente une réduction de 8.3 % et une augmentation de 1 % respectivement. Les quantités générées dépendent de plusieurs facteurs : les mesures de prévention de la pollution, les évolutions des niveaux de production, les modifications de process, les fermetures d'usines, les activités de maintenance (nettoyage des cuves et réseaux, etc.).

Un des objectifs de l'EPA's *Government Performance and Results Act* (GPRA) était de réduire l'émission de ces composés prioritaires de 1 800 tonnes sur la période 2007 - 2011, de 900 tonnes supplémentaires en 2011 et de 1 350 tonnes supplémentaires en 2012. Les réductions effectivement réalisées sur la période 2007 à 2010 sont présentées dans le Tableau 51. Elles concernent principalement les composés plombés et dans une moindre mesure le naphtalène et les composés aromatiques polycycliques.

**Tableau 51 : Réduction des émissions de composés prioritaires aux USA entre 2007 et 2010.**

Composé	Réduction réalisée (2007 – 2010)	% de la réduction totale réalisée
Plomb et composés plombés	5831	82 %
Naphtalène	798	11 %
Composés aromatiques polycycliques	400	6 %
Polychlorinated biphenyls	48	0,7 %
Dibenzofuran	38	0,5 %
Mercure et composés	10	0,2 %
<b>TOTAL</b>	<b>7125</b>	<b>100</b>

#### IV.4 Prise en compte de ces substances pour le traitement des déchets

Parmi l'ensemble des substances identifiées lors de ce croisement de listes, certaines ne sont plus produites en France (restriction du fait de leur caractère polluant ou toxique). C'est le cas notamment des POP listés dans la convention de Stockholm. Elles ne se retrouveront de ce fait pas en tant que déchet de production, mais on peut les trouver :

- dans les produits en fin de vie, produits par le passé ou issus de l'importation ;
- dans les effluents ou boues de STEP, du fait de la lixiviation des produits anciens ou importés, ce qui explique leur prise en compte dans la directive cadre sur l'eau, RSDE ou le Plan micropolluants.

D'autres substances sont toujours produites et utilisées en France, mais les déchets issus de leur production ou de leur utilisation peuvent faire l'objet de procédures de collecte et de traitement déjà organisées (cas des solvants, pesticides, résidus médicamenteux).

Le principal risque lié à la gestion de ces substances dans les déchets semble lié au traitement des effluents liquides industriels ou domestiques et des boues de STEP. En effet, pour la plupart des substances citées, il s'agit de micropolluants qui se retrouvent facilement dans les matrices liquides. Les connaissances relatives à l'impact de la présence de ces micropolluants dans les déchets et leur traitement sont présentées dans la synthèse bibliographique (chapitre V de la partie A).

Seule la liste du réseau NORMAN inclut des nanomatériaux (noir de carbone, nanogypse, nanocellulose, nano-silicate de carbone, nanoTiO<sub>2</sub>, etc.).

## VI. Couplage substances / déchets

Pour des raisons d'accès à l'information principalement, cette étude, que ce soit la phase bibliographique ou la phase prospective, a été menée selon une approche par substance ou par catégorie de substances. Dans une optique de mieux maîtriser la gestion des déchets vis-à-vis de ces substances, il est intéressant de connaître les substances potentiellement présentes par type de déchet.

Ce chapitre présente donc une synthèse des informations recueillies dans le cadre de ce rapport quant à la présence potentielle de substances émergentes dans les déchets.

### VI.1. Liste de substances citées dans la présence étude

Le Tableau 52 liste les substances citées dans le cadre de cette étude par type d'article. Il convient de préciser qu'il ne s'agit en aucun cas d'une liste exhaustive, que ce soit en termes de type de déchet considéré ou de substances potentiellement présentes par type de déchet. Par ailleurs, les informations collectées sur la dangerosité des substances ou les concentrations dans les déchets étant inexistantes ou partielles, elles n'ont pas été reprises ici et la liste est à ce jour uniquement qualitative.

**Tableau 52 : Liste de substances citées dans le document RECORD par catégorie d'article.**

Article	Catégories de substances	Substances potentiellement présentes
Articles en plastiques	Métaux	Plomb
	Phtalates	Diethyl phthalate (DEP) Dibutyl phthalate (DBP) Butyl benzyl phthalate (BBP) Diethylhexyl phthalate (DEHP) Dimethyl phthalate (DMP) Bis(2-methoxyethyl)phthalate (DEMP) Diisononylphthalate (DINP) Diisodecylphthalate (DIDP)
	Retardateurs de flamme	Polybrominated diphenylethers (PBDE) Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) Hexabromocyclododecane (HBCD) Organophosphates
	Nanoparticules	NTC Ag
	Bisphénols	BPA BPS
	Alkylphénols	Nonylphenol Nonylphenol etoxylate Octylphenol Octylphenol etoxylate
	Plastifiants sulfonamides (LAS : Linear Alkylbenzene Sulfonates)	Nbutylbenzenesulfonamide (NBBS)
	Composés organostanniques	Tributyltin(TBT) Triphenyltin(TPT) Tributylstannane
	Filtres UV	Benzophénones
	Oxydes de diphenyl	PentaPBDE OctaBDE
	Amide	Dimethylacetamide (DMAC)
	Amine aromatique	2,2'-Dichloro-4,4'-methylenedianiline, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane (MOCA)
	Chloroalcanes	

Article	Catégories de substances	Substances potentiellement présentes
<b>Textile</b>	Nanoparticules (forme liée, tissée ou libre)	Nano AG NP semi-conductrices (ZnO, TiO <sub>2</sub> , NTC)
	Retardateurs de flamme	Non halogénés Halogénés (PBDE, HBCD) Mélamine
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	
	Triclosan	
	Chloroalcanes	
	Oxydes de diphenyl	PentaPBDE OctaBDE
<b>Déchets construction/démolition</b>	Retardateurs de flamme	
<b>Articles en cuir</b>	Chlorophénols	Pentachlorophenol
		(Benzothiazol-2-ylthio) methyl thiocyanate (TCMTB)
<b>DEEE</b>	Retardateurs de flamme	PBDE (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl éther 2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl éther 2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl éther Decabromodiphenyl ether) HBCD
	Bisphénols	BPA
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	
	Amide	Dimethylacetamide (DMAC)
	Métaux	Plomb Mercure
	Plastifiants	Phosphate de triphényle
<b>Pneus</b>	Nanoparticules	Silice Noir de carbone
<b>Bois</b>	Phénols	
<b>Peinture</b>	Ethers de glycol	Ethylène, Propylène
	Solvants chlorés	1,2-dichloroéthane
	Alkylphénols	octylphénol
	Chloroalcanes	
	Nanoparticules	
	Composés organostanniques	Tributyltin(TBT) Triphenyltin(TPT)
<b>Ampoules à basse consommation</b>	Métaux	Mercure
<b>Papier</b>	Phtalate	Dibutyl phthalate (DBE)
	Bisphénols	BPA
	Isothiazolinones (biocides)	5-Chloro-2-methyl-isothiazolin-3-one (CMI) 2-Methyl-2-isothiazolin-3-one (MI)
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	
<b>Ciment</b>	Nanoparticules	Nano silice Nanotubes de carbone (NTC)
<b>Verre</b>	Nanoparticules	Nano ZnO
<b>Caoutchouc</b>	Chloroalcanes	
	Benzophénones (filtres UV)	



Article	Catégories de substances	Substances potentiellement présentes
Véhicules	Retardateurs de flamme	Retardateurs de flamme halogénés Mélamine
Cosmétiques – produits de soin corporels	Parabènes	
	Filtres UV (Benzophenones)	
	Nanoparticules	TiO2
	Composés perfluorés (PFOS/PFOA)	
	Antiseptiques	
	Fragrances musquées	

## VI. 2. Liste de substances citées dans le doc ECHA/REACH : substances de la liste candidate présents dans des articles de consommation

L'ECHA a par ailleurs publié le 5/03/2012 une liste de substances très préoccupantes (SVHC : substances of Very High Concern incluses dans la liste candidate) contenues dans des articles disponibles pour le consommateur sur le marché européen. Ces données publiées sont basées sur :

- les notifications que les entreprises ont soumises à l'ECHA (présence de la substance considérée dans un article à une concentration supérieure 0,1 % en poids et pour des productions supérieures à une tonne par an) ;
- les informations contenues dans les dossiers d'enregistrement de la substance considérée.

Ces données sont synthétisées dans le

Tableau 53 par type d'article (et par extension type de déchet) concerné. Il ne s'agit encore une fois pas d'une liste exhaustive, que ce soit en termes de type de déchet considéré ou de substances potentiellement présentes par type de déchet. Cependant, les substances considérées ayant été classées comme SVHC par l'ECHA, des informations existent quant à leur toxicité et leur dangerosité et leur concentration (seuil minimum : concentration dans l'article supérieure à 0,1% en masse).

**Tableau 53 : Liste de substances très préoccupantes (SVHC) citées par l'ECHA dans des articles de consommation (d'après ECHA, 2012).**

Article	Catégorie de substance citée	Substance citée
<b>Articles en plastiques</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Hexabromocyclododecane (HBCDD) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate Benzyl butyl phthalate (BBP)
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté
	Plomb	Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104) Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) 1-Methyl-2-pyrrolidone
	Chloroalcanes	Chloroalcanes à chaîne courte C10-C13
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate
<b>Textile</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Hexabromocyclododecane (HBCDD) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Chloroalcanes	Chloroalcanes à chaîne courte C10-C13
	Dichromate de sodium	
<b>Articles en cuir</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Chloroalcanes	Chloroalcanes à chaîne courte C10-C13
<b>Piles et batteries</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Hexabromocyclododecane (HBCDD) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Chloroalcanes	Chloroalcanes à chaîne courte C10-C13
	Composés du cobalt	Cobalt(II) sulphate Cobalt(II) dinitrate
<b>Machinerie, appareils mécaniques, appareils électriques/électroniques</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Hexabromocyclododecane (HBCDD) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate
	Fibres céramiques réfractaires	Aluminosilicate
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Chloroalcanes	Chloroalcanes à chaîne courte C10-C13
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate Cobalt(II) sulphate Cobalt(II) carbonate Cobalt dichloride
<b>Bois</b>	Phtalates	Diisobutyl phthalate Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
<b>Papier</b>	Phtalates	Dibutyl phthalate (DBP)
	Composés borés	Acide borique
<b>Articles en verre et céramique</b>	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté

Article	Catégorie de substance citée	Substance citée
<b>Articles métalliques</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate Tris(2-chloroethyl)phosphate
	Composés borés	Acide borique
	Tris(2-chloroethyl)phosphate	
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
	Dichromate de sodium Strontium chromate	
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate Cobalt(II) sulphate Cobalt(II) carbonate Cobalt dichloride
<b>Articles en caoutchouc</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Hexabromocyclododecane (HBCDD) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate Benzyl butyl phthalate (BBP)
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Chloroalcane	Chloroalcane à chaîne courte C10-C13
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate
<b>Véhicules</b>	Phtalates	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Dibutyl phthalate (DBP) Diisobutyl phthalate
	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté Acide borique
	Fibres céramiques réfractaires	Aluminosilicate
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate
	Dichromate de sodium Strontium chromate	
<b>Ciment, plâtre, articles en verre et céramique</b>	Fibres céramiques réfractaires	Aluminosilicate
	Phtalates	Tris(2-chloroethyl)phosphate
	Composés borés	Acide borique
	Tris(2-chloroethyl)phosphate	
	Plomb	Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)
	Composés du cobalt	Cobalt(II) diacetate Cobalt(II) sulphate Cobalt(II) carbonate Cobalt dichloride
<b>Matériau en contact avec la nourriture (ex : verres, tasses...)</b>	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté
<b>Papier photo</b>	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté
<b>Absorbants d'encre usagée</b>	Composés borés	Tetraborate de disodium, déshydraté

## VII. Conclusions sur la phase prospective

---

Cette phase prospective visait à identifier une liste de nouvelles substances polluantes dans les déchets. Le champ d'étude relativement large (grande variété de matériaux et de substances considérés) a nécessité d'interroger un panel d'experts variés, à l'aide d'un questionnaire toutefois unique, pour permettre une intercomparaison des résultats.

Des experts de différents secteurs d'activité ont donc été consultés : traitement des déchets, gestion du risque environnemental et sanitaire, toxicologie, polluants émergents ou substances particulières (nanomatériaux, pesticides, résidus pharmaceutiques, génie génétique), des industriels et enfin des associations. Une participation relativement faible a cependant été obtenue, qui peut être justifiée en partie par le manque de connaissances disponibles quant au matériau déchet. En effet, la plupart des études et programmes de recherches visant les polluants émergents se consacrent à la matrice eau et peu d'informations sont disponibles sur les déchets (excepté les effluents liquides et les boues de STEP).

Plusieurs polluants ont toutefois été cités par les experts ayant répondu à l'enquête. Il s'agit principalement de micropolluants émergents présents surtout dans les effluents liquides et les boues. Il convient de noter que ces polluants ont été cités à titre indicatif, et qu'il a été précisé qu'en aucun cas il ne s'agissait d'une liste exhaustive ou même prioritaire (quantitativement ou toxicologiquement parlant). Les réponses sont principalement qualitatives. Peu d'experts se sont exprimés sur le degré de gravité lié à la présence de ces polluants dans les différentes filières de traitement des déchets et sur le niveau de complexité du traitement nécessaire. Les polluants cités concernent tous types de déchets, que ce soit les DMA (rejets diffus de polluants) ou les DI. Ils sont principalement attendus dans la filière STEP, ce qui peut s'expliquer par le type de polluants considérés (micropolluants).

Par ailleurs, certains experts n'ayant pas répondu directement au questionnaire nous ont renseignés sur des programmes de recherches en cours ou futurs. Plusieurs projets relatifs à l'impact des nanoparticules dans les déchets et aux micropolluants émergents ont été identifiés. Alors que les études relatives aux nanoparticules sont en cours de lancement, les projets concernant les micropolluants sont bien avancés, en particulier pour ce qui concerne leur présence en STEP. La thématique du risque lié au recyclage de déchets contenant des micropolluants (ex : additifs dans le plastique, les textiles, le papier, etc.) commence également à être prise en compte : la question de la contamination des matériaux recyclés par des déchets contenant des additifs et celle de l'accumulation de ces additifs lors d'un fonctionnement en économie circulaire sont soulevées.

Enfin, pour compléter les informations obtenues dans le cadre de l'enquête, un croisement de listes de polluants émergents établies par différents groupes d'experts et pour différentes matrices a été réalisé. Au total, 10 listes nationales et européennes ont ainsi été comparées, de manière à identifier les polluants les plus fréquemment cités. De même que pour les résultats de l'enquête, il s'agit principalement de micropolluants se retrouvant facilement dans les matrices liquides et donc susceptibles d'être présents majoritairement dans les effluents liquides industriels ou domestiques et les boues de STEP.

Parmi l'ensemble des substances identifiées dans le cadre de cette enquête prospective, certaines ne sont plus produites en France (restriction du fait de leur caractère polluant ou toxique). Elles ne se retrouveront de ce fait pas en tant que déchet de production, mais on peut les trouver soit dans les produits en fin de vie produits par le passé ou issus de l'importation soit dans les effluents ou boues de STEP, du fait de la lixiviation des produits anciens ou importés. D'autres substances sont toujours produites et utilisées en France, mais les déchets issus de leur production ou de leur utilisation peuvent faire l'objet de procédures de collecte et de traitement déjà organisées (cas des solvants, pesticides, résidus médicamenteux).

Elles peuvent être organisées selon la classification suivante :

- Des substances préalablement identifiées dans le cadre de cette étude : ainsi la phase prospective auprès d'experts a permis de confirmer la pertinence des substances sélectionnées pour la synthèse bibliographique ;
- Des substances pas vraiment nouvelles, dont la production est interdite en France mais qui peuvent se retrouver dans les déchets (import, produit en fin de vie) ou les résidus de centres

de traitement (lixiviats, boues de STEP) et dont l'impact sur la gestion des déchets n'est encore pas complètement connu ;

- Des substances émergentes, pour lesquelles peu d'information existent quant à leur traitement dans les déchets. Il s'agit principalement de micropolluants émergents. Au sein de cette catégorie, plusieurs familles de substances ont été identifiées, qui peuvent être ordonnées selon deux principales applications :
  - o des intermédiaires de réaction (alkyles phénols, benzènes et dérivés, solvants chlorés...) qui seront à rechercher principalement dans les effluents industriels (et non sous forme de déchet solide),
  - o des additifs pour différents types de produits tels que les plastiques, papier, textile, caoutchouc (PFOS, oxydes de diphényl, phtalates dont le DEHP, chloroalcanes, etc.). Ces composés sont susceptibles d'être présents dans les déchets solides, les rejets aqueux et les boues de STEP. Il s'agit d'un flux diffus (présence notamment dans les OM).

Alors que l'ensemble de cette étude a été réalisée à partir de l'entrée « substance » ou « catégorie de substances », la connaissance des substances potentiellement présentes par type de déchet présente un intérêt pour la gestion de ces déchets : anticipation et maîtrise des risques environnementaux et sanitaires liés à leur traitement, gestion des éventuelles interférences avec les procédés de traitements classiques, mise en place de filières appropriées. Une synthèse des informations recueillies dans le cadre de ce rapport quant à la présence potentielle de substances émergentes dans les déchets a donc été présentée. Cette liste, non exhaustive, que ce soit en termes de type de déchet considéré ou de substances potentiellement présentes par type de déchet, et principalement indicative, nécessite d'être validée et complétée par des données quantitatives (quantités de polluants présents par type de déchet) et ecotoxicologiques. Les données recueillies par le comité d'évaluation des risques de l'ECHA, dans le cadre de la procédure REACH, pourront contribuer à compléter ces informations. Par ailleurs, la publication récente par l'ECHA d'une liste d'articles de consommation contenant des substances très préoccupantes complète cette liste élaborée ici (certaines substances sont citées dans les 2 listes, c'est le cas notamment des phtalates) et fournit des indications concernant leur toxicité et leur concentration (seuil minimum : concentration dans l'article supérieure à 0,1% en masse).

## VIII. Bibliographie

---

**Bach C., Dauchy X., Chagnon M.C., Etienne S. (2012)** Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed, *Water Research*, Vol. 46, N° 3, pp. 571–583.

**Backman U., Lyyräinen J., Hokkinen J., Auvinen A., Jokiniemi J.K. (2011)** Aerosol emissions from nanotechnology-based products at end-of-life, European aerosol conference 2011, Manchester (UK), 4th-9th September 2011.

**Bilitewski B., Grundmann V., Barcelo D. (2011).** Environmental and health risks of chemical additives and recycling materials, Sardinia 2011, 13<sup>th</sup> international waste and landfill symposium, Cagliari, September 2011.

**Bilitewski B., Darba R.M., Barcelo D. (2012),** Global Risk-Based Management of Chemical Additives I: Production, Usage and Environmental Occurrence, *Hdb Env Chem* (2012) Vol. 18: 1–8.

**CE - Commission Européenne (2002).** Guide pratique de prospective territoriale en France, 201 p.

**Circulaire du 05/01/09** relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation, Annexe 1.

**Donner E., Eriksson E., Scholes L., Revitt M. (2008)** Priority pollutant behavior in treatment and reuse systems for household wastewater, Score PP Project, Deliverable No: D5.2, July 2008.

**Donner E., Seriki K., Revitt M. (2010)** Production, treatment and disposal of priority pollutant contaminated sludge, Score PP Project, Deliverable No: D5.5, March 2010.

**Dou H. (2003)** Les méthodes d'analyse prospective, leur potentiel d'application au secteur de l'environnement et des déchets, l'intégration du facteur social dans ces études, Séminaire de réflexion RECORD/ADEME, 22 et 23 Septembre 2003

**IAA – Institut Atlantique d'Aménagement des territoires (2005).** Guide méthodologique du travail en commun, 128 p.

**INERIS (2006)** Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Octylphénols, Synthèse extraite du site iREP de publication des émissions déclarées par les exploitants d'installations visées par l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets, 15p.

**Larsen, H.F., von der Voet E., Rydberg T. (2011)** Life cycle assessment and additives: state of knowledge, Riskcycle conference, [www.riskcycle.eu](http://www.riskcycle.eu).

**Limam I. (2010)** Etude de la dégradation des micropolluants organiques au cours de la digestion anaérobie des déchets non dangereux : approche moléculaire et isotopique, Thèse de doctorat, Soutenue le 1/11/2010, Université du 7 Novembre à Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie.

**NanoSustain (2012)** 6th NanoSustain Newsletter, February 2012, [www.nanosustain.eu](http://www.nanosustain.eu), 12p.

**OSPAR (2003)** OSPAR background document on octylphenol, Hazardous substances series.

**Wagner M., Oehlmann, J. (2009)** Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles, *Environ Sci Pollut Res*.

<http://www.norman-network.net/>

<http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>

<http://www.ineris.fr/reach-info>

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2008R0689:20100501:FR:PDF>

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:026:0023:0025:FR:PDF>

<http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>

<http://www.sinlist.org/>

[www.scorepp.eu](http://www.scorepp.eu)



<http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>

[http://rsde.ineris.fr/fiches\\_technico.php](http://rsde.ineris.fr/fiches_technico.php)

<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html>

[http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan\\_micropolluants\\_dv.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_micropolluants_dv.pdf)

[http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/decret\\_2007\\_1539\\_valeurs\\_limites\\_exposition\\_professionnelle.pdf](http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/decret_2007_1539_valeurs_limites_exposition_professionnelle.pdf)

<http://www.record-net.org>

# Conclusion générale

La synthèse bibliographique et les entretiens auprès d'experts à partir d'une liste pré établie de substances (nanoparticules, micropolluants, OGM, pesticides, résidus médicamenteux) ont permis d'évaluer les informations et les connaissances disponibles quant à la présence de ces catégories de nouveaux polluants dans les déchets, les modes de gestion de ces déchets et leur impact sur les filières de traitements.

Hormis pour les déchets de pesticides et de médicaments, pour lesquels des filières de collecte et de traitement spécifiques existent, les déchets pollués par ces substances suivent les filières de traitement classiques. La question spécifique des rejets diffus semble particulièrement problématique : bien que les polluants y soient présents en quantités moindres en comparaison des rejets industriels de production, par exemple, leur prise en compte est importante du fait de leur rejet en continu (pseudo-persistance) et de la grande variété de polluants présents dans les produits de consommation (effet cocktail). Le captage à la source de ces déchets diffus est par ailleurs plus difficile à mettre en œuvre.

L'ensemble des filières de traitement classiques est donc concerné par les nouveaux polluants, même si les filières produisant des résidus liquides (lixiviats d'ISDND, boues de STEP) sont plus particulièrement sensibles à la présence des micropolluants. Pour l'incinération, ce sont principalement les nanoparticules qui soulèvent des questions quant à l'efficacité d'épuration des fumées par rapport à ces substances de taille nouvelle. Le recyclage pose quant à lui le problème de la remise en circulation de produits contenant des polluants et de la contamination d'autres produits recyclés au sein de la chaîne de traitement.

Pour ces substances nouvelles, des problèmes analytiques ont été recensés quant à l'évaluation de leur présence dans les déchets et/ou les résidus de traitement des déchets. Les méthodes de détection classiques ne sont pas forcément adaptées à la détection de nanoparticules aux propriétés physiques particulières dans les matrices environnementales (déchets solides, lixiviats, boues de STEP). Les micropolluants émergents constituent quant à eux une famille de composés complexes, avec de nombreux produits de transformation, dont la connaissance et la quantification ne sont à ce jour, pas exhaustives.

La quantification des flux de déchets concernés ou des substances polluantes résiduelles dans les déchets est également complexe puisqu'elle nécessite de connaître les concentrations de ces substances dans les différentes applications (qui sont souvent nombreuses : cas des phtalates dans les textiles, les plastiques, les papiers, etc.) ainsi que les voies de dégradation de ces substances lors de l'utilisation du produit ou du traitement des déchets. Un exemple de quantification a toutefois été réalisé dans le cadre de cette étude, à partir de plusieurs hypothèses simplificatrices : cas des phtalates dans les emballages plastiques en PVC en France.

Pour compléter les informations disponibles, des efforts de R&D devraient être entrepris, de manière plus ou moins approfondie pour chaque type de substance considérée (en fonction du niveau d'information déjà connu) afin de :

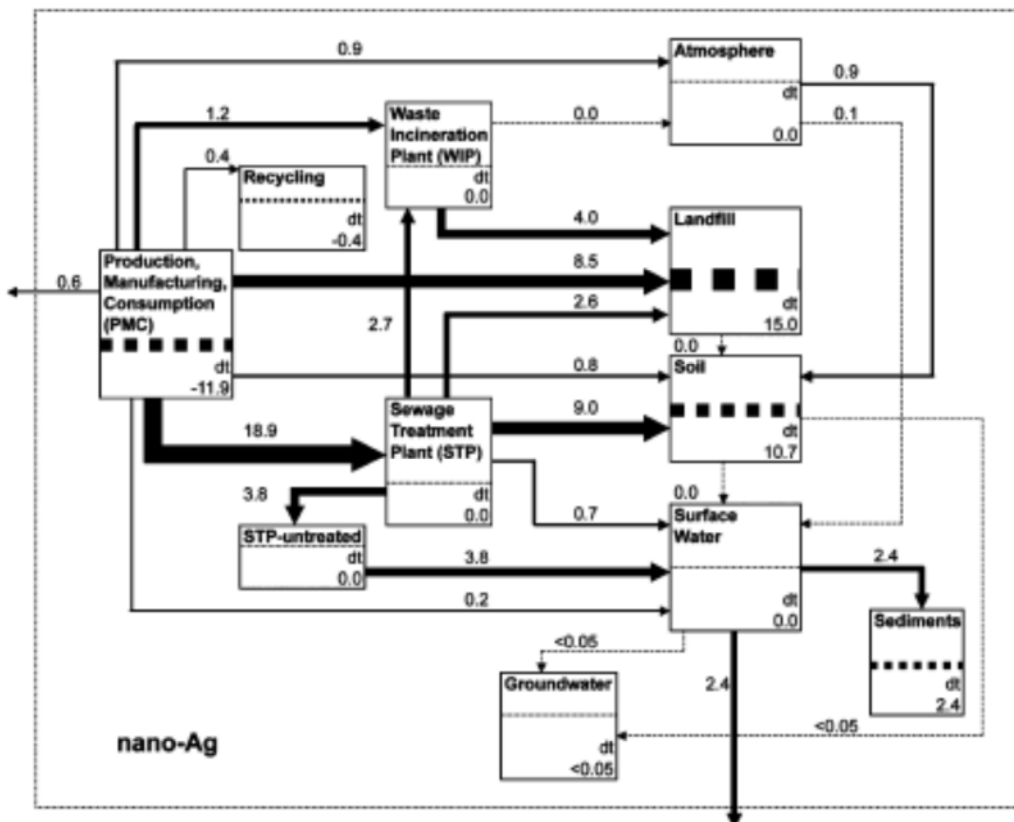
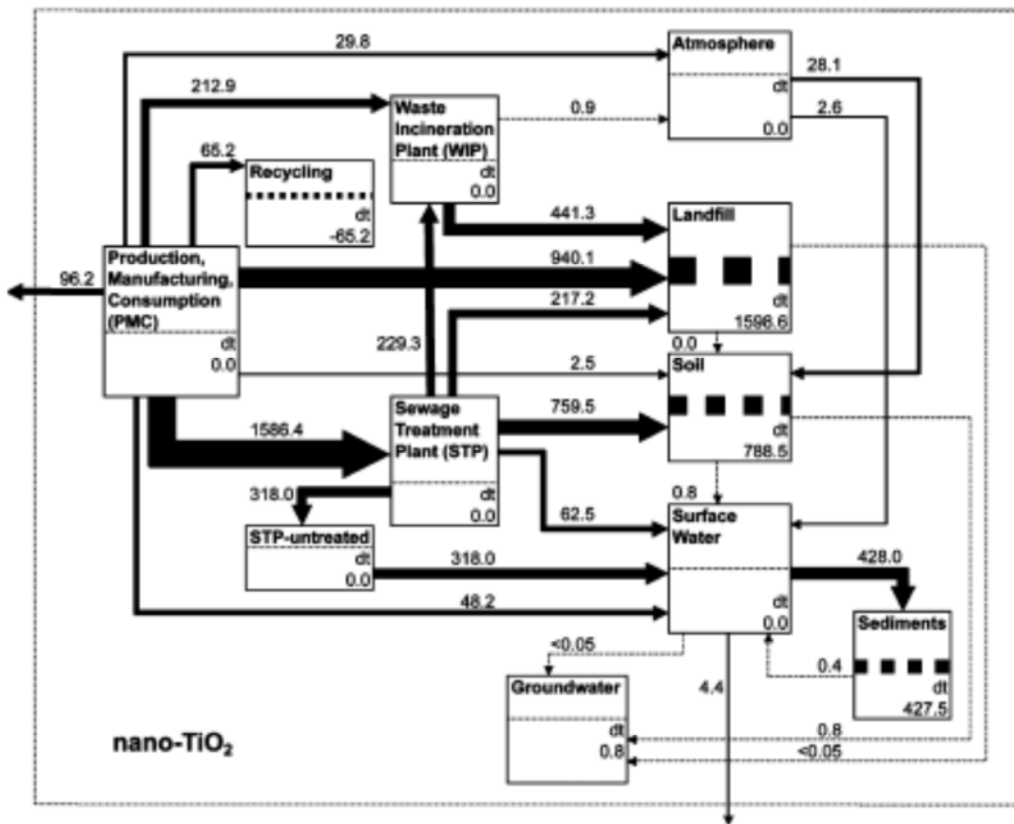
- améliorer le traçage de ces substances dans les produits pour quantifier leur présence dans les déchets ;
- développer des méthodes d'échantillonnage et de quantification pour ces substances dans la matrice déchets et les résidus de traitement correspondants (lixiviats, boues de STEP, etc.) ;
- identifier les effets toxiques potentiels des déchets souillés ;
- évaluer comment les polluants émergents interagissent et affectent la matrice déchet ;
- définir le devenir des substances durant les processus de traitement des déchets, de manière à assurer un traitement adapté et éventuellement une séparation à la source ;
- établir finalement des recommandations pour la manutention et le traitement de ces déchets.

Concernant l'identification d'autres catégories de substances, la recherche prospective s'est heurtée au manque de connaissances disponibles dans le domaine des déchets. Les programmes de recherche relatifs aux substances émergentes visent en effet principalement les matrices liquides. Plusieurs substances émergentes ont cependant été identifiées comme polluants potentiels pouvant être contenus dans les déchets. Parmi ces substances, la plupart appartient aux catégories déjà citées (nanoparticules, résidus de pesticides, de médicaments ou micropolluants en général). Il est possible de distinguer les substances dont la production est restreinte ou interdite en France, du fait de l'identification de leur caractère polluant ou toxique, des substances encore largement produites. Les premières sont présentes dans les produits en fin de vie fabriqués par le passé ou dans les produits importés, alors que les secondes pourront également être incluses dans les déchets issus de la production. Parmi ces déchets, certains font l'objet de procédures de collecte et de traitement déjà organisées comme dans le cas des solvants, pesticides et résidus médicamenteux.

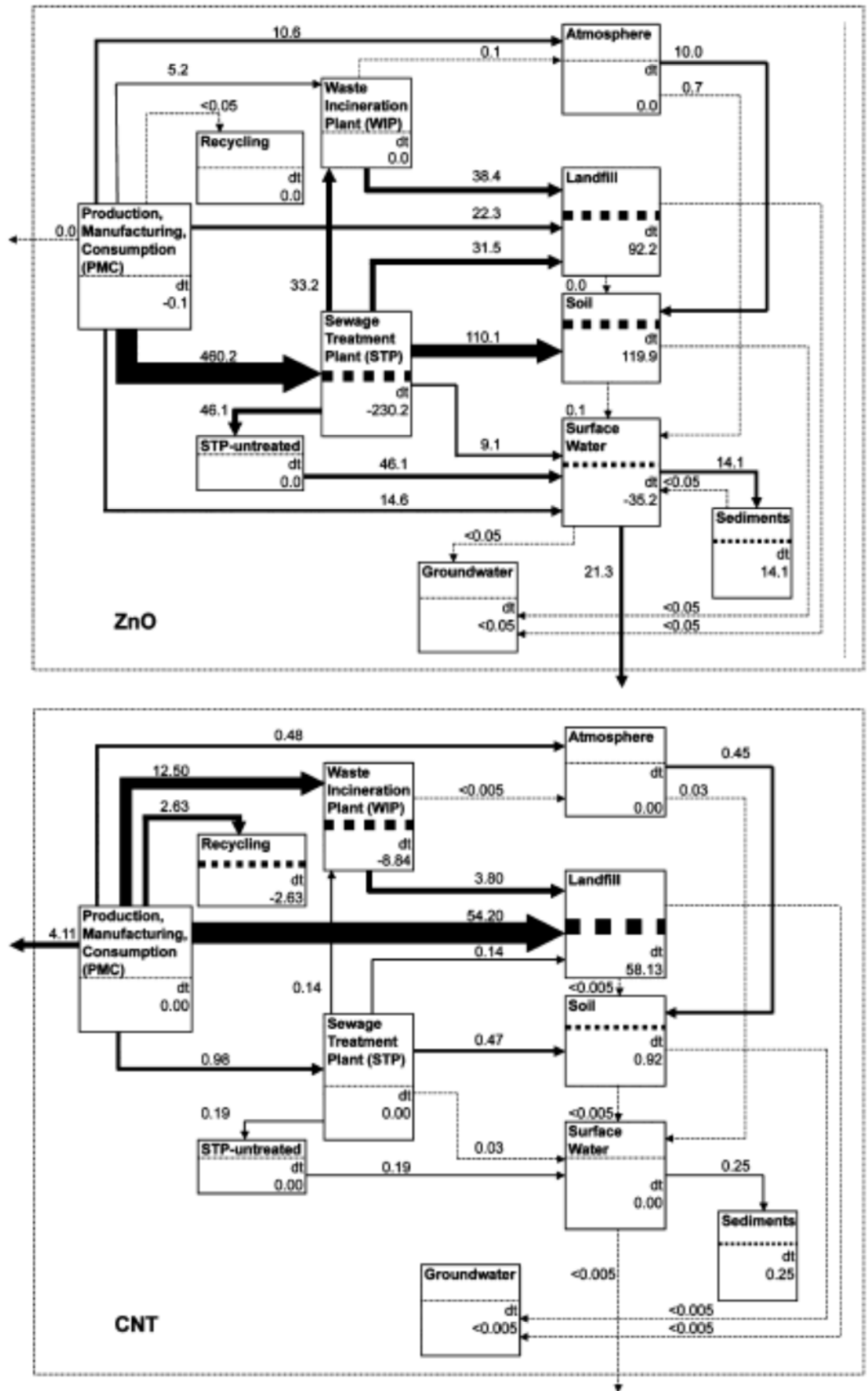
Il convient de rappeler que les substances identifiées dans le cadre de cette étude ne constituent pas une liste exhaustive, ni un classement de substances en fonction de leur pertinence (que ce soit en termes de toxicité ou de probabilité de présence dans les déchets). Par ailleurs, bien qu'une liste indicative de substances par type de déchet ait été dressée dans le cadre de cette étude, des informations complémentaires permettant de coupler ces substances à des utilisations/produits sont nécessaires pour les relier à une présence quantifiée dans des déchets. Le travail de l'ECHA dans le cadre de la procédure REACH permet de compléter en partie ces informations (classification des substances en fonction de leur niveau de préoccupation et pourcentage massique minimal dans les articles).

En conclusion, devant les nombreuses questions soulevées par la présence de substances émergentes dans les déchets, l'intérêt de la notion d'écoconception des produits et en particulier de la prise en compte de l'ensemble du cycle de vie (gestion des déchets compris) ne peut qu'être rappelé, conformément à l'application du principe de précaution.

# Annexe 1 : Synoptiques de NP dans les déchets.



Synoptiques de flux massiques et taux d'accumulation (en tonne/an) pour le TiO<sub>2</sub> et le nano Argent aux U.S.A. (d'après Gottschalk et al., 2009).



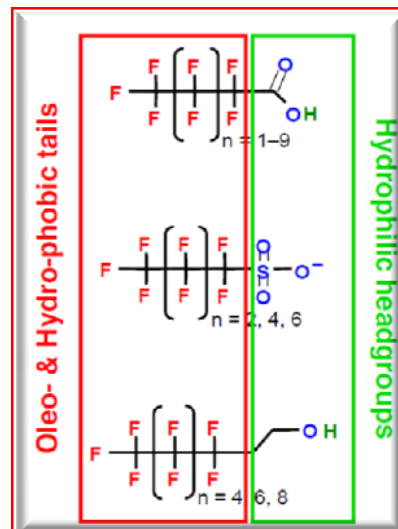
Synoptiques de flux massiques et taux d'accumulation (en tonne/an) pour le ZnO et les nanotubes de carbone aux U.S.A. (d'après Gottschalk et al., 2009).

# Annexe 2 : Complément d'information sur les PFOS : Quantification dans les déchets

## I. Présentation des composés perfluorés

### I.1. Définition

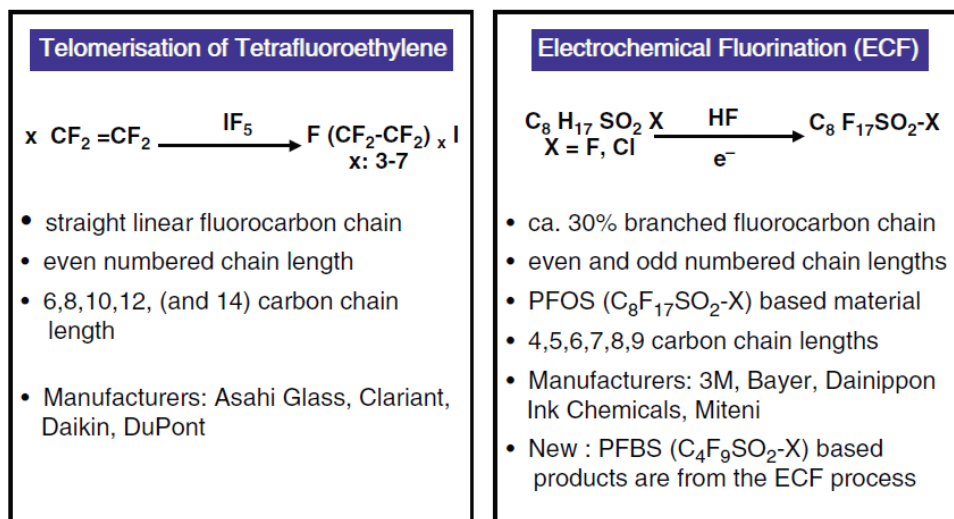
Les composés perfluorés ou PFC (*PerFluorinated organic Compounds*) sont des composés organiques dont la chaîne carbonée est totalement fluorée, c'est-à-dire où tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été remplacés par des atomes de fluor. Ils sont constitués d'une chaîne carbonée perfluorée hydrophobe, et d'un groupement fonctionnel hydrophile. Majoritairement d'origine synthétique, on ne connaît aucune source naturelle de PFC à longue chaîne (C9 à C20), de leurs sels ou de leurs précurseurs (Kissa, 1994). Ils sont synthétisés depuis la fin des années 40 et sont utilisés dans plus de 200 applications industrielles et domestiques.



Structure fonctionnelle des composés perfluorés (Munoz, 2011).

La littérature mentionne principalement 2 procédés de fabrication industriels (Hekster et al., 2003) :

- la fluoruration électrochimique
- la télomérisation (polymérisation par réaction en chaîne, effectuées en présence d'un grand excès d'agent de transfert et telle que les groupes terminaux sont des fragments de l'agent de transfert. La télomérisation conduit en général à des polymères de faible degré de polymérisation).



Procédés de fabrication industriels des PFC (Parsons et al, 2008).



Les composés perfluorés ont un faible point d'ébullition et une faible tension de surface et sont ainsi résistants à la chaleur et se diluent difficilement dans l'eau et dans les graisses. En raison de leurs propriétés tensio-actives, leurs  $K_{ow}$  n'ont pu être déterminés expérimentalement, mais des modélisations sur des bases SAR conduisent à des valeurs négatives (INERIS-ONEMA, 2009). L'ajout d'un groupement fonctionnel chargé (fonction carboxylique, acide sulfonique, phosphate ou ammonium) au bout d'une chaîne d'un composé perfluoré peut toutefois augmenter sa solubilité dans l'eau (3M, 2000). Les propriétés physicochimiques particulières des composés perfluorés tiennent à la solidité des liaisons fluor-carbone (F-C) composant ces molécules. En effet, la forte énergie des liaisons F-C confèrent aux PFCs une importante résistance à l'hydrolyse acido-basique, à la photolyse, à la dégradation microbienne et à la métabolisation par les vertébrés (Giesy et Kannan, 2001 ; Prevedouros et al., 2006). Ceci explique la persistance, la bioaccumulation et la bioamplification des PFCs et justifie leur présence dans la liste des polluants organiques persistants (POP). De fait, plusieurs études publiées depuis 2001 ont révélé une omniprésence de ces composés dans la faune sauvage mondiale (Verdier, 2009).

Les PFC sont par ailleurs soupçonnés de se comporter comme des perturbateurs endocriniens, d'altérer les réponses immunitaires et de modifier les processus inflammatoires. De plus, en 2005, l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) a classé le PFOA "cancérogène possible" pour l'homme. Leurs propriétés physicochimiques font qu'ils ne s'accumulent pas dans les lipides comme les autres polluants organiques persistants, mais dans le sang et le foie (Verdier, 2009).

## 1.2. Classes de substances

L'ANSES (2011) estime qu'il existe plus de 800 substances appartenant à cette classe chimique. La multitude de substances appartenant à la famille des composés perfluorés ainsi que les divers sigles et leur interprétation, selon que l'on considère ou non certains dérivés, rend les recherches et la classification des substances plus difficile. À cela s'ajoute l'utilisation des sigles en français ou anglais dans les rapports élaborés au niveau national.

Par exemple, le sulfonate de perfluorooctane est nommé SPFO en français et PFOS en anglais. Le sulfonate de perfluorooctane (PFOS,  $C_8F_{17}SO_3^-$ ) appartient à la famille des composés perfluorés (PFCs) et à la sous-famille des sulfonates perfluoroalkyles (PFAS) (OSPAR, 2005). Les dérivés du PFOS comprennent un grand nombre de molécules. Selon la façon de définir ce qu'est un dérivé, certains organismes en charge de la problématique en dénombrent de 56 à 175. La principale différence réside dans le fait que certains organismes considèrent uniquement les substances qui présentent les structures «  $C_8F_{17}SO_2$  et/ou  $C_8F_{17}SO_3^-$  », alors que d'autres prennent en compte toutes substances pouvant potentiellement former du sulfonate de perfluorooctane (INERIS, 2010).

### Différences dans la terminologie des dérivés du PFOS (INERIS, 2010).

Organisme	Signification	Nombre de dérivés du PFOS
Environnement Canada	Le PFOS, ses sels et ses précurseurs ont une structure commune : $C_8F_{17}SO_2$ et $C_8F_{17}SO_3^-$	56 substances organiques définies + des substances organiques fluorées résiduelles (impuretés)
US EPA	Une liste de 88 substances est intitulée PFOS et substances apparentées. Sur ces 88 substances, 48 ne correspondent pas à la liste de l'OCDE.	88
OSPAR	Le PFOS et ses dérivés font partie de la famille des PFAS (une des 22 catégories citées par l'OCDE). Les substances apparentées sont des molécules pouvant être dégradées en PFOS. Ce sont des polymères dans lesquels le PFOS n'est qu'une fraction de ces polymères. Ces molécules ont une structure commune ( $C_8F_{17}SO_2$ ).	96
RAP et BRE	Les dérivés du PFOS sont définis comme des composés pouvant potentiellement être dégradés dans en PFOS dans l'environnement.	96
OCDE	Cette liste divisée en 22 catégories comprend le PFOS, ses sels et dérivés, mais également des composés perfluorés carbonés ne contenant pas d'atome de soufre. Elle prend en compte les substances qui pourraient se décomposer en sulfonate de perfluorooctane dans un environnement sulfureux.	175

Parmi les alkyls perfluorés, deux sous-familles ont récemment attiré l'intérêt de la communauté scientifique : les carboxylates (PFCA) et les sulfonates (PFAS). Ces substances ont été retrouvées dans de nombreux compartiments de l'environnement (biote, sédiments, sols, atmosphère, précipitations, eaux, notamment). Cette présence ubiquitaire résulte de l'emploi direct de ces composés ou de la dégradation biologique ou chimique d'autres alkyls perfluorés (aussi appelés précurseurs), dont ils constituent les métabolites ultimes (ANSES, 2011).

Ainsi, et pour résumer les substances les plus connues, le tableau ci-dessous présente les deux familles les plus couramment rencontrées ainsi que les substances les plus disséminées et donc plus fréquemment étudiées (en gras).

#### Exemples de composés perfluorés.

Familles les plus courantes	Classe de substance	Exemple de substance
Carboxylates	Acides perfluorocarboxyliques (APFC) ou <i>perfluorocarboxylic acid</i> ( <b>PFCA</b> )	Acide perfluorooctanoïque ( <b>PFOA</b> ) ou C8 Acide perfluorononanoïque (PFNA) ou C9
Sulfonates	Sulfonates perfluoroalkyle ou <i>perfluoroalkyl sulfonate</i> ( <b>PFAS</b> ou PFS)	Sulfonate de perfluorooctane (SPFO) ou Perfluorooctane sulfonate ( <b>PFOS</b> ) Perfluorohexane sulfonate (PFHxS) Perfluorobutane sulfonate (PFBS)

**En gras** : substances les plus disséminées et donc plus fréquemment étudiées.

Au sein de ces deux familles, les deux principaux composés étudiés sont le PFOS et le PFOA puisqu'ils sont les composés finaux de la dégradation de la majorité des composés perfluorés :

- le **PFOA ou acide perfluorooctanoïque** est utilisé dans les poêles antiadhésives ;
- le **PFOS ou sulfonate de perfluorooctane** a été utilisé comme agent hydrophobe et oléophobe, comme apprêt antitaches pour les tissus, les tapis et les emballages alimentaires ainsi que comme surfactant dans l'industrie de la galvanoplastie et comme additif dans les mousses extinctrices.

Il est particulièrement difficile d'en déterminer les sources dans l'environnement et chez l'humain (Webster, 2010).

### I.3. Réglementation

Le **Règlement n° 552/2009 de la Commission Européenne du 22 juin 2009** régit la vente et l'utilisation du PFOS depuis le 27 juin 2008. Ce règlement est traduit en droit français dans le code de l'environnement, partie réglementaire, Livre V, Titre II, Chapitre 1er, Section 2 et sous-section 2, paragraphe 16 qui mentionne plusieurs articles (R521-42-1 à 6) sur les sulfonates de perfluorooctane (PFOS), en vigueur depuis le 24 juillet 2009. Des dérogations sont toutefois présentées pour les éléments suivants : les résines photosensibles, les revêtements appliqués dans la photographie aux films, aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr (VI)) et les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques et aux fluides hydrauliques pour l'aviation (Code de l'environnement, 2009).

Depuis mai 2009, le perfluorooctane sulfonique acide (PFOS), ses sels et le fluorure de perfluorooctanesulfonyle (PFOSF) font partie des 9 substances rajoutées sur la liste des substances couvertes par la Convention de Stockholm sur les Polluant Organique Persistant (POP) (Stockholm Convention, 2009).

## II. Contexte d'apparition de la problématique environnementale et sanitaire

Bien que la production des PFCs ait commencé dès l'année 1945, ce n'est qu'au cours des années 1990 que la communauté scientifique s'est rendu compte de leur persistance, de leur accumulation dans les organismes aquatiques et de leur toxicité potentielle (INERIS-ONEMA, 2009).

Le premier indice des problèmes causés par le PFOS et la PFOA a été rendu public le 16 Mai 2000, lorsque 3M, le premier fabricant mondial de nombreux perfluoroalcanes sulfonés (dont le PFOS) ou ayant une fonction acide carboxylique (comme le PFOA), annonce des plans de réduction pour la fin 2002 de la fabrication de ces produits. Ces derniers entraient dans la composition d'une part importante de leur ligne de produits de scotchs. C'est à la suite de plusieurs études mais aussi d'une collaboration avec l'EPA, que 3M a adopté cette ligne de conduite. La société 3M avait en effet pris connaissance que du PFOS, du PFOA et d'autres produits précurseurs ou dérivés de ces substances, utilisés dans deux marques de scotch, pourraient être facilement décelés dans des échantillons sanguins de la population américaine. À la réunion de l'OCDE qui a suivi la décision de 3M

concernant le PFOS, les pays membres ont décidé de travailler ensemble de façon informelle, afin de collecter des informations sur les effets des composés perfluorés dans l'environnement et sur le corps humain. Une évaluation des risques, réalisée à partir des informations récoltées, a conclu que la présence et la persistance du PFOS et du PFOA dans l'environnement, de même que leur toxicité et leur bioaccumulation potentielles étaient préoccupantes tant pour la santé humaine que pour l'environnement (Chateau et al, 2005).

En France, en décembre 2007, c'est l'association "UFC Que Choisir" de Caen qui émet une demande relative aux risques potentiels pour la santé humaine liés à la présence résiduelle d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dans les revêtements antiadhésifs des ustensiles de cuisson et notamment des poêles dites anti-adhésives. En mars 2009, l'AFSSA émet un avis qui conclue que « considérant que le PFOA et ses sels ne sont pas génotoxiques, (...), le risque pour la santé des consommateurs relatif à la présence résiduelle de PFOA dans les revêtements anti-adhésifs des ustensiles de cuisson des aliments est considéré comme négligeable » : Ils indiquent par ailleurs que la contamination via les denrées alimentaires (le poisson ou l'eau de boisson, par exemple), du fait de la présence de traces de PFOA dans l'environnement, serait très faible, ayant été estimée par l'EFSA à 6 ng/kg de poids corporel/j. Dans l'avis rendu en mars 2009, l'AFSSA a estimé l'exposition du consommateur via les matériaux au contact des aliments à partir de scénarios maximalistes. Dans les deux cas de figure considérés (exposition maximale théorique et exposition mesurée), l'exposition du consommateur, liée à la migration de PFOA à partir des matériaux, reste largement inférieure à la dose journalière tolérable (DJT) estimée à 1,5 µg/kg de poids corporel/j par l'EFSA. Sur la base de tous ces arguments, l'AFSSA estime donc que le risque pour la santé des consommateurs lié à la présence résiduelle de PFOA dans les revêtements anti-adhésifs des ustensiles de cuisson est négligeable » (ANSES, 2009). Ces résultats obtenus ont toutefois été contestés par certains scientifiques.

### III. Sources des substances polluantes

Le spectre d'utilisation des dérivés perfluorés est large. Le PFOA est utilisé principalement dans la production de fluoropolymères et de fluoroélastomères. On note également des produits et mousses anti-feu contenant des perfluorocarboxylates, des produits à base de perfluorooctylsulfonyl (PFOS) et des produits à base de fluorotélomères.

#### Applications des perfluorés (d'après Schultz et al., 2003).

Catégories de produits	Exemples d'application (liste non exhaustive)
Textile (49 %)	Traitements antitaches des tissus et tapis Traitement imperméable et antitache des vêtements (matériaux de type Gore-Tex)
Papiers et emballages (33 %)	Emballages alimentaires (Sacs de maïs à éclater pour micro-ondes, emballages de pizzas)
Revêtements et surfactants industriels (15 %)	Revêtement antiadhésif des ustensiles et batteries de cuisine Isolation des installations électriques, semi-conducteurs Surfactants ou émulsifiants Industrie photographique Fluides hydrauliques Produits phytosanitaires Cosmétiques (Crèmes corporelles, fils dentaires)
Mousses anti-incendie (3 %)	

L'OCDE a entrepris en 2009 une enquête auprès des principaux producteurs de composés ; les résultats de cette enquête ont été publiés en 2011. Cette étude portait sur les fabricants d'une liste bien définie de substances chimiques et/ou de produits qui en contiennent, aussi bien dans les pays membres de l'OCDE qu'en dehors. L'enquête avait pour objet les sulfonates (PFAS) à chaîne longue (C6 et plus, y compris le SPFO) et les carboxylates (PFCA) à chaîne longue (C8 et plus, y compris les PFAO) et les précurseurs potentiels des acides carboxyliques dans les produits à base de fluorotélomères. Sur 27 entreprises, seules 9 ont répondu (taux de réponse de 33 %), correspondant à 18 sites dans 7 pays (OCDE, 2011). En conséquence, peu de données de production sont réellement disponibles et une prochaine enquête sur les composés perfluorés est prévue pour 2012 (CIGPC, 2011).

## LORS DE LA PRODUCTION/UTILISATION

L'ANSES (2011) précise que les déchets solides produits par les industries synthétisant ou utilisant des PFC constituent une source de contamination potentiellement importante : sur les 26 500 tonnes de déchets générés par les industries produisant du PFOS ou des substances à base de PFOS, 24 500 tonnes sont des rejets sous forme solide (Paul et al., 2009). La part de ces déchets contenant effectivement des PFOS et les concentrations correspondantes n'est cependant pas précisée.

L'enquête OCDE de 2009 demandait notamment des informations relatives au traitement des déchets lors de la production et la formulation des perfluorés. Les résultats (basés sur les réponses de seulement 7 entreprises) indiquaient que 38 composés perfluorés étaient relargués ou transférés hors du site pour traitement comme déchet durant l'année 2008. La majorité (225 tonnes) était traitée par incinération, réutilisée ou recycle ; 9 tonnes émises à l'atmosphère (dont 2 tonnes comme émissions diffuses) et 7 tonnes dans les effluents liquides (OCDE, 2011).

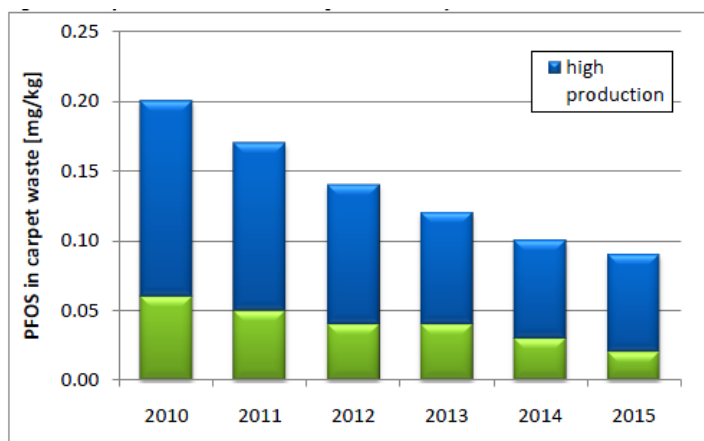
Les sites de production de PFOSF sont peu nombreux mais leur activité est importante, alors que les secteurs d'utilisation ont une activité moins importante mais sont plus répandus. Cette caractéristique augmente le potentiel dispersif des produits à base de PFOSF (Paul et al., 2009). Les émissions industrielles de PFOS se produisent principalement sous la forme de rejet d'eaux usées vers les stations d'épuration industrielles ou urbaines (ECE, 2006).

## LORS DE LA FIN DE VIE

Outre la contamination environnementale durant la production et l'utilisation de PFOA, un relargage dans l'environnement peut être lié aux résidus de PFOA contenus dans les produits lors de leur utilisation ou en fin de vie. En particulier, l'AFSSA (2009) précise que la dégradation (biotique et abiotique) de certains produits à base de fluorotélomères peut être une source indirecte de PFOA dans l'environnement.

Bien que la production des perfluorés ait fortement diminué au niveau européen, certains produits peuvent toujours en contenir, du fait de leur production passée (avant 2004) ou de leur importation en provenance de l'Asie : à titre d'exemple, alors que la concentration en PFOS dans les tapis/moquettes était de 5 mg/kg en 2000, elle s'est stabilisée autour de 0,25 mg/kg à partir de 2004 (Washburn et al., 2005). Ainsi, la gestion de ces produits en fin de vie doit prendre en compte la présence potentielle de composés perfluorés.

Une estimation du contenu moyen de PFOS dans les produits suivants a été réalisée au Royaume Uni (Oakdene Hollins, 2010) : tapis/moquettes, textiles et papiers. Il s'agit de produits largement utilisés et pour lesquelles aucune réglementation particulière n'existe concernant leur traitement en tant que déchet. L'import pour ce genre de produit n'étant pas pertinent, il n'a pas été pris en compte. Les effets du recyclage de ces produits ont été considérés dans l'étude. La concentration en PFOS dans les déchets a été calculée suivant la méthode ici décrite : la perte de PFOS durant l'utilisation et la phase de recyclage a été estimée à partir d'une analyse de cycle de vie réalisée par l'entreprise 3M ; ces données combinées avec l'année de production initiale ont permis de construire une matrice contenant le taux de concentration moyen par produit pour une année donnée. Comme indiqué sur la figure ci-dessous, les concentrations attendues en PFOS dans les déchets de moquette sont actuellement de l'ordre de 0,05 à 0,17 mg/kg et décroissent lentement depuis 2002.



**Estimation des concentrations en PFOS dans les déchets de moquette/tapis au Royaume-Uni (Oakdene Hollins, 2010).**

#### IV. Modes de traitement et valorisation

Des composés du PFOS sont émis lors de l'élimination des déchets les contenant : lixiviation des ISDND, rejets des effluents de station d'épuration d'eaux usées, pertes dans l'atmosphère lors de la combustion. Selon UNECE (2006), la source majoritaire des rejets de PFOS dans l'environnement serait diffuse et aurait lieu lors de l'utilisation et l'élimination des produits en contenant.

#### Voies d'émissions potentielles durant le traitement des déchets (Oakdene Hollins, 2010).

Mode de traitement	Recyclage	ISDND	Incinération sous 760°C	Incinération au-dessus de 760°C
Volatilisation	O	N	O	N
Lessivage	O	O	Non pertinent	Non pertinent
Interaction particulaire	O	O	O	N
Migration	O	O	Non pertinent	Non pertinent
Lixiviation	O	O	Non pertinent	Non pertinent
Assimilation par l'organisme	O	O	O	Non pertinent
Assimilation par les plantes et animaux	O	O	O	Non pertinent

O : des émissions ne peuvent être exclues ; N : pas d'émissions potentielles ; Non pertinent : les émissions ne sont pas un problème

Bien que plusieurs études soient en cours sur les composés perfluorés (toxicité, diffusion dans l'environnement, contamination des aliments, etc.), le traitement de déchets en contenant reste encore en marge, comme l'atteste le site internet de l'OCDE dédié aux composés perfluorés. En effet, ce dernier ne présente aucune information quant à la valorisation ou aux traitements préconisés pour ce type de produits<sup>46</sup>.

Chateau et al. (2005) proposent les mesures complémentaires suivantes: les classer parmi les Déchets Dangereux, ce qui implique leur mise en décharge spécifique ; étiqueter les produits de manière à encourager une élimination respectueuse de l'environnement ; créer des taxes (principe du pollueur-payeur).

#### IV.1. Valorisation matière

Le recyclage des produits contenant des PFOS est négligeable dans le secteur du textile et des tapis. Par ailleurs, du fait de la dégradation du PFOS durant la durée de vie du produit, le matériau recyclé contient moins de PFOS que la moyenne des produits fraîchement manufacturés.

Dans le secteur du papier, les taux de recyclage sont nettement plus élevés (environ 70 % du papier produit au Royaume Uni est issu de papier recyclé) (Oakdene Hollins, 2010). C'est le papier couché qui contient initialement des PFOS, cependant, durant le procédé de recyclage, une contamination

<sup>46</sup> « No information received yet »

[http://www.oecd.org/document/54/0,3746,en\\_21571361\\_44787844\\_44799670\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/document/54/0,3746,en_21571361_44787844_44799670_1_1_1_1,00.html)

des autres types de papier peut avoir lieu. Une collecte et un traitement séparés du papier couché sont donc recommandés.

Oakdene Hollins (2010) estime qu'environ 15 % du PFOS est perdu lors du procédé de recyclage.

#### IV.2. Traitement par incinération

La seule méthode efficace pour détruire totalement le PFOS et ses dérivés est l'incinération à haute température (Paul *et al.*, 2008). La destruction totale du PFOS, sels et dérivés, a lieu durant l'incinération fonctionnant à haute température de 760 à 980°C (Environnement Canada, 2006a). Yamada *et al.* (2005) n'ont ainsi détecté aucune trace de PFOA lors de l'incinération (température : 1000 °C, temps de séjour : 2s) de textiles traités avec un polymère à base de fluorotélomer.

Les autres technologies de destruction de ces substances sont la gazéification plasma, les micro-ondes plasma et l'élimination du PFOS par adsorption sur du charbon suivi d'une incinération à 1200°C (INERIS, 2010).

#### IV.3. Stockage en ISDND

Le principal risque de rejet de composés perfluorés attendu au niveau des ISDND est un rejet par voie liquide, via les lixiviats. Beaucoup d'ISDND rejettent en effet directement leurs lixiviats en STEP, sans traitement préliminaire, ce qui peut dans certains cas, augmenter la charge polluante en entrée de STEP.

Les informations disponibles dans les différentes études sont difficilement comparables, puisque toutes ne mesurent pas les mêmes composés, alors que les processus de dégradation/transformation des composés perfluorés au sein des ISDND ou lors du traitement des lixiviats sont nombreux. Pour réaliser un bilan, il conviendrait de mesurer (et par conséquent préalablement d'identifier) l'ensemble des précurseurs et métabolites des perfluorés.

Les concentrations mesurées dans les lixiviats dépendent du type de déchet stocké : des valeurs très élevées ont été relevées sur certains sites à proximité d'usines de production. En particulier, la décharge de Washington County (Minnesota, USA) a accueilli entre 1969 et 1975 des déchets domestiques (73%), de construction (1%) et industriels (26%), dont ceux d'une usine de la société 3M. En 2004, des analyses ont mis en évidence une contamination par des composés perfluorés des puits privés et municipaux de plusieurs villes situées autour de cette décharge. Les teneurs en PFOA et PFBA (acide perfluorobutanoïque) atteignaient les 300 ng/L et 12 000 ng/L respectivement. Sur les 400 puits privés examinés plus de 300 contenaient des composés perfluorés (ANSES, 2011). Sur une autre ISDND, également à proximité d'une unité de production de produits perfluorés aux Etats-Unis, la concentration maximale mesurée dans les lixiviats d'ISDND est de 53 100 ng/L (INERIS, 2010).

Des concentrations maximales de 12 819 ng/L dans les lixiviats bruts et 8 060 ng/L dans les lixiviats traités ont été mesurées par Busch *et al.* (2010). Les composés à chaîne courte ( $C \leq 6$ ) étaient plus abondants que ceux à chaîne longue ; les composés PFBS (sulfonate de perfluorobutane) et le PFBA présentaient à eux seuls la moitié des concentrations mesurées. Huset *et al.* (2011) observent également une plus grande proportion de composés à chaîne courte, ce qui laisse supposer une dégradation des composés perfluorés au sein des casiers d'ISDND en composés plus petits.

Une grande influence du type de traitement des lixiviats a été notée : des concentrations plus faibles en composés perfluorés ont été observées après un traitement membranaire (osmose inverse ou nanofiltration) et des traitements sur charbons actifs, comparativement à des traitements biologiques. Le tableau ci-dessous présente (à titre indicatif, puisque les concentrations en entrée de traitement ne sont pas similaires) les concentrations mesurées après différents types de traitement des lixiviats.

#### Concentrations en composés perfluorés mesurées en sortie de différents types de traitement des lixiviats d'ISDND (Busch *et al.*, 2010).

Type de traitement des lixiviats	Concentrations en composés perfluorés mesurés (en ng/L)
Osmose inverse	15–129
Charbon actif	9–4079
Nanofiltration	621–1257
Oxydation par voie humide	1992–4610
Traitement biologique	4023–8059

Les composés mesurés sont : le PFOA, le PFHpA, le PFHxA, le PFPA, le PFBA, le PFBS, autres.

Remarque : valeurs mesurées sur des lixiviats d'ISDN après traitement, indépendamment de la concentration des lixiviats bruts.



#### **IV.4. Traitement des eaux usées**

Les eaux usées industrielles comme les eaux usées urbaines (en raison de la dégradation des biens de consommation en contenant) sont le principal exutoire des composés perfluorés (INERIS-ONEMA, 2009). Il est estimé que 85 % des émissions dans les eaux de surface se font via les effluents des STEP industrielles au cours de la fabrication ou de l'utilisation des produits.

- Des niveaux de 25 à 2 500 ng/L ont été détectés dans les effluents des industries utilisant du PFOS, la valeur maximale correspondant à l'industrie du cuir (Hohenblum et al., 2003).
- Des analyses de PFOS ont été effectuées dans les effluents de traitement d'eaux usées de plusieurs stations d'épuration de 6 villes aux Etats-Unis. Dans les villes ne présentant aucune activité industrielle utilisant des composés perfluorés, la concentration moyenne en PFOS est de 0,048 à 0,45 ng/L. Dans les villes présentant une fabrication ou un usage industriel de composés perfluorés, la concentration moyenne est de 0,04 à 5,29 ng/L (OPPT, 2002 ; Environnement Canada, 2006b).

Concernant l'efficacité des traitements des eaux usées en STEP, de même que pour les lixiviats d'ISDND, elle dépend du type de traitement considéré : les procédés biologiques apparaissent peu efficaces, contrairement aux procédés de filtration membranaires ou de charbon actif (Paul *et al.*, 2009). Dans des conditions très précises, une étude a démontré la possibilité de réduire le PFOS sur le principe de la défluoration (Ochoa-Herrera et al., 2008). La réaction biomimétique a lieu en présence d'un catalyseur : la vitamine B12 et un agent de réduction le Ti(III)-citrate dans une solution aqueuse à 70 °C et à pH 9. Ce procédé a mis en évidence la réduction de 18 % de PFOS et 71 % des dérivés de PFOS substitués. L'INERIS (2010) précise que des éléments d'application de ce procédé ne sont pas disponibles. De même, Qu et al (2010) ont montré l'efficacité de la défluorisation du PFOA par photo-réduction en présence d'iode de potassium (KI).

Des concentrations cumulées en composés perfluorés (PFOS et PFCA) plus importantes dans l'eau traitée que dans l'eau brute ont été mesurées : ceci pourrait s'expliquer par la présence de précurseurs non mesurés (comme les FTOH) qui se décomposeraient en PFCA au sein de la filière de traitement (Radisson, 2011 ; ANSES, 2011).

Les composés ayant des chaînes perfluorées longues ( $C \geq 8$ ) ont tendance pour partie à se fixer dans les boues, surtout ceux possédant la fonction sulfonate (ANSES, 2011).

Les substances apparentées au PFOS ne se dégradent pas dans des conditions aérobies. La décomposition microbiologique a lieu au sein des boues dans des conditions anaérobiques ou aérobie (ANSES, 2011).

#### **IV.5. Précurseurs et sous-produits**

La liste des précurseurs potentiels de PFCA et de PFAS contient plusieurs centaines de molécules. Quelques études ont recherché spécifiquement certains d'entre eux, avec des fréquences de détection et des concentrations retrouvées relativement faibles et variables. En raison du grand nombre de substances utilisées et de la difficulté d'obtenir des étalons analytiques, l'analyse des précurseurs reste un challenge (ANSES, 2011). Des recherches complémentaires sont nécessaires pour évaluer quels composés perfluorés se dégradent, les conditions de biodégradation et les voies de dégradation possibles (Projet Perforce, 2006).

A titre indicatif, une étude réalisée par les autorités Canadiennes démontre que sur 175 substances polyfluorées, 109 vont se dégrader en PFOS et 61 en PFOA (Environnement Canada, 2006b).

#### **IV.6. Quantification des flux de substances**

##### **IV.6.1. Production en France et Europe**

Durant la période 1970 - 2002, la production mondiale de PFOS est, en se basant sur la production de la société 3M, de 470 tonnes. D'après 3M, en 2000, un peu moins de 91 tonnes de PFOS et de ses sels ont été commercialisés sous la forme de produit fini (OECD, 2002). La production mondiale de PFOSF par 3M, jusqu'à ce que la production soit arrêtée, est estimée à 13 670 tonnes de 1985 à 2002 (soit en moyenne sur ces 17 années 805 tonnes/an). Le plus gros volume annuel de production est estimé à 3 700 tonnes de PFOS et de ses dérivés pour l'année 2000.

En 2000, le volume de production mondiale de PFOS et autres substances apparentées est environ de :

- 1 490 tonnes pour la protection des papiers,



- 2 160 tonnes pour le traitement de surface,
- 831 tonnes pour l'amélioration des propriétés des produits chimiques dont 151 tonnes sont utilisés pour les mousses extinctrices de feu (OECD, 2002).

Au cours de l'année 2001, 3M producteur leader de PFOS a arrêté sa production. Depuis 2003, la production totale de PFOS en Europe a diminué et son utilisation également (ECE, 2006 ; OSPAR, 2005). En 2004, le stock de PFOS restant au sein de l'UE était uniquement des AFFFs (Agent Formant un Film Flottant - Agent émulseur utilisé afin d'obtenir une mousse destinée à lutter contre les incendies en milieu industriel) et représentait 122 tonnes (UNECE, 2006). En 2005, l'OCDE a publié un rapport sur la production de PFOS dans le secteur OCDE. Le PFOS était toujours produit en Allemagne (20-60 tonnes en 2003) et en Italie (< 22 tonnes en 2003) (UNECE, 2006). Selon l'office régional de Chine (cité dans UNIDO (2009)), en 2007, il n'y aurait plus de production de PFOS en Allemagne. Le nouveau règlement n°552-2009 de la commission du 22 juin 2009 restreignant l'utilisation de PFOS dans certaines activités et ses dérivés devrait diminuer leurs utilisations en Europe et donc réduire encore leur production (Commission Européenne, 2009c ; INERIS, 2010). Il semblerait qu'actuellement seule la Chine produise des quantités importantes. La production globale accuse de toute façon une baisse sensible depuis 20 ans (INERIS, 2010).

A l'échelle de la France, il n'y a actuellement pas de production de PFOS (INERIS, 2010).

#### **IV.6.2. Utilisation en France et en Europe**

Au sein de l'Union Européenne, d'un point de vue réglementaire, ces substances peuvent être utilisées pour les activités pour lesquelles aucune alternative n'est actuellement disponible. Des dérogations ont été inscrites dans la réglementation pour les éléments suivants : les résines photosensibles, les revêtements appliqués dans la photographie (aux films, etc.), aux traitements attribués pour le chromage dur (Cr VI) et les agents tensioactifs utilisés dans le contrôle des dépôts électrolytiques et aux fluides hydrauliques pour l'aviation (Code de l'environnement, 2009).

Concernant les alternatives de substitution, des composés non fluorés ont été identifiés, comme des surfactants hydrocarbonés mais la plupart du temps, ce sont des composés fluorés à plus courte chaîne carbonée (< C-8) qui sont utilisés, puisque la présence de fluor ajoute des propriétés particulières (très faibles tension de surface) (Holt, 2011).

#### **IV.7. Méthodes de quantification actuelles**

Il existe une norme pour l'analyse du PFOS et du PFOA dans les eaux environnementales, marines et de consommation humaine (norme ISO 25101 – 2009), mais sa robustesse est insuffisante pour prétendre à une utilisation dans le cadre d'une surveillance environnementale fiable (INERIS-ONEMA, 2009). Les travaux auxquels l'INERIS s'est associé dans le cadre de la publication de la norme ISO 25101 « Qualité de l'eau – Dosage du PFOS et du PFOA – méthode pour eaux non filtrées par extraction sur phase solide suivi de HPLC-MS » ont conduit à refuser sa reprise nationale.

Bien que les analyses des composés perfluorés utilisent des techniques pour la plupart parfaitement maîtrisés (extraction liquide-liquide, SPE, HPLC et SM), les résultats de la première comparaison inter-laboratoires mondiale (projet PERFORCE-1, 2004) sur eaux, biote et sang ont montré des variabilités très importantes. Très peu de laboratoires avaient obtenu des résultats analytiques satisfaisants. L'analyse des eaux est de loin celle qui présente les résultats les plus médiocres. Ainsi, les variations inter-laboratoires obtenues, hors résultats aberrants, atteignent 40 % pour le PFOS et 80 % pour le PFOA. Ces résultats décevants ont motivé l'organisation en 2007 d'une deuxième campagne de comparaison inter-laboratoires (projet PERFORCE-2). Cette deuxième campagne a montré des résultats très prometteurs du fait d'une amélioration significative de la qualité de l'analyse des composés perfluorés (INERIS-ONEMA, 2009) : le tableau ci-dessous présente un résumé non exhaustif des différents protocoles d'extraction et d'analyse mis en œuvre pour la quantification du PFOS et du PFOA dans les matrices aqueuses. Ce tableau montre que les recherches concernant l'analyse des PFCs portent sur les trois principaux aspects de l'analyse : la préparation de l'échantillon, la chromatographie et la spectrométrie de masse.

### Exemples d'études de quantification (INERIS-ONEMA, 2009)

Matrice	Analytes	Pré-traitement	Techniques d'extraction	Rendement (%)	Méthode d'analyse	LOQ (ng/L)	Références
Eaux de rivières Effluents de STP	<b>PFOA, PFOS.</b>	Filtration sur fibre de verre (Whatman GF/B)	SPE (Presep-C Agri cartridge C18) : 100 mL d'eau, élution : MeOH, concentration à 1 mL, injection de 10 µL d'échantillon.	100 ± 10	HPLC-ESI(-)-SIM (Q)	PFOA : 0,10 PFOS : 0,20	Lien et al., 2008
Eaux résiduaires	<b>PFOS, PFOSA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoDA, PFUnDA.</b>	Décantation	SPE (Oasis® HLB, 60 mg, 3 mL) : 200 mL d'eau, élution : MeOH, concentration à 1000 µL, filtration (Nylon, 0,2 µM)	PFOA : 90 PFOS : 90	HPLC-ESI(-)-MRM (TQ)		Loganathan et al., 2007.
Eaux résiduaires Eaux de rivières	HFBA, PFHeA, <b>PFOA, PFOS, PFNA, PFDeA.</b>	Filtration (0,2 µm, nylon)	SPE (Silice / CTAB, 500 mg / 75 mg, 6 mL) : 500 mL d'eau, élution : MeOH, concentration à 1000 µL, injection de 50 µL.	PFOA > 88,4 PFOS > 77,3	HPLC-ESI(-)-MS/MS (TQ)	PFOA : 0,2 PFOS : 0,6	Zhao et al., 2007.

### REFERENCES

- AFSSA** (2009) *AVIS de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif aux risques potentiels pour la santé humaine liés à la présence résiduelle d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) dans les revêtements antiadhésifs des ustensiles de cuisson des aliments*, Saisine n° 2007-SA-0391 du 13 mars 2009, <http://www.anses.fr/Documents/MCDA2007sa0391.pdf>
- ANSES**, (2009) *Poêles antiadhésives : l'Afssa répond aux interrogations des consommateurs*, Actualités du 27 juillet 2009, consulté en janvier 2012 : <http://www.anses.fr/index.htm>
- ANSES** (2011) *Campagne nationale d'occurrence de composés alkyl perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine – Ressources en eaux brutes et eaux traitées*, Laboratoire hydrologique de Nancy, Édition scientifique, Mai 2011 : <http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/rap0511.pdf>
- Becker A.M., Gerstmann S., Frank H.** (2008) *Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution*, *Chemosphere* 72 (2008) 115–121
- Bossi R., Strand J., Sortkjær O., Larsen M.M.** (2008) *Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments*, *Environment International* 34 (2008) 443–450
- Busch J., Ahrens L., Sturm R., Ebinghaus R.** (2010) *Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates*, *Environmental Pollution* 158 (2010) 1467–1471
- Chateau, G., Chavroche, J., Dupoirion, B.** (2005) *Composés perfluorés : Évaluation et gestion des risques liés au PFOS*, ENSP – Ecole Nationale de la Santé Publique, Promotion 2005 : [http://ressources.ensp.fr/memoires/2005/ase\\_igs/8\\_risques\\_PFOS.pdf](http://ressources.ensp.fr/memoires/2005/ase_igs/8_risques_PFOS.pdf)
- CIGPC - Groupe de travail à composition non limitée de la Conférence internationale sur la gestion des produits chimiques** (2011) *Rapport d'activité sur la gestion des composés perfluorés et la transition vers des solutions de remplacement moins dangereuses, Mise en œuvre de l'Approche stratégique : nouvelles questions de politique générale*, PNUE (Programme des Nations Unies pour l'environnement), SAICM (Strategic Approach to International Chemicals Management), Première réunion, Belgrade, 15–18 novembre 2011, Point 5 c) de l'ordre du jour provisoire.
- Eggen T., Moeder M., Arukwe A.** (2010) *Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants*, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 5147–5157
- Environnement Canada** (2010) *Rapport provisoire d'évaluation écologique préalable : Acides perfluorocarboxyliques à longue chaîne (C9 à C20), leurs sels et leurs précurseurs*, Novembre 2010 : [http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/CB279C36-CDCF-490C-AA11-1B4140864404/PFCA\\_FR.pdf](http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/CB279C36-CDCF-490C-AA11-1B4140864404/PFCA_FR.pdf)
- EPA-US, *New Chemical Review of Alternatives for PFOA and Related Chemicals*, consulté en janvier 2012: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/altnewchems.html>
- Holt, R.** (2011) *Alternatives to Long-Chains*, DuPont for FluoroCouncil, OECD Webinar on alternatives to long chain PFCs co-organized with the Stockholm Convention Secretariat, 18 April 2011 - 7am

Washington DC, 1pm Paris, 7pm Beijing and 8pm Tokyo time :

<http://www.oecd.org/dataoecd/6/7/47651662.pdf>

**Huset C.A., Barlaz M.A., Barofsky D.F., Field J.A.** (2011) *Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates*, *Chemosphere* 82 (2011) 1380–1386

**INERIS** (2010) *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES*, INERIS –DRC-10-102861-04557A, 52 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

**INERIS-ONEMA** (2009) *Proposition de position française concernant un protocole analytique pour les composés perfluorés dans les eaux*, RAPPORT D'ÉTUDE 09/04/2009, N° DRC-09-95687-05202B, Direction des Risques Chroniques INERIS, Convention INERIS-ONEMA 2008, Action 3 : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/2009\\_017.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/2009_017.pdf)

**Kim S.K., Im J.Q., Kang Y.M, Jung S.Y., Kho Y.L., Zoh K.D.** (2012) *Wastewater treatment plants (WWTPs) derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs)*, *Journal of Hazardous Materials* 201– 202 (2012) 82– 91

**Liou J.S.-C., Szostek B., DeRito C.M., Madsen E.L.** (2010) *Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid*, *Chemosphere* 80 (2010) 176–183

**Munoz, J.M.** (2011) *Les composés émergents et à préoccupation nouvelle, de l'occurrence à l'évaluation des risques*, ANSES - Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Laboratoire d'hydrologie de Nancy, 3ème rencontre Groupe distributeurs et producteurs d'eau potable de la plaine d'Alsace, 26 mai 2011 – Strasbourg.

**Norme ISO 25101** (2009) *Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA)*

**Oakdene Hollins** (2010) *A Study to Facilitate the Implementation of the Waste Related Provisions of Regulation (EC) No 850/2004 on Persistent Organic Pollutants*, A research report completed for the Department for Environment, Food and Rural Affairs, August 2010, (including the appendix) :

<http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=CB0438%28updated%29.pdf>

<http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=CB0438-AnnexA-Appendix%28updated%29.pdf>

**Ochoa-Herrera V. and Sierra-Alvarez R.** (2008) *Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge*, *Chemosphere* 72 (2008) 1588–1593

**OECD** (2011) *PFCs: Outcome of the 2009 Survey - Survey on the production, use and release of PFOS, PFAS, PFOA PFCA, their related substances and products/mixtures containing these substances*, Series on Risk Management, No.24, Environment Directorate, Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, ENV/JM/MONO(2011)1, 07-Jan-2011 :

<http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono%282011%291&doclanguage=en>

**Parsons J.R., Sáez M., Dolfig J., de Voogt P.** (2008) *Biodegradation of Perfluorinated Compounds*, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 196, 53, Springer Science + Business Media

**Paul, A.G., Jones K.C. and Sweetman, A.J.** (2009) *A first global production, emission and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate*. *Environmental Science & Technology*, 43 (2). pp. 386-392.

**Praxair**, *Praxair receives second patent for recycling of Perfluorinated Compounds*, DANBURY, Conn., July 14, 1997 - *Praxair, Inc. has been awarded a second U.S. patent for systems that recycle the class of chemical compounds known as PFCs (perfluorinated compounds)*, consulté en janvier 2012:

[http://www.praxair.com/praxair.nsf/0/87bfc343fe1fa5aa85256509006073de?OpenDocument&Click=](http://www.praxair.com/praxair.nsf/0/87bfc343fe1fa5aa85256509006073de?OpenDocument&Click=Project%20Perforce)

**Project Perforce** (2006) *PERfluorinated Organic Compounds in the european Environment*, FP6 – Nest, Contract no. 508967, From July 2004 to June 2006, Project coordinator: Dr. Pim de Voogt, Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, University of Amsterdam.

**Qu Y., Zhang C., Li F., Chen J., Zhou Q.** (2010) *Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water*, *Water Research* 44 (2010) 2939 – 2947

**Radisson, L.** (2011) *Les teneurs en composés perfluorés dans les eaux restent faibles*, Actu-Environnement du 14 juin 2011 : <http://www.actu-environnement.com/ae/news/eau-composes-perfluyores-PFC-12765.php4>

**Verdier, M.P.** (2009) *Arctique, Antarctique : les composés perfluorés sont partout !*, Recherches polaires du 8 décembre 2009, INIST-CNRS, consulté en Janvier 2012 : <http://recherchespolaires.veille.inist.fr/spip.php?article449>

**Webster, G.** (2010) *Effets possibles des composés perfluorés sur la santé humaine*, Centre de Collaboration Nationale en Santé Environnementale, Examen des données probantes, Octobre 2010 : [http://www.ccse.ca/sites/default/files/Effets\\_sur\\_sante\\_CPF\\_oct\\_2010.pdf](http://www.ccse.ca/sites/default/files/Effets_sur_sante_CPF_oct_2010.pdf)

**Yamada T., Taylor P.H., Buck R.C., Kaiser M.A., Giraud R.J.** (2005) *Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials*, Chemosphere 61 (2005) 974–984

# Annexe 3 : Questionnaires envoyés

Seul le questionnaire général est présenté ici ; les questionnaires spécifiques à une substance étant une simplification de celui-ci.

Ce questionnaire a été envoyé accompagné d'un descriptif de l'étude ainsi que d'une synthèse des principales informations issues de la phase bibliographique (non repris ici).

## Questionnaire

Le questionnaire suivant est sous-divisé en deux parties : la première partie concerne les substances répertoriées dans une première phase de l'étude tandis que la seconde partie s'intéresse à de nouvelles substances encore très peu étudiées.

Les réponses quantitatives (évaluées sur une échelle de 1 à 4 ou 5) peuvent aussi être complétées par des réponses de nature qualitative.

### Partie 1

Pour les **substances déjà répertoriées**, pouvez-vous compléter les tableaux ci-dessous, pour certaines substances ou pour toutes les substances (en fonction de votre niveau d'expertise) ?

Pour chaque catégorie ou sous-catégorie, vous pouvez préciser, si vous le jugez nécessaire, des types de substances particulières : par ex., pour les micropolluants émergents, phtalates ou retardateurs de flamme.

1A. Avez-vous une idée de **l'évolution des flux** pour chacune des substances (en fonction du nombre de produits en contenant et de leur percée sur le marché) ?

*NSP = ne sait pas*

*1 = pas d'évolution prévue*

*2 = évolution lente*

*3 = évolution modérée*

*4 = évolution rapide*

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Évolution des flux de produits contenant chaque substance (1 – 4)
Nanomatériaux manufacturés		
OGM		
Résidus pharmaceutiques		
Pesticides		
Micropolluants émergents		

1B. Quelle est la nature **du risque pressenti** pour chaque substance relativement à leur présence dans les déchets (plusieurs types de risques peuvent être sélectionnés) ?

*Risque sanitaire pour les travailleurs  
 Interférence/inhibition des procédés de traitement  
 Risque de rejets dans l'environnement  
 Autre(s) type(s) de risque (à préciser)  
 Ne sait pas (NSP)*

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Nature du risque (réponse qualitative)
<b>Nanomatériaux manufacturés</b>		
<b>OGM</b>		
<b>Résidus pharmaceutiques</b>		
<b>Pesticides</b>		
<b>Micropolluants émergents</b>		

1C. Quelle est la **probabilité** que chaque substance se retrouve dans chaque filière de traitement de déchets : valorisation matière (recyclage), valorisation organique (compostage, méthanisation), élimination/valorisation thermique (incinération), stockage en ISD et traitement en STEP.

*NSP = ne sait pas  
 1 = probabilité nulle  
 2 = probabilité faible  
 3 = probabilité moyenne  
 4 = probabilité élevée  
 5 = quasi-certitude*

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Probabilité de présence (1 – 5)				
		Recyclage	Compostage Méthanisation	Incinération	Stockage	STEP
<b>Nanomatériaux manufacturés</b>						
<b>OGM</b>						
<b>Résidus pharmaceutiques</b>						
<b>Pesticides</b>						
<b>Micropolluants émergents</b>						

1D. Potentiellement, si une des substances étudiées se retrouve dans les filières de traitement de déchets, quels **effets potentiels (degré de gravité)** peut-elle représenter ?

NSP = ne sait pas  
 1 = effet nul  
 2 = effets mineurs  
 3 = effets significatifs  
 4 = effets critiques  
 5 = effets catastrophiques

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Effets potentiels (1 – 5)				
		Recyclage	Compostage Méthanisation	Incinération	Stockage	STEP
Nanomatériaux manufacturés						
OGM						
Résidus pharmaceutiques						
Pesticides						
Micropolluants émergents						

1E. Quel est le **niveau de complexité pressenti** relativement au traitement de déchets contenant chacune des substances ?

NSP = Ne sait pas  
 1 = traitement simple en mélange avec les OM / DIB  
 2 = traitement en tant que DIS  
 3 = traitement spécialisé avec mise en place d'une filière appropriée  
 4 = traitement efficace pour la substance considérée mais produits de transformation non traités  
 5 = absence de traitement efficace disponible

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Niveau de complexité relatif au traitement des déchets (1 – 5)
Nanomatériaux manufacturés		
OGM		
Résidus pharmaceutiques		
Pesticides		
Micropolluants émergents		



1F. Quel est votre sentiment quant à la **quantité d'informations disponibles** pour chacune des substances ?

*NSP = Ne sait pas*

*1 = absence d'information*

*2 = informations rares*

*3 = informations existantes mais non validées*

*4 = informations existantes et faisant l'objet d'un relatif consensus*

*5 = informations suffisantes et faisant l'objet d'un large consensus*

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Quantité d'informations disponibles (1 – 5)
<b>Nanomatériaux manufacturés</b>		
<b>OGM</b>		
<b>Résidus pharmaceutiques</b>		
<b>Pesticides</b>		
<b>Micropolluants émergents</b>		

1G. Le **remplacement** de certaines des substances citées par d'autres substances potentiellement moins polluantes est-il envisageable ? Avez-vous des exemples ?

Catégorie	Sous-catégorie(s) ou substance(s) particulière(s) à préciser si besoin	Remplacement envisageable (oui/non/NSP)	Exemple de substances remplacées par d'autres moins polluantes (réponse qualitative)
<b>Nanomatériaux manufacturés</b>			
<b>OGM</b>			
<b>Résidus pharmaceutiques</b>			
<b>Pesticides</b>			
<b>Micropolluants émergents</b>			

## Partie 2

Cette seconde partie du questionnaire, plus prospective, traite des substances émergentes encore peu documentées, en particulier en ce qui concerne leur présence et devenir dans les déchets.

2A. Avez-vous des remarques particulières en lien avec la présence de polluants émergents dans les déchets ?

Réponse libre.

2B. Outre les substances précédentes, quelles **substances selon vous peuvent poser problème compte tenu de leur présence dans les déchets**, qu'il s'agisse du traitement de ces déchets (interférence/inhibition des procédés de traitement, risques pour les travailleurs) ou de leur rejet dans l'environnement (efficacité des procédés de traitement) ?

Vous pouvez citer une substance en particulier ou une catégorie de substances.

2C. Quel est votre sentiment quant à la **quantité d'informations disponibles** pour chaque substance ?

*NSP = Ne sait pas*

*1 = absence d'information*

*2 = informations rares*

*3 = informations existantes mais non validées*

*4 = informations existantes et faisant l'objet d'un relatif consensus*

*5 = informations suffisantes et faisant l'objet d'un large consensus*

2D. Quel est leur **écotoxicité pressentie** ?

Réponse qualitative.

2E. Quel est leur **stade de développement / dispersion actuel** ?

*NSP = Ne sait pas*

*1 = substance au stade de la recherche en laboratoire*

*2 = substance en phase de début de commercialisation, en faibles quantités*

*3 = substance en phase de commercialisation, en quantités assez importantes*

*4 = substance déjà incorporée à des produits du quotidien et par conséquent largement présente dans les filières de traitement de déchets*

2F. Si certaines des nouvelles substances que vous avez citées se retrouvent déjà sur le marché, dans quels **types de produits** ? Avez-vous une idée de **l'évolution des flux** pour chacune des substances (en fonction du nombre de produits en contenant et de leur percée sur le marché) ?

*NSP = Ne sait pas*

*1 = pas d'évolution prévue*

*2 = évolution lente*

*3 = évolution modérée*

*4 = évolution rapide*

Substance	Types de produits contenant chaque substance (réponse qualitative)	Évolution des flux de produits contenant chaque substance (1 - 4)
N°1 :		
N°2 :		
...		

2G. A votre avis, dans quel **type de déchets** sont-elles attendues ?

*DMA = déchets ménagers et assimilés*

*DIB = déchets industriels banals*

*DIS = déchets industriels spéciaux*

*DASRI = déchets d'activités de soins à risques infectieux*

*DEA = déchets d'exploitations agricoles*

*Autres (à préciser)*

*NSP = Ne sait pas*

2H. Quelle est la nature **du risque pressenti** pour chaque substance relativement à leur présence dans les déchets (plusieurs types de risques peuvent être pressentis).

- NSP = Ne sait pas*
- Risque sanitaire pour les travailleurs*
- Interférence/inhibition des procédés de traitement*
- Risque de rejets dans l'environnement*
- Autre(s) type(s) de risque (à préciser)*

2I. Quelle est la **probabilité** qu'une telle substance se retrouve déjà dans les déchets ?

- NSP = Ne sait pas*
- 1 = probabilité nulle*
- 2 = probabilité faible*
- 3 = probabilité moyenne*
- 4 = probabilité élevée*
- 5 = quasi-certitude*

2J. Potentiellement, si une des substances citées se retrouve dans les filières de traitement de déchets, quels **effets potentiels (degré de gravité)** peut-elle représenter ?

- NSP = Ne sait pas*
- 1 = effet nul*
- 2 = effets mineurs*
- 3 = effets significatifs*
- 4 = effets critiques*
- 5 = effets catastrophiques*

Substance	Probabilité de présence (1 – 5)	Degré de gravité (1 – 5)
N°1 :		
N°2 :		
...		

2K. Quel est le **niveau de complexité pressenti** relativement au traitement de déchet contenant chacune des substances ?

- NSP = Ne sait pas*
- 1 = traitement simple en mélange avec les OM / DIB*
- 2 = traitement en tant que DIS*
- 3 = traitement spécialisé avec mise en place d'une filière appropriée*
- 4 = traitement efficace pour la substance considérée mais produits de transformation non traités*
- 5 = absence de traitement efficace disponible*

2L. Références en lien avec la gestion des déchets contenant des polluants émergents.

Réponse libre.

2M. Autres remarques en lien avec la gestion des déchets contenant des polluants émergents.

Réponse libre.