

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**LES COMPOSES VOLATILS DANS LES DECHETS :
ORIGINE, FLUX, CLASSEMENTS**

**VOLATILE COMPOUNDS IN WASTE:
SOURCE, FLOWS, CLASSIFICATIONS**

juin 2012

B. DANTAS DE MORAIS, M. MADRENNES - NEODYME



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – 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.

- ✓ En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :
RECORD, Les composés volatils dans les déchets : origine, flux, classements, 2012, 523 p, n°10-0670/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

RESUME

L'objectif de l'étude confiée à NEODYME par RECORD est de caractériser les filières d'utilisation de certaines substances dangereuses volatiles afin d'identifier les types de déchets susceptibles de contenir ces substances et ainsi mieux appréhender les risques d'exposition par inhalation des travailleurs des filières de traitement de déchets. Des données sur les flux de ces substances dans les déchets et leurs dérivés (boues d'épuration, composts) ont également été recherchées.

Cette étude porte exclusivement sur les composés volatils répondant à l'un et/ou l'autre des deux critères suivants :

- Substance classée CMR de catégorie 1A ou 1B par le règlement CLP,
- Substance présentant une VLEP réglementaire contraignante (article R4412-149 du code du travail).

Pour les 24 substances d'intérêt retenues, les données suivantes sont présentées sous la forme d'une fiche filière :

- Classement CMR, présentation des VLEP existantes,
- Toxicité aiguë et chronique,
- Réglementation applicable, normes relatives à l'analyse dans l'air, référence des équipements de protection individuelle (EPI) pour l'exposition par inhalation,
- Identification des filières d'utilisation, état des lieux de la substitution de la substance en France,
- Catégories de déchets susceptibles de contenir la substance,
- Gisements et flux dans les déchets et leurs dérivés (boues d'épuration, composts),
- Procédés de formation de la substance lors du traitement des déchets,
- Données sur l'exposition par inhalation des travailleurs des filières de traitement des déchets.

MOTS CLES

Substance dangereuse ; CMR ; VLEP ; Composé volatil ; Déchet ; Exposition par inhalation ; Filière d'utilisation.

SUMMARY

The main aim of the present study that RECORD contracted to NEODYME is to characterize the different uses of volatile chemical compounds in order to identify types of waste that can contain them and to assess risks of exposure by inhalation for workers of the waste sector. Data on chemicals flows in waste and derivatives (wastewater sludge, compost, etc.) were also searched.

This study only involves volatile compounds that are either:

- Carcinogen, Mutagen or Reprotoxic, category 1A or 1B according to CLP Regulation;
- Or chemicals with a Professional Exposure Limit regulated by French Work Regulations (*Code du Travail*).

For 24 selected volatile compounds, data exposed in a data sheets are:

- CMR classification, regulated professional exposure limit values,
- Acute and chronic toxicity,
- Regulations on the chemical uses, air analysis methods, personal protective equipment to use in prevention of exposure by inhalation,
- Identification of different uses, substitution situation in France,
- Types of waste that are likely to contain the chemical,
- Flows of the chemical in waste and their derivatives (wastewater sludge, compost),
- Waste treatment process in which the substance can appear,
- Data on workers exposure by inhalation, in waste treatment.

KEY WORDS

Hazardous chemical; CMR; Occupational exposure limit value; Volatile compound; Waste; Exposure by inhalation; Uses.

1. Contexte et objectifs de l'étude

Cette étude s'inscrit dans un projet d'amélioration des connaissances relatives à la protection des salariés du secteur des déchets et plus particulièrement aux risques liés à leur exposition par inhalation à certaines substances.

Les salariés des diverses filières de traitement de déchets sont en effet potentiellement exposés par inhalation à un grand nombre de substances présentes dans les déchets ou formées lors des procédés de traitement des déchets.

Or le secteur des déchets présente des caractéristiques propres qui rendent particulièrement difficile l'application des règles de prévention du risque chimique¹ :

- Connaissance partielle de la composition en substances dangereuses des déchets,
- Manque d'outils métrologiques standardisés pour l'identification analytique et la quantification de toutes les substances dangereuses contenues dans les déchets,
- Impossibilité de substitution des composés CMR (cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques) présents dans les déchets par d'autres composés moins dangereux.

L'objectif de l'étude confiée à NEODYME par RECORD est de caractériser les filières d'utilisation de certaines substances dangereuses volatiles afin d'identifier les types de déchets susceptibles de contenir ces substances et ainsi mieux appréhender les risques d'exposition par inhalation des travailleurs des filières de traitement de déchets. Des données sur les flux de ces substances dans les déchets et leurs dérivés (boues d'épuration, composts), ainsi que sur les niveaux d'exposition des travailleurs ont également été recherchées.

2. Méthodologie adoptée

2.1. Démarche générale

Cette étude porte exclusivement sur les composés volatils² répondant à l'un et/ou l'autre des deux critères suivants :

- Substance classée CMR de catégorie 1A ou 1B par le règlement 1272/2008³,
- Substance présentant une VLEP réglementaire contraignante (aux termes de l'article R4412-149 du code du travail).

La réalisation de cette étude s'est appuyée sur :

- **Une revue bibliographique** (sources françaises privilégiées) ;
- **Des entretiens auprès des professionnels ou experts du secteur**, les principaux organismes et experts contactés étant :
 - Les membres du comité de suivi de la présente étude : des données sur les flux des substances dans les déchets et les niveaux d'exposition mesurés dans les ambiances de travail des sites industriels de leur entreprise leur ont été demandées ;
 - L'ADEME, qui réalise régulièrement des études sur la gestion et la caractérisation des déchets ;
 - L'INRS (accès à la base Colchic) ;
 - Les auteurs de certaines publications publiées par l'INRS ou par l'INERIS ;
 - L'ANSES, chargé de l'organisation de l'expertise scientifique nécessaire à la fixation des VLEP.

¹ Etude des composés CMR dans les déchets dangereux. Alain Chollot. INRS. 2007.

² Pour les composés organiques, la définition de composé volatil donnée par la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 a été retenue : « *tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières* ».

³ Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006

2.2. Sélection des substances étudiées

Le nombre de substances potentiellement concernées par l'étude, c'est-à-dire les substances volatiles à VLEP réglementaires contraignantes et/ou CMR 1A ou 1B, est très important (> 1000). Une sélection des substances à étudier a donc été réalisée.

NEODYME a établi 2 listes de substances, en concertation avec le comité de suivi de RECORD :

- **Une 1^{ère} liste « élargie »**, comprenant 85 substances, établie à partir des sources suivantes :
 - Liste des substances volatiles présentant une VLEP réglementaire contraignante (article R4412-149 du code du travail),
 - Ensemble des substances volatiles CMR 1A ou 1B retenues dans l'étude RECORD : Aide à l'identification des risques CMR pour les filières de traitement de déchets (novembre 2005),⁴
 - Autres substances volatiles CMR 1A ou 1B citées par la littérature française relative à la présence de substances dangereuses dans les déchets, en privilégiant les sources parues après la date de publication de l'étude RECORD sus-citée.
- **Une 2^{nde} liste « restreinte »**, comprenant 24 substances, établie à partir de la liste élargie en appliquant l'un des critères suivants :
 - Substance faisant partie des substances citées plus de 5 fois par les producteurs et traiteurs de déchets (soit 17 substances) dans l'étude INRS : Etude des composés CMR dans les déchets dangereux (A. Chollot, 2007)¹,
 - Substance fréquemment retrouvée dans les atmosphères de travail des filières de traitement des déchets d'après les membres du comité de suivi.

Tableau 1 : Substances de la liste restreinte

Substances	CAS	Classement CMR (règlement CLP)	VLEP réglementaire contraignante
Benzène	71-43-2	C1A; M1B	*VLEP sur 8H, 3,25 mg/m ³
Toluène	108-88-3	non	*VLEP sur 8 H: 192 mg/m ³ *VLEP court terme: 384 mg/m ³
DMF (N,N-Diméthylformamide)	68-12-2	R1B	non
Chrome VI et ses composés	8540-29-9 ; 1333-82-0 ; 7789-00-6 ; 10588-01-9 ; 7789-06-2	Trioxyde de Chrome: C1A; M1B; R2 Chromate de potassium: C1B; M1B Dichromate de sodium: C1B; M1B; R1B Chromate de strontium: C1B	non
Trichloroéthylène	79-01-6	C1B; M2	non
1,2 Dichloroéthane	107-06-2	C1B	non
Cadmium	7440-43-9	C1B; M2; R2	non
Diméthylacétamide (N, N-diméthylacéta-mide)	127-19-5	R1B	*VLEP sur 8 H: 7,2 mg/m ³ *VLEP court terme: 36 mg/m ³
Nickel métallique et ses composés	1313-99-1 11099-02-8 34492-97-2	Nickel: C2 Dioxyde de nickel: C1A Monoxyde de nickel: C1A Sulfure de nickel: C1A	non
n-hexane	110-54-3	R2	*VLEP sur 8 H: 72 mg/m ³
Ammoniac anhydre	7664-41-7	non	*VLEP sur 8 H: 7 mg/m ³ *VLEP court terme: 14 mg/m ³
Acétonitrile	75-05-8	non	*VLEP sur 8 H: 70 mg/m ³
Butanone	78-93-3	non	*VLEP sur 8 H: 600 mg/m ³ * *VLEP court terme: 900 mg/m ³

⁴ Aide à l'identification des risques CMR pour les filières de traitement de déchets. Etudes n° 02-0660/1 A et 04-0660/2A. RECORD. Novembre 2005.

Substances	CAS	Classement CMR (règlement CLP)	VLEP réglementaire contraignante
Tétrahydrofurane	109-99-9	non	*VLEP sur 8 H: 150 mg/m ³ *VLEP court terme: 300 mg/m ³ .
Xylène : mélange d'isomères	1330-20-7	non	*VLEP sur 8 H: 221 mg/m ³ *VLEP court terme: 442 mg/m ³
1,2,3-triméthylbenzène	526-73-8	non	*VLEP sur 8 H: 100 mg/m ³ *VLEP court terme: 250 mg/m ³
1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6	non	*VLEP sur 8 H: 100 mg/m ³ *VLEP court terme: 250 mg/m ³
1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène)	108-67-8	non	*VLEP sur 8 H: 100 mg/m ³ *VLEP court terme: 250 mg/m ³
Chlorobenzène	108-90-7	non	*VLEP sur 8 H: 23 mg/m ³ *VLEP court terme: 70 mg/m ³
1,2-dichlorobenzène	95-50-1	non	*VLEP sur 8 H: 122 mg/m ³ *VLEP court terme: 306 mg/m ³
1,2,4-trichlorobenzène	120-82-1	non	*VLEP sur 8 H: 15,1 mg/m ³ *VLEP court terme: 37,8 mg/m ³
Acétone	67-64-1	non	*VLEP sur 8 H: 1 210 mg/m ³ *VLEP court terme: 2 420 mg/m ³
Ethylbenzène	100-41-4	non	*VLEP sur 8 H: 88,4 mg/m ³ *VLEP court terme: 442 mg/m ³
Méthanol	67-56-1	non	*VLEP sur 8 H: 260 mg/m ³

* Possibilité d'une pénétration cutanée importante.

3. Résultats

Pour les 24 substances de la liste restreinte, une fiche filière a été établie à partir des données fournies par la littérature et les organismes et experts consultés. Les principales données présentées dans ces fiches sont synthétisées ci-après.

3.1. Toxicité par inhalation

▪ *Les solvants*

Aucun solvant n'est inoffensif. Ils ont tous des effets sur la santé, variables selon les produits et la nature de l'exposition. Compte tenu de leur affinité pour les organes riches en graisse (système nerveux, foie, reins) et de leur volatilité, les solvants pénètrent très facilement dans l'organisme par les voies respiratoire et cutanée, mais également digestive en cas d'absorption accidentelle.

L'intoxication, aiguë ou chronique, selon la durée et l'intensité d'exposition, peut aller de la simple allergie au cancer.

Des contacts répétés avec des solvants peuvent avoir des effets sur le système nerveux, le sang (hématotoxicité, cancer), le foie ou les reins (insuffisances rénales ou hépatiques, cancers) et la fonction de reproduction (fertilité, grossesse).

▪ *Les métaux*

La dangerosité des poussières, fumées ou vapeurs issues de métaux dangereux dépend de la nature des métaux mais aussi de la forme sous laquelle ils se présentent, de leur concentration ou des modes opératoires employés.

Certains métaux provoquent des irritations, des allergies (nickel, cobalt...) ou des intoxications aiguës ou chroniques (plomb, manganèse...). Plusieurs métaux ou leurs composés sont classés CMR comme le plomb, le nickel et les composés du chrome VI (chromates de zinc par exemple).

3.2. Réglementation applicable

Les principaux textes réglementant les substances étudiées sont les suivants :

Textes réglementant les conditions d'utilisation :

- 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) ;
- Arrêté du 27 août 2009 relatif aux solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des arômes ;
- Règlement n° 10/2011 du 14/01/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ;
- Arrêté du 6 février 2001 fixant la liste des substances qui ne peuvent entrer dans la composition des produits cosmétiques ;
- Arrêté du 6 février 2001 modifié fixant la liste des substances qui ne peuvent être utilisées dans les produits cosmétiques en dehors des restrictions et conditions fixées par cette liste ;
- Règlement n° 1107/2009 du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil ;
- Arrêté du 25 novembre 2005 fixant les cas et conditions dans lesquels l'utilisation dans les équipements électriques et électroniques de plomb, de mercure, de cadmium, de chrome hexavalent, de polybromobiphényles ou de polybromodiphényléthers est autorisée ;
- Arrêté du 24 décembre 2004 concernant les dispositions relatives à la construction des véhicules, composants et équipements visant l'élimination des véhicules hors d'usage ;
- Arrêté du 24 février 2010 fixant les modalités d'application du décret n° 2010-166 du 22 février 2010 relatif à la sécurité des jouets ;
- Arrêté du 26 janvier 2009 relatif aux caractéristiques du supercarburant sans plomb 95-E10 ;
- Décret du 23/03/2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils.

Textes réglementant les émissions des installations de traitement des déchets :

- Arrêté du 28/10/10 relatif aux installations de stockage de déchets inertes ;
- Arrêté du 31/01/08 modifié relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets ;
- Arrêté du 20/09/02 modifié relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux ;
- Arrêté du 20/09/02 modifié relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux ;
- Arrêté du 02/02/98 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation ;
- Arrêté du 09/09/97 modifié relatif aux installations de stockage de "déchets non dangereux".

3.3. Filières d'utilisation

Une revue de la littérature a permis d'identifier les filières d'utilisation des substances étudiées, qui sont très diverses. Les principaux secteurs identifiés sont les suivants :

- L'industrie chimique : solvant, intermédiaire de synthèse...
- L'industrie de la peinture, des encres et des vernis : solvant, matière première pour dissolvants/décapants ...
- L'industrie pharmaceutique et cosmétique : solvant d'extraction, milieu réactif...
- L'industrie phytopharmaceutique : intermédiaire de synthèse, solvant...
- L'industrie agro-alimentaire : solvant d'extraction...
- L'industrie du plastique : matière première, solvant, ...
- La pétrochimie : additif de carburant, solvant d'extraction...
- La métallurgie : dégraissage, traitement et revêtement des métaux...
- L'industrie des colorants et des pigments : intermédiaire de réaction ...
- L'industrie des textiles et du cuir : agent mordant, solvant, agent dégraissant...
- L'industrie électronique : solvant de procédé, fabrication de composants électroniques...

L'utilisation de certaines substances dans de très nombreux secteurs s'explique notamment :

- Par leurs excellentes qualités en tant que solvant : acétone, DMF, trichloréthylène...
- Par leur utilisation en tant que base pour la synthèse de nombreux produits chimiques : ammoniac, benzène, toluène...

3.4. Catégories de déchets susceptibles de contenir la substance

Les déchets susceptibles de contenir les substances sont de plusieurs types :

- Déchets provenant des procédés mettant en œuvre la substance (eaux de lavage, résidus de procédés, boues...),
- Déchets de produits finis contenant la substance (solvant, peinture, articles en bois, textiles, emballages...),
- Déchets provenant du traitement (thermique, physico-chimique ou mécanique) de déchets susceptibles de contenir la substance (mâchefers, boues...).

Les substances étudiées étant utilisées dans un très grand nombre de secteurs d'activité, les catégories de déchets identifiées comme étant susceptibles de contenir la substance sont très nombreuses. Toutes les grandes catégories de déchets telle que définies dans la nomenclature déchets de l'article R541-8 (Annexe II) du Code de l'environnement sont concernées, sauf la catégorie 18 : déchets provenant des soins médicaux ou vétérinaires et/ou de la recherche associée (sauf déchets de cuisine et de restauration ne provenant pas directement des soins médicaux).

3.5. Flux des substances dans les déchets

La littérature consultée fournit relativement peu de données sur la composition en substances toxiques des déchets. Aucune information n'a été trouvée pour l'acétone, l'acétonitrile, la butanone, le N,N-Diméthylformamide, le méthanol, le tétrahydrofurane, les triméthylbenzènes, le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, le N,N-diméthylacétamide et le 1,2-dichloroéthane.

D'une manière générale, les concentrations des substances dans les déchets rapportées dans la littérature sont très variables, en fonction de la nature et de la provenance du déchet.

D'après la dernière campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères (MODECOM) menée par l'ADEME en 2007 :

- l'azote ammoniacal est présent à hauteur de 0,014% ;
- le chrome est présent à hauteur de 87 mg/kg sur sec;
- le cadmium est présent à hauteur de 1,3 mg/kg sur sec. Cet élément provient principalement des matières plastiques (37%)⁵ ;
- le nickel est présent à hauteur de 20 mg/kg sur sec.

Des travaux réalisés en France par le Cemagref (Morvan et al, 1995) et à l'étranger (Tammaddon et al, 1993 ; Cornelissen et al, 1993) montrent que les éléments traces métalliques sont présents le plus souvent à l'état de traces dans tous les déchets compostables, certains composants étant nettement plus chargés que d'autres. Le PEHD est par exemple une source importante en cadmium (quelques dizaines de mg/kg).⁶

Une entreprise du comité de suivi, spécialisée dans le traitement par incinération de déchets industriels dangereux, a fourni des résultats de mesures réalisées à la réception de déchets, entre 2005 et 2010.

⁵ Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. Etat de l'art. Stéphane Biccchi, Mathieu Boulinguez, Karen Diard. Etude réalisée sous la direction et pour le compte de l'association RECORD. Editions Tec & Doc Lavoisier. 2e édition. 2009.

⁶ Les risques non microbiologiques associés au compostage des déchets. FNADE, Ministère de l'écologie et du développement durable. 19 août 2002.

Tableau 2 : Analyses dans les déchets – Incinération déchets industriels (2005 à 2010)

Substance	% massique substance	Désignation du déchet
Benzène	100,0	Benzène
Benzène	1,8	Méthanol
Toluène	12,9	Solvants halogénés
Toluène	8,0	Solvants halogénés
Toluène	4,9	Solution acide et organique
Toluène	0,5	Résidu de synthèse
Toluène	0,015	Merigel LQ
Toluène	0,015	Rés. Distillation acétonitrile (pied)
N,N-Diméthylformamide	25,0	Eaux cyanurées
Trichloroéthylène	10,4	Boues chlorées + pcb
Trichloroéthylène	10,4	Solvant Fluoré
Trichloroéthylène	10	Solvants fluorés
Trichloroéthylène	2,8	Lourds de catalyse antimoniés liquide
Dichloro 1,2 Ethane	80,0	Boues fosse 401
Ammoniac	25	Eaux cyanurées
Acétonitrile	94,7	Sels résidus d'ACN
Acétonitrile	10	Acétonitrile
Acétonitrile	8,4	Rés. Distillation acétonitrile (pied)
4-(Diméthylamino)-3-Méthyl-2-Butanone	100,0	DMA-MIPK
Tétrahydrofurane	25,3	Solvants halogénés
O-xylène	24,1	Tolones HDB 75 MX
P-xylène	21,1	Solvants halogénés
Xylène	1,5	Metasystex
Chlorobenzène	44	Metasystex
Chlorobenzène	13	Résidu HDI - IPDI Monomère
Chlorobenzène	10,0	Résidu de production monochlorobenzène
Chlorobenzène	6,9	Solvants halogénés
1,2,4-Trichlorobenzène	10,0	Boues Chlorées + PCB
Acétone	30	Solvants halogénés
Acétone	9,3	Solvants halogénés
Acétone	7,6	Solvants halogénés
Acétone	9,2	Solvant chloré
Méthanol	99,0	Méthanol + F + I + Cl
Méthanol	95,0	Solution Méthanol+ Iodométhane
Méthanol	89,0	Résidus MPC
Méthanol	84,0	Méthanol+F+I+Cl
Méthanol	80,0	Méthanol
Méthanol	77,5	Méthanol + polluants
Méthanol	74,0	Méthanol + F + I + Cl
Méthanol	50,0	Méthanol + Polluant
Méthanol	32,9	Solvants non halogénés
Méthanol	25,4	Solvant chloré
Méthanol	25,0	Solvants Uniflood CG 1326L

3.6. Formation des substances lors du traitement des déchets

▪ *Incinération des déchets*

Les hydrocarbures aromatiques sont émis lors de la combustion des substances et matériaux suivants : phénoplastes (Phénol Formaldéhyde), poly (acrylonitrile/butadiène/styrène), PVC, polyesters non saturés, polyuréthanes.

Les métaux lourds contenus dans les déchets subissent, sous l'effet de la température, des réactions d'oxydation et autres réactions avec l'acide chlorhydrique et les oxydes de soufre pour former des halogénures (chlorures, fluorures, bromures, iodures) du métal considéré, des oxydes métalliques, des sulfates et sulfures métalliques, des dérivés organiques (produits d'une combustion incomplète). Ces composés volatils peuvent se retrouver tels quels dans les fumées, se décomposer sous l'action de la chaleur ou se fixer sur des particules en suspension et des cendres volantes.

D'après le guide de l'ASTEE (2003), le tétrahydrofurane, le n-hexane, le 1,3,5-triméthylbenzène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le chlorobenzène, le toluène, le trichloroéthylène, le xylène, l'éthylbenzène et le benzène font partie des COV majoritairement émis par une UIOM. Le chrome, le cadmium et le nickel font également partie des substances dangereuses émises par les installations d'incinération. Les concentrations en sortie de traitement sont de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le chrome et le cadmium et du mg/m^3 pour le nickel.⁷

De façon générale, les concentrations des composés organiques émis lors de la combustion des déchets dépendent étroitement des conditions thermiques. Les concentrations en cétones émises par les installations d'incinération d'ordures ménagères peuvent varier entre 0 et 1000 mg/Nm^3 .⁵

▪ *Compostage des déchets*

L'ammoniac, l'acétone, la butanone, le cadmium, le nickel, le chlorobenzène, le trichloroéthylène, le n-hexane, le 1,2-dichloroéthane, le benzène, le 1,2,4-triméthylbenzène et le 1,3,5-triméthylbenzène font partie des principales substances émises lors des procédés de compostage.^{8,9}

Selon l'INERIS, le toluène, le xylène et l'éthylbenzène font également partie des éléments traces contenus dans le biogaz des centres de tri et de compostage.¹⁰ Du chrome peut être présent dans les lixiviats et le biogaz produits lors du compostage des déchets.⁶

▪ *Stockage des déchets*

Le rapport « Stockage des déchets et santé publique » (2004), coordonné par l'INVS¹¹, indique :

- La présence d'ammoniac, d'acétone, de benzène, de butanone, de chrome, de méthanol, de tétrahydrofurane, de cadmium, de nickel, de n-hexane, de triméthylbenzène, de chlorobenzène, de 1,2-dichlorobenzène, de toluène, de trichloroéthylène, de xylène, d'éthylbenzène et de 1,2-dichloroéthane parmi les polluants présents à l'état de traces dans le biogaz des centres de stockage de déchets non dangereux ;
- La présence d'acétone, de benzène, de butanone, de chrome, de tétrahydrofurane, de cadmium, de nickel, de triméthylbenzène, de chlorobenzène, de 1,2-dichlorobenzène, de 1,2,4-trichlorobenzène, de toluène, de trichloroéthylène, de xylène, d'éthylbenzène et de 1,2-dichloroéthane parmi les polluants présents dans les lixiviats.

Selon le Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une Installation de Stockage de Déchets Ménagers et Assimilés (2005) (ISDMA)¹², l'acétone, l'ammoniac, le benzène, le nickel, le cadmium, le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le toluène, le trichloroéthylène, les

⁷ Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une UIOM. ASTEE. Novembre 2003.

⁸ Guide méthodologique pour l'évaluation du risque sanitaire de l'étude d'impact des installations de compostage soumises à autorisation. ASTEE. Juin 2006.

⁹ Faisabilité d'une étude épidémiologique auprès des travailleurs des centres de compostage. Gwladys FRANCOIS. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique (ENSP). 2005.

¹⁰ Caractérisation des biogaz – Bibliographie – Mesures sur sites – Rapport final. J. POULLEAU. INERIS. Octobre 2002.

¹¹ Stockage des déchets et santé publique. Chapitre 2.1. INVS. Septembre 2004.

<http://www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/index.html>

¹² Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une installation de stockage de déchets ménagers et assimilés. Association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement (ASTEE). Février 2005.

xylènes, l'éthylbenzène et le 1,2-dichloroéthane font partie des substances susceptibles d'être émises par les ISDMA¹³. La plupart de ces composés sont également présents dans les émissions de torchères à biogaz, chaudières et moteurs / turbines à biogaz des ISDMA.

Selon l'INERIS, la butanone, le tétrahydrofurane, le n-hexane, les triméthylbenzènes, le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le trichlorobenzène, le toluène, le trichloroéthylène, le xylène, l'éthylbenzène et le 1,2-dichloroéthane font partie des éléments traces contenus dans le biogaz des Centres d'Enfouissement Technique (CET).¹⁰

▪ **Stations d'épuration**

Selon l'INERIS, le benzène, les triméthylbenzènes, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le toluène, le trichloroéthylène, le xylène et l'éthylbenzène font partie des éléments traces contenus dans le biogaz des stations d'épuration. Les concentrations sont de l'ordre du mg/m³.¹⁰

3.7. Exposition des travailleurs des filières de traitement des déchets

Aucune information sur l'exposition des travailleurs au N,N-diméthylacétamide, à l'acétonitrile, au N,N-Diméthylformamide et au tétrahydrofurane n'a été trouvée dans la littérature consultée.

Les teneurs suivantes mesurées dans l'air en divers points de sites de compostage de déchets ménagers solides ont été rapportées⁶ :

- Ammoniac : entre 0,004 et 14,5 mg/m³
- Acétone : de l'ordre du mg/m³
- Benzène : entre 8 et 130 µg/m³
- Butanone : de l'ordre du mg/m³
- Cadmium : 0,05 µg/m³
- Chrome : 5 µg/m³
- Nickel : 1 µg/m³
- 1,2,4-triméthylbenzène : entre 6 et 390 µg/m³
- 1,3,5-triméthylbenzène : entre 7 et 610 µg/m³
- Chlorobenzène : de l'ordre du µg/m³
- Toluène : entre 88 et 11500 µg/m³
- Trichloroéthylène : entre 2 et 98 µg/m³
- Xylènes : entre 4 et 37600 µg/m³
- Ethylbenzène : entre 780 et 38100 µg/m³

Pour le 1,2-dichloroéthane, le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène, la littérature rapporte des concentrations en deçà du seuil détectable dans les atmosphères de travail des installations de compostage.^{14 15 6}

Dans les installations d'incinération des ordures ménagères, les salariés peuvent être exposés aux fumées contenant du chrome VI et du nickel lors de fuites ou autres émanations dans l'installation d'incinération. Les salariés peuvent également être exposés à des poussières contenant du chrome VI et du nickel lors de l'élimination des résidus de combustion (mâchefers) et du nettoyage et entretien des installations de combustion.¹⁶

Une étude de l'INRS sur la caractérisation des risques chimiques potentiels dans quelques filières de traitement des déchets¹⁷ a établi, à partir de la base COLCHIC, la liste des agents chimiques présents dans les filières de traitement des déchets et les niveaux d'exposition auxquels sont soumis les salariés. Cette étude indique que :

- l'acétone, le toluène, le xylène et l'éthylbenzène font partie des 10 agents les plus mesurés dans le secteur de la récupération des déchets non métalliques recyclables ;

¹³ Installation de stockage de déchets ménagers et assimilés

¹⁴ Faisabilité d'une étude épidémiologique auprès des travailleurs des centres de compostage. Gwladys FRANCOIS. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique (ENSP). 2005.

¹⁵ ND 2336-221-10. Approche des risques chimiques et microbiologiques dans le secteur du compostage. Pascal POIROT, Jérôme GROSJEAN, Nathalie MONTA, Thérèse NICOT, François ZIMMERMANN. INRS. 4ème trimestre 2010.

¹⁶ Fiche d'aide au repérage FAR 11. Incinération d'ordures ménagères. INRS. Date de mise à jour : 12/06/2008.

¹⁷ ND 2271-207-07. Caractérisation des risques chimiques potentiels dans quelques filières de traitement des déchets. Barbara SAVARY, Raymond VINCENT. Cahiers de notes documentaires. INRS. 2ème trimestre 2007.

- le cadmium, le chrome et le nickel font partie des 10 agents les plus mesurés dans le secteur de la récupération de matières métalliques recyclables ;
- la butanone peut être émise dans les filières de valorisation des pneumatiques usagés, ainsi que sur les sites de remise en état des emballages métalliques souillés.

L'INRS a également fourni gracieusement un rapport d'extraction de la base de données Colchic, à partir des codes NAF relatifs au traitement des déchets. Les données issues de ce rapport sont synthétisées ci-après.

Tableau 3 : Synthèse des résultats du rapport d'extraction de la base de données Colchic

	Prélèvements individuels			Prélèvements d'ambiance		
	Nombre de mesures	Concentration min	Concentration max	Nombre de mesures	Concentration min	Concentration max
Nickel ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	192	0,05	180	120	0,03	157,3
Chrome ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	178	0,09	78,1	120	0,09	589,7
Cadmium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	183	0,05	1 930	129	0,02	29,6
Ammoniac (mg/m^3)	20	0,05	18,07	19	0,02	5,45
Toluène (mg/m^3)	68	0,05	393	88	0,01	34
Benzène (mg/m^3)	18	0,09	288	52	3,35	200
Butanone (mg/m^3)	34	0,05	51	16	0,05	5,51
n-hexane (mg/m^3)	7	0,11	2,88	14	0,02	5,51
Xylènes (mélange d'isomères) (mg/m^3)	49	0,1	45	43	0,02	32
o-xylène (mg/m^3)	9	0,13	0,73	28	0,01	0,42
m-xylène (mg/m^3)	9	0,12	0,62	38	0,01	9,21
p-xylène (mg/m^3)	9	0,28	1,40	38	<0,01	4
Trichloroéthylène (mg/m^3)	9	0,02	0,04	33	0,06	20
Ethylbenzène (mg/m^3)	45	0,04	10	44	<0,01	9
1,2,4-trichlorobenzène (mg/m^3)	13	0,38	16,2	-	-	-
Acétone (mg/m^3)	23	0,3	46	-	-	-

Les concentrations mesurées sont très variables pour certaines substances (nickel, chrome, cadmium, ammoniac, toluène, benzène, butanone, xylènes, acétone).

D'autre part, deux entreprises du comité de suivi ont fourni des données semi-quantitatives relatives aux mesures de composés volatils dans les atmosphères de travail. Les composés recherchés ne sont pas détectés dans plus de la moitié des cas. Pour l'une de ces entreprises, spécialisée dans l'incinération d'ordures ménagères, seul le chrome a été détecté une fois en concentration supérieure à la VLEP. Pour la seconde entreprise, spécialisée dans le traitement des déchets spéciaux, seuls le toluène, le chlorobenzène et l'acétone ont été détectés à des concentrations supérieures aux VLEP (respectivement trois fois, une fois et une fois). Le 1,2-dichlorobenzène n'a jamais été détecté dans les atmosphères de travail de cette entreprise.

4. Conclusion

L'objectif de l'étude confiée à NEODYME par RECORD était de caractériser les filières d'utilisation de certaines substances dangereuses volatiles, afin d'identifier les types de déchets susceptibles de contenir ces substances et ainsi mieux appréhender les risques d'exposition par inhalation des travailleurs des filières de traitement de déchets.

24 substances volatiles (solvants et métaux), CMR de catégorie 1 ou 2 ou présentant une VLEP contraignante, ont été sélectionnées à partir d'une revue de la littérature et du retour d'expérience du comité de suivi. Une fiche filière a été réalisée pour chacune de ces 24 substances.

- **Etude de filière**

L'étude de filière a été réalisée à partir d'une revue de la littérature. Les sources bibliographiques sur ce sujet sont relativement diverses et complètes, les informations étant plus nombreuses pour les substances classées CMR. Du fait des excellentes qualités en tant que solvant des substances étudiées ou de leur utilisation en tant que base pour la synthèse chimique, les secteurs d'activité identifiés sont très nombreux et divers (industrie chimique, plastique, textile, pharmaceutique, pétrochimie...).

- **Catégories de déchets concernées**

A partir des filières d'utilisation identifiées, les catégories de déchets susceptibles de contenir les substances ont été listées. Les filières étant pour la plupart des substances très diverses, les catégories de déchets concernées sont nombreuses. Pour les industriels du traitement du déchet, ceci impliquerait d'effectuer une analyse de la substance dans le déchet quasi-systématiquement, ce qui techniquement n'est pas réalisable. Le choix des substances à analyser à réception du déchet en fonction uniquement de la catégorie à laquelle celui-ci appartient apparaît donc comme peu pertinent, sauf dans le cas de déchets très spécifiques (déchets de solvants purs par exemple).

- **Flux des substances dans les déchets et exposition des travailleurs**

La littérature consultée fournit relativement peu de données sur les flux des substances dans les déchets et dans les atmosphères de travail des filières du déchet. Les fourchettes de concentrations rapportées sont généralement très larges, du fait notamment de l'hétérogénéité des déchets réceptionnés et de la diversité des postes de travail.

Par ailleurs, peu de données « de terrain » sur les flux des substances dans les déchets et dans les atmosphères de travail ont pu être récoltées auprès des industriels du déchet (données non disponibles ou confidentielles). Des groupes de travail sur la problématique du risque chimique se mettent en place, ce qui devrait améliorer la disponibilité et la mutualisation des connaissances dans ce domaine.

Actuellement, les analyses réalisées sur les déchets réceptionnés par les installations de traitement sont simples et orientées selon le process de traitement envisagé (ex: taux de chlore si incinération, risques d'explosion ...), afin de savoir si le déchet est acceptable ou pas.

La plupart des grands groupes industriels ont mis en place les moyens nécessaires pour connaître la composition des déchets qu'ils produisent. Ce n'est en revanche que rarement le cas chez les petits producteurs de déchets. Ainsi, la nature du déchet n'est pas souvent mentionnée dans le bordereau de suivi des déchets. Il y a donc nécessité de faire évoluer le contenu du bordereau de suivi afin que cette composition apparaisse, depuis la production jusqu'au traitement des déchets (la composition pouvant varier dans le cas de regroupement de déchets).

1. Study context and aims

This study is part of a project to enhance knowledge on worker protection in the waste sector and more specifically on the hazards associated with their exposure to certain substances through inhalation.

Indeed, workers in various waste treatment lines are potentially subject to inhalation exposure to a large number of substances found in waste or formed during waste treatment processes.

However, the waste sector involves its own specific factors, meaning that it is very difficult to apply chemical hazard prevention regulations¹:

- Partial knowledge of the hazardous substance composition of the waste,
- Lack of standardised metrological tools for the analytical identification and quantification of all the hazardous substances contained in the waste,
- Inability to substitute CMR (carcinogenic, mutagenic, reprotoxic) compounds found in waste by other less hazardous compounds.

The aim of the study contracted to NEODYME by RECORD is that of characterising the processes in which volatile hazardous compounds are used in order to identify types of waste liable to contain these substances and of assessing inhalation exposure risks for workers in the waste treatment sector. Data on the flows of these substances and their derivatives (wastewater sludge, composts) and the level of exposure for workers were also researched.

2. Methodology adopted

2.1. General approach

This study only applies to volatile compounds² meeting one or both of the following criteria:

- Substance classified as CMR category 1A or 1B by the Regulation 1272/2008³,
- Substance subject to a regulated Occupational Exposure Limit (pursuant to article R4412-149 of French labour regulations).

The study was conducted on the basis of:

- **A bibliographic review** (with preference given to French sources);
- **Discussions with professionals or experts in the sector**, the main organisations and experts contacted being:
 - Members of the monitoring committee for this study: they were requested for data on the flows of substances in waste and the exposure levels measured in working atmospheres on their company's industrial sites;
 - ADEME, who regularly conduct waste management and characterisation studies;
 - INRS (access to the Colchic database);
 - The authors of some publications published by INRS or by INERIS;
 - ANSES, responsible for organising the scientific expertise required to set occupational exposure limits.

¹ Etude des composés CMR dans les déchets dangereux. Alain Chollot. INRS. 2007.

² For organic compounds, the definition of a volatile compound provided in European Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 was adopted: "*any organic compound having at 293.15 K a vapour pressure of 0.01 kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular conditions of use*".

³ Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006

2.2. Selection of substances to be studied

The number of substances potentially concerned by the study, i.e. volatile substances with a regulated occupational exposure limit and/or CMR categories 1A or 1B, is very high (> 1000). Therefore, a selection of the substances to be studied was made.

NEODYME has drawn up two lists of substances, in conjunction with the RECORD monitoring committee:

- **A first "extended" list**, including 85 substances, obtained from the following sources:
 - List of volatile substances subject to a regulated occupational exposure limit (article R4412-149 of French labour regulations),
 - All CMR 1A or 1B volatile substances selected in the RECORD study: CMR hazard identification guide for waste treatment processes (November 2005),⁴
 - Other CMR 1A or 1B volatile substances cited in French literature on the presence of hazardous substances in waste, giving preference to sources published after the date of publication of the abovementioned RECORD study.

- **A second "restricted" list**, including 24 substances, obtained from the extended list by applying the following criteria:
 - Substance belonging to the substances cited more than 5 times by waste producers and treatment firms (i.e. 17 substances) in the INRS study: Study of CMR compounds in hazardous waste (A. Chollot, 2007)¹,
 - Substance frequently encountered in working atmospheres in waste treatment lines according to the members of the monitoring committee.

Table 1: Restricted list substances

Substances	CAS	CMR classification (CLP regulation)	Regulated occupational exposure limit
Benzene	71-43-2	C1A; M1B	*8-hour OEL, 3.25 mg/m ³
Toluene	108-88-3	no	*8-hour OEL: 192 mg/m ³ *Short-term OEL: 384 mg/m ³
DMF (N,N-Dimethylformamide)	68-12-2	R1B	no
Chromium VI and its compounds	8540-29-9; 1333-82-0; 7789-00-6; 10588-01-9; 7789-06-2	Chromium trioxide: C1A; M1B; R2 Potassium chromate: C1B; M1B Sodium dichromate: C1B; M1B; R1B Strontium chromate: C1B	no
Trichloroethylene	79-01-6	C1B; M2	no
1,2 Dichloroethane	107-06-2	C1B	no
Cadmium	7440-43-9	C1B; M2; R2	no
Dimethylacetamide (N, N-dimethylacetamide)	127-19-5	R1B	*8-hour OEL: 7.2 mg/m ³ *Short-term OEL: 36 mg/m ³
Metallic nickel and its compounds	1313-99-1 11099-02-8 34492-97-2	Nickel: C2 Nickel dioxide: C1A Nickel monoxide: C1A Nickel sulphide: C1A	no
n-hexane	110-54-3	R2	*8-hour OEL: 72 mg/m ³
Anhydrous ammonia	7664-41-7	no	*8-hour OEL: 7 mg/m ³ *Short-term OEL: 14 mg/m ³
Acetonitrile	75-05-8	no	*8-hour OEL: 70 mg/m ³
Butanone	78-93-3	no	*8-hour OEL: 600 mg/m ³ * *Short-term OEL: 900 mg/m ³

⁴ Aide à l'identification des risques CMR pour les filières de traitement de déchets. Studies No. 02-0660/1A and 04-0660/2A. RECORD. November 2005.

Substances	CAS	CMR classification (CLP regulation)	Regulated occupational exposure limit
Tetrahydrofuran	109-99-9	no	*8-hour OEL: 150 mg/m ³ *Short-term OEL: 300 mg/m ³ .
Xylene: mixture of isomers	1330-20-7	no	*8-hour OEL: 221 mg/m ³ *Short-term OEL: 442 mg/m ³
1,2,3-trimethylbenzene	526-73-8	no	*8-hour OEL: 100 mg/m ³ *Short-term OEL: 250 mg/m ³
1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	no	*8-hour OEL: 100 mg/m ³ *Short-term OEL: 250 mg/m ³
1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene)	108-67-8	no	*8-hour OEL: 100 mg/m ³ *Short-term OEL: 250 mg/m ³
Chlorobenzene	108-90-7	no	*8-hour OEL: 23 mg/m ³ *Short-term OEL: 70 mg/m ³
1,2-dichlorobenzene	95-50-1	no	*8-hour OEL: 122 mg/m ³ *Short-term OEL: 306 mg/m ³
1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	no	*8-hour OEL: 15,1 mg/m ³ *Short-term OEL: 37,8 mg/m ³
Acetone	67-64-1	no	*8-hour OEL: 1 210 mg/m ³ *Short-term OEL: 2 420 mg/m ³
Ethylbenzene	100-41-4	no	*8-hour OEL: 88,4 mg/m ³ *Short-term OEL: 442 mg/m ³
Methanol	67-56-1	no	*8-hour OEL: 260 mg/m ³

* Potentially significant skin penetration.

3. Results

For the 24 substances in the restricted list, a process data sheet was prepared based on the data provided by the literature and the organisations and experts consulted. The main data contained in these data sheets are summarised below.

3.1. Inhalation toxicity

▪ *Solvents*

No solvent is harmless. They all have effects on health, which vary according to the substances and the type of exposure. In view of their affinity for high-fat organs (nervous system, liver, kidneys) and their volatility, solvents penetrate the body easily not only via the respiratory tract and skin, but also via the digestive tract in the event of accidental intake.

The acute or chronic poisoning caused, according to the duration and intensity of the exposure, may range from mere allergy to cancer.

Recurrent contact with solvents is liable to have effects on the nervous system, blood (blood toxicity, cancer), liver or kidneys (kidney or liver failure, cancers) and the reproductive function (fertility, pregnancy).

▪ *Metals*

The danger of dusts, fumes or vapours from hazardous metals is dependent on the type of metals and also on their form, concentration or the procedures used.

Some metals cause irritation, allergies (nickel, cobalt, etc.) or acute or chronic poisoning (lead, manganese, etc.). A number of metals or their compounds are classified as CMR such as lead, nickel and chromium VI compounds (e.g. zinc chromates).

3.2. Applicable regulations

The main legislation regulating the substances under study is as follows:

Legislation regulating conditions for use:

- Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH);
- Decree of 27 August 2009 applicable to extraction solvents used in the manufacture of flavours;
- Regulation No. 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food;
- Decree of 6 February 2001 defining the list of substances not suitable for use in the composition of cosmetic products;
- Amended decree of 6 February 2001 defining the list of substances not suitable for use cosmetic products apart from the restrictions and conditions set forth in this list;
- Regulation No. 1107/2009 of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC;
- Decree of 25 November 2005 defining the scenarios and conditions in which the use of lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybromobiphenyls or polybromodiphenylethers is authorised in electrical and electronic equipment;
- Decree of 24 December 2004 relating to the provisions applicable to the manufacture of vehicles, components and equipment targeting the disposal of end-of-life vehicles;
- Decree of 24 February 2010 defining the application conditions of decree No. 2010-166 of 22 February 2010 on toy safety;
- Decree of 26 January 2009 on the characteristics of 95-E10 unleaded premium grade petrol;
- Decree of 23 March 2011 on the labelling of building materials or wall or floor covering products and paints and varnishes in respect of their volatile pollutant emissions.

Legislation regulation waste processing facility emissions:

- Decree of 28 October 2010 applicable to inert waste storage facilities;
- Amended decree of 31 January 2008 applicable to the registration and annual reporting of pollutant emissions and waste;
- Amended decree of 20 September 2002 applicable to hazardous waste incineration and co-incineration facilities;
- Amended decree of 20 September 2002 applicable to non-hazardous waste incineration and co-incineration facilities and infectious risk medical waste incineration facilities;
- Amended decree of 2 February 1998 applicable to the sampling and consumption of water and emissions of all kinds from licensed environmentally classified facilities;
- Amended decree of 9 September 1997 applicable to "non-hazardous waste" storage facilities.

3.3. Sectors of use

The sectors in which the subjects under study are used, which are wide-ranging, were identified on the basis of a review of the literature. The main sectors identified are as follows:

- Chemical industry: solvent, synthetic intermediate, etc.
- Paint, ink and varnish industry: solvent, raw material for solvents/strippers, etc.
- Pharmaceutical and cosmetic industry: extraction solvent, reagent medium, etc.
- Plant protection industry: synthetic intermediate, solvent, etc.
- Food processing industry: extraction solvent, etc.
- Plastic industry: raw material, solvent, etc.
- Petrochemicals: fuel additive, extraction solvent, etc.
- Metallurgy: metal degreasing, treatment and coating, etc.
- Dye and pigment industry: reaction intermediate, etc.
- Textile and leather industry: mordant, solvent, degreasing agent, etc.
- Electronics industry: process solvent, electronic component production, etc.

The use of certain substances in a very large number of sectors is particularly explained by:

- Their excellent solvent qualities: acetone, DMF, trichloroethylene, etc.

- Their use as a base for the synthesis of a large number of chemicals: ammonia, benzene, toluene, etc.

3.4. Waste categories liable to contain the substance

There are several types of waste liable to contain the substances:

- Waste from processes using the substance (washing water, process residue, sludge, etc.),
- Waste from finished products containing the substance (solvent, paint, wooden items, textiles, packaging materials, etc.),
- Waste from the treatment (by heat, physicochemical or mechanical means) of waste liable to contain the substance (clinker, sludge, etc.).

Since the substances under study are used in a very large number of sectors, there are a large number of waste categories identified as being liable to contain the substance. All the major waste categories as defined in the waste nomenclature in article R541-8 (Annex II) of French environmental regulations are concerned, apart from category 18: waste from medical or veterinary treatments and/or associated research (apart from cooking and catering waste not directly generated by medical treatments).

3.5. Substance flows in waste

The literature consulted provides relatively little data on the toxic substance composition of waste. No information was found for acetone, acetonitrile, butanone, N,N-Dimethylformamide, methanol, tetrahydrofuran, trimethylbenzenes, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, N,N-dimethylacetamide and 1,2-dichloroethane.

As a general rule, the substance concentrations in waste reported in the literature are very variable, according to the nature and source of the waste.

According to the latest national household waste characterisation campaign (MODECOM) conducted by ADEME in 2007:

- ammoniacal nitrogen is found at levels of 0.014%;
- chromium is found at levels of 87 mg/kg on the dry substance;
- cadmium is found at levels of 1.3 mg/kg on the dry substance. This element is essentially found in plastics (37%)⁵;
- nickel is found at levels of 20 mg/kg on the dry substance.

Research conducted in France by Cemagref (Morvan et al, 1995) and internationally (Tammaddon et al, 1993; Cornelissen et al, 1993) shows that metal trace elements are generally found at trace levels in all compostable waste, with some compounds being markedly more abundant than others. For example, HDPE is a significant source of cadmium (several dozen mg/kg).⁶

One firm on the monitoring committee, specialised in the incineration treatment of hazardous industrial waste, provided results of measurements made on receipt of waste, between 2005 and 2010.

⁵ Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de traitement et de valorisation des déchets. Etat de l'art. Stéphane Biccocchi, Mathieu Boulinguez, Karen Diard. Study conducted under and on behalf of RECORD. Editions Tec & Doc Lavoisier. 2nd edition. 2009.

⁶ Les risques non microbiologiques associés au compostage des déchets. FNADE, Ministère de l'écologie et du développement durable. 19 August 2002.

Table 2: Analyses in waste – Industrial waste incineration (2005 to 2010)

Substance	Mass % of substance	Description of waste
Benzene	100.0	Benzene
Benzene	1.8	Methanol
Toluene	12.9	Halogenated solvents
Toluene	8.0	Halogenated solvents
Toluene	4.9	Acid and organic solution
Toluene	0.5	Synthesis residue
Toluene	0.015	Merigel LQ
Toluene	0.015	Acetonitrile distillation res. (base)
N,N-Dimethylformamide	25.0	Cyanurea-containing water
Trichloroethylene	10.4	Chlorinated sludge + pcb
Trichloroethylene	10.4	Fluorinated solvent
Trichloroethylene	10	Fluorinated solvents
Trichloroethylene	2.8	Heavy substances from liquid antimony catalysis
Dichloro 1,2 Ethane	80.0	401 pit sludge
Ammonia	25	Cyanurea-containing water
Acetonitrile	94.7	CAN residue salts
Acetonitrile	10	Acetonitrile
Acetonitrile	8.4	Acetonitrile distillation res. (base)
4-(Dimethylamino)-3-Methyl-2-Butanone	100.0	DMA-MIPK
Tetrahydrofuran	25.3	Halogenated solvents
O-xylene	24.1	Tolonates HDB 75 MX
P-xylene	21.1	Halogenated solvents
Xylene	1.5	Metasystex
Chlorobenzene	44	Metasystex
Chlorobenzene	13	HDI - IPDI Monomer residue
Chlorobenzene	10.0	Monochlorobenzene production residue
Chlorobenzene	6.9	Halogenated solvents
1,2,4-Trichlorobenzene	10.0	Chlorinated sludge + PCB
Acetone	30	Halogenated solvents
Acetone	9.3	Halogenated solvents
Acetone	7.6	Halogenated solvents
Acetone	9.2	Chlorinated solvent
Methanol	99.0	Methanol + F + I + Cl
Methanol	95.0	Methanol+ Iodomethane solution
Methanol	89.0	MPC residue
Methanol	84.0	Methanol+F+I+Cl
Methanol	80.0	Methanol
Methanol	77.5	Methanol + pollutants
Methanol	74.0	Methanol + F + I + Cl
Methanol	50.0	Methanol + Pollutant
Methanol	32.9	Non-halogenated solvents
Methanol	25.4	Chlorinated solvent
Methanol	25.0	Uniflood CG 1326L solvents

3.6. Substance formation during waste treatment

▪ *Waste incineration*

Aromatic hydrocarbons are emitted during the combustion of the following substances and materials: phenoplasts (Phenol Formaldehyde), poly (acrylonitrile/butadiene/styrene), PVC, unsaturated polyesters, polyurethanes.

The heavy metals contained in waste undergo, under the effect of temperature, oxidation reactions and other reactions with hydrochloric acid and sulphur oxides to form halides (chlorides, fluorides, bromides, iodides) of the metal in question, metal oxides, metal sulphates and sulphides, organic derivatives (incomplete combustion products). These volatile compounds may be found as is in fumes, break down under the action of heat or bind with suspended particles and fly ash.

According to the ASTEE guide (2003), tetrahydrofuran, n-hexane, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, chlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylene, ethylbenzene and benzene are among the main VOC substances emitted by household waste incineration plants. Chromium, cadmium and nickel are also some of the hazardous substances emitted by incineration facilities. The treatment output concentrations are measurable in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for chromium and cadmium and mg/m^3 for nickel.⁷

As a general rule, organic compound emission levels during waste combustion are closely dependent on thermal conditions. Ketone emission levels from household waste incineration facilities can vary between 0 and 1000 mg/Nm^3 .⁵

▪ *Waste composting*

Ammonia, acetone, butanone, cadmium, nickel, chlorobenzene, trichloroethylene, n-hexane, 1,2-dichloroethane, benzene, 1,2,4-trimethylbenzene and 1,3,5-trimethylbenzene are among the main substances emitted during composting processes.^{8,9}

According to INERIS, toluene, xylene and ethylbenzene are also among the trace elements contained in biogas from recycling and composting centres.¹⁰ Chromium may be found in leachates and biogas produced during waste composting.⁶

▪ *Waste storage*

The "Waste storage and public health" report (2004), coordinated by INVS¹¹, indicates:

- The presence of ammonia, acetone, benzene, butanone, chromium, methanol, tetrahydrofuran, cadmium, nickel, n-hexane, trimethylbenzene, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylene, ethylbenzene and 1,2-dichloroethane among the pollutants found at trace levels in biogas from non-hazardous waste storage centres;
- The presence of acetone, benzene, butanone, chromium, tetrahydrofuran, cadmium, nickel, trimethylbenzene, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylene, ethylbenzene and 1,2-dichloroethane among the pollutants found in leachates.

According to the Health risk assessment guide for Household and related waste storage facility impact studies (2005) (HRWSF)¹², acetone, ammonia, benzene, nickel, cadmium, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylenes, ethylbenzene and 1,2-dichloroethane are among

⁷ Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une UIOM. ASTEE. November 2003.

⁸ Guide méthodologique pour l'évaluation du risque sanitaire de l'étude d'impact des installations de compostage soumises à autorisation. ASTEE. June 2006.

⁹ Faisabilité d'une étude épidémiologique auprès des travailleurs des centres de compostage. Gwladys FRANCOIS. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique (ENSP). 2005.

¹⁰ Caractérisation des biogaz – Bibliographie – Mesures sur sites – Rapport final. J. POULLEAU. INERIS. October 2002.

¹¹ Stockage des déchets et santé publique. Chapitre 2.1. INVS. September 2004.

<http://www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/index.html>

¹² Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une installation de stockage de déchets ménagers et assimilés. Association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement (ASTEE). February 2005.

the substances liable to be emitted by HRWSFs¹³. The majority of these compounds are also found in HRWSF biogas flares, boilers and motors / biogas turbines.

According to INERIS, butanone, tetrahydrofuran, n-hexane, trimethylbenzenes, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, trichlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylene, ethylbenzene and 1,2-dichloroethane are among the trace elements contained in biogas from landfill facilities.¹⁰

▪ *Treatment plants*

According to INERIS, benzene, trimethylbenzenes, chlorobenzene, dichlorobenzene, toluene, trichloroethylene, xylene and ethylbenzene are among the trace elements contained in biogas from treatment plants. The concentrations are measurable in mg/m³.¹⁰

3.7. Waste treatment sector worker exposure

No information on the exposure of workers to N,N-dimethylacetamide, acetonitrile, N,N-Dimethylformamide and tetrahydrofuran was found in the literature consulted.

The following levels measured in air at various points of solid household waste composting sites have been reported⁶:

- Ammonia: between 0.004 and 14.5 mg/m³
- Acetone: measurable in mg/m³
- Benzene: between 8 and 130 µg/m³
- Butanone: measurable in mg/m³
- Cadmium: 0.05 µg/m³
- Chromium: 5 µg/m³
- Nickel: 1 µg/m³
- 1,2,4-trimethylbenzene: between 6 and 390 µg/m³
- 1,3,5-trimethylbenzene: between 7 and 610 µg/m³
- Chlorobenzene: measurable in µg/m³
- Toluene: between 88 and 11500 µg/m³
- Trichloroethylene: between 2 and 98 µg/m³
- Xylenes: between 4 and 37600 µg/m³
- Ethylbenzene: between 780 and 38100 µg/m³

For 1,2-dichloroethane, 1,2-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene, the literature reports concentrations below the limit of detection in composting facility working atmospheres.^{14 15 6}

In household waste incineration facilities, workers may be exposed to fumes containing chromium VI and nickel in the event of leaks or other emissions in the incineration facility. Workers may also be exposed to dust containing chromium VI and nickel during the disposal of combustion residue (clinker) and cleaning and maintenance of combustion facilities.¹⁶

A study by INRS on the characterisation of potential chemical hazards in some waste treatment processes¹⁷ drafted, using the COLCHIC database, the list of chemical agents found in waste treatment processes and the exposure levels applicable for workers. This study indicates that:

- acetone, toluene, xylene and ethylbenzene are among the 10 most frequently measured agents in the recyclable non-metallic waste recycling sector;
- cadmium, chromium and nickel are among the 10 most frequently measured agents in the recyclable metallic waste recycling sector;
- butanone can be emitted in used tyre recycling processes, and on contaminated metal packaging reconditioning sites.

¹³ Household and related waste storage facility

¹⁴ Faisabilité d'une étude épidémiologique auprès des travailleurs des centres de compostage. Gwladys FRANCOIS. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique (ENSP). 2005.

¹⁵ ND 2336-221-10. Approche des risques chimiques et microbiologiques dans le secteur du compostage. Pascal POIROT, Jérôme GROSJEAN, Nathalie MONTA, Thérèse NICOT, François ZIMMERMANN. INRS. Quarter 4 2010.

¹⁶ Fiche d'aide au repérage FAR 11. Incinération d'ordures ménagères. INRS. Date of update: 12/06/2008.

¹⁷ ND 2271-207-07. Caractérisation des risques chimiques potentiels dans quelques filières de traitement des déchets. Barbara SAVARY, Raymond VINCENT. Cahiers de notes documentaires. INRS. Quarter 2 2007.

INRS has also kindly provided a report extracted from the Colchic database, using the NAF codes applicable to waste treatment. The data from this report are summarised below.

Table 3: Summary of results of report extracted from Colchic database

	Individual samples			Environmental samples		
	Number of measurements	Min concentration	Max concentration	Number of measurements	Min concentration	Max concentration
Nickel ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	192	0.05	180	120	0.03	157.3
Chromium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	178	0.09	78.1	120	0.09	589.7
Cadmium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	183	0.05	1 930	129	0.02	29.6
Ammonia (mg/m^3)	20	0.05	18.07	19	0.02	5.45
Toluene (mg/m^3)	68	0.05	393	88	0.01	34
Benzene (mg/m^3)	18	0.09	288	52	3.35	200
Butanone (mg/m^3)	34	0.05	51	16	0.05	5.51
n-hexane (mg/m^3)	7	0.11	2.88	14	0.02	5.51
Xylenes (mixture of isomers) (mg/m^3)	49	0.1	45	43	0.02	32
o-xylene (mg/m^3)	9	0.13	0.73	28	0.01	0.42
m-xylene (mg/m^3)	9	0.12	0.62	38	0.01	9.21
p-xylene (mg/m^3)	9	0.28	1.40	38	<0.01	4
Trichloroethylene (mg/m^3)	9	0.02	0.04	33	0.06	20
Ethylbenzene (mg/m^3)	45	0.04	10	44	<0.01	9
1,2,4-trichlorobenzene (mg/m^3)	13	0.38	16.2	-	-	-
Acetone (mg/m^3)	23	0,3	46	-	-	-

The concentrations measured are very variable for some substances (nickel, chromium, cadmium, ammonia, toluene, benzene, butanone, xylenes, acetone).

Moreover, two firms from the monitoring committee provided semi-quantitative data on volatile compound measurements in working atmospheres. The compounds under test are not detected in over half of cases. For one of these firms, specialised in household waste incineration, only chromium was detected once at a concentration over the OEL. In the case of the second firm, only toluene, chlorobenzene and acetone were detected at concentrations over the OEL (three times, once and once, respectively). 1,2-dichlorobenzene was never detected in the working atmosphere for this firm.

4. Conclusion

The aim of the study contracted to NEODYME by RECORD was that of characterising the sectors of use of some volatile hazardous substances, so as to identify the types of waste liable to contain these substances and thus have a clearer understanding of the inhalation exposure hazards for workers in waste treatment processes.

Twenty-four volatile substances (solvents and metals), CMR category 1 or 2 or subject to a regulated OEL, were selected on the basis of a review of the literature and feedback from the monitoring committee. A process data sheet was drafted for each of these 24 substances.

- **Process study**

The process study was conducted on the basis of a review of the literature. The bibliographic sources in this area are relatively diverse and comprehensive, with more information being available for CMR classified substances. Due to the excellent solvent qualities of the substances under study, a large number of wide-ranging sectors of activity were identified (chemical, plastic, textile, pharmaceutical, petrochemical industry, etc.).

- **Waste categories concerned**

On the basis of the application sectors identified, the waste categories liable to contain the substances were listed. Since the processes for most of the substances are wide-ranging, a large number of waste categories are concerned. For players in the waste treatment industry, this would involve conducting an analysis of the substance in the waste almost systematically, which is not technically feasible. Therefore, selecting the substances to be analysed on receipt of the waste merely on the basis of the waste category would appear to lack relevance, except in the case of very specific types of waste (e.g. undiluted solvent waste).

- **Substance flows in waste and worker exposure**

The literature consulted provides relatively little data on substance flows in waste and in waste process working atmospheres. The concentration ranges reported are generally very broad, particularly due to the heterogeneous nature of the waste received and the wide range of jobs in question.

Moreover, little "field" data on substance flows in waste and in working atmospheres have been compiled in the waste industry (unavailable or confidential data). Working groups addressing the issue of chemical hazards are being set up, which should improve the availability and pooling of knowledge in this area.

At the present time, the analyses conducted on waste received by treatment facilities are basic and guided by the envisaged treatment process (e.g. chlorine level in the case of incineration, explosion hazards, etc.), in order to determine whether the waste is acceptable or not.

Most of the major industrial groups have implemented the resources required to determine the composition of the waste that they produce. However, this is rarely the case for minor waste producers. In this way, the type of waste is not often mentioned in the waste tracking form. It is thus necessary to update the tracking form contents to include this composition, from production to waste treatment (the composition potentially varying in the case of grouped waste).