

Risques sanitaires du biogaz

Evaluation des risques
sanitaires liés à l'injection
de biogaz dans le réseau
de gaz naturel

- **Avis de l'Afsset**
- **Rapport d'expertise collective**

))) **afsset** .)))

agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

Octobre 2008

Le Directeur général par interim

Maisons-Alfort, le 08/10/2008

AVIS

de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

**Relatif à « L'évaluation des risques sanitaires
liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel »**

Saisine Afsset n° « 2006/010 »

L'Afsset a pour mission de contribuer à assurer la sécurité sanitaire dans le domaine de l'environnement et du travail et d'évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter. Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque.

Dans ce cadre, l'Afsset a été saisie le 15 septembre 2006, par les Ministères chargés de la Santé et de l'Ecologie « *afin de procéder à une évaluation des risques liés à l'exposition à des composés toxiques entraînés par l'injection de biogaz dans le réseau pour les usagers à leur domicile, en vue de déterminer les caractéristiques, notamment en termes de composition, qui permettront de considérer qu'un biogaz est apte à l'injection dans le réseau de distribution, au regard des risques sanitaires pour l'utilisateur* »¹.

Présentation de la question posée

Les quatre axes définis par la saisine sont les suivants :

- Recueillir et analyser les données bibliographiques disponibles, notamment dans les pays possédant une expérience dans ce domaine ;
- Caractériser la composition des biogaz et en particulier la teneur en certains composés potentiellement toxiques, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;
- Evaluer les risques pour la santé humaine liés à l'exposition à des agents toxiques, avant et après la combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;

¹ Extrait de la saisine 2006/010 du 15 septembre 2006

- Déterminer, à partir des conclusions de cette évaluation des risques, les caractéristiques de composition d'un biogaz.

Contexte

Le biogaz, constitué majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone est un gaz combustible issu de la dégradation de matières organiques en absence d'oxygène, appelée aussi méthanisation. Les procédés de production du biogaz incluent :

- La méthanisation (fermentation de la matière organique en l'absence d'oxygène) en décharge ou en installation de stockage de déchets non dangereux².
- La méthanisation en digesteur, qui comprend :
 - la méthanisation de déchets ménagers : biodéchets collectés sélectivement, ou ordures ménagères triées en usine avant l'introduction de la matière organique dans le digesteur ;
 - la méthanisation d'effluents agricoles : résidus de cultures (pailles, tourteaux, pulpes, fanes,...), substrats provenant d'industries agroalimentaires (déchets de légumes ou de fruits, petit lait, huiles, graisses,...), de collectivités (tonte de gazons, ..), restaurateurs ou encore de cultures énergétiques (maïs d'ensilage, herbe, betterave, ...) ;
 - la méthanisation de boues urbaines : boues primaires (issues du décanteur primaire), secondaires (issues du traitement biologique) ou mixtes (mélange des boues primaires et secondaires) ;
 - la méthanisation de déchets industriels : déchets de papeteries, de laiteries, d'abattoirs et d'industries de transformation des corps gras.

Le biogaz peut être valorisé sous différentes formes. Il peut être brûlé pour produire de l'électricité ou de la chaleur et épuré afin d'être utilisé sous forme de carburant pour les véhicules. La Directive européenne 2003/55/CE³ sur les règles communes pour le marché intérieur du gaz naturel autorise l'injection de gaz autre que naturel dans les réseaux européens lorsque ceci est techniquement possible. Le règlement européen 1775/2005 met en application cette directive. Néanmoins, il n'existe pas de standards internationaux définissant les conditions d'injection de biogaz dans les réseaux de gaz naturel. Si, au niveau national, certains pays européens se sont dotés de spécifications pour les caractéristiques des biogaz, les pays injectant du biogaz dans leur réseau sont encore peu nombreux (l'Allemagne, l'Autriche, les Pays-Bas, la Suède et la Suisse).

En France, le décret n°2004-555 du 15 juin 2004⁴, préconise que les transporteurs et distributeurs élaborent les prescriptions techniques que doivent respecter les opérateurs et les fournisseurs de gaz pour l'injection de gaz autre que le gaz naturel. Toutefois, l'article 3 du dit décret précise que *« dans le cas où est prévue l'injection dans un réseau de gaz autre que du gaz naturel, le ministre de l'énergie peut confier à un organisme agréé une expertise destinée à établir que cette injection ne présente pas de risque pour la santé publique, la*

² Les installations de stockage sont à dissocier des décharges d'autrefois ou des décharges dites sauvages. Ce mode d'élimination s'est appelé successivement avec l'évolution de la réglementation : centre d'enfouissement technique (C.E.T) ou centre de stockage de déchets ultimes (CSDU) et enfin installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) selon la dernière modification de l'arrêté du 09 septembre 1997.

³ Directive 2003/55/CE du Parlement européen et du Conseil du 26 juin 2003 concernant des règles communes pour le marché intérieur du gaz naturel et abrogeant la directive 98/30/CE

⁴ Décret relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz

protection de l'environnement et la sécurité des installations ». L'Afsset dispose, de par les textes législatifs qui lui sont applicables, de la compétence pour procéder à cette expertise qui fait l'objet de cet avis.

Organisation de l'expertise

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

L'Afsset a confié au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » l'instruction de cette saisine. Ce dernier a mandaté le groupe de travail (GT) « Biogaz » pour la réalisation des travaux d'expertise. Les travaux du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le groupe de travail s'est réuni à 11 reprises entre mars 2007 et juin 2008 et a présenté ses résultats au CES lors des séances du 27/03/08 et du 30/05/08. Des auditions ont été organisées par le groupe de travail avec les principales parties prenantes sur ce sujet.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

Cet avis se base, pour les aspects scientifiques, sur le rapport final du GT « Biogaz » intitulé « Evaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel : rapport d'expertise collective – juillet 2008 » qui a été adopté par le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » lors de sa séance du 09/07/08.

Démarche d'expertise

Pour traiter cette saisine, il n'a pas été prévu d'acquérir de nouvelles données de composition chimiques et microbiologiques compte tenu de l'absence d'installation opérationnelle en France et des délais imposés par la saisine. Les experts se sont basés sur les données bibliographiques dont ils ont pu disposer.

S'agissant des aspects chimiques, on distingue :

- une phase d'exposition à du biogaz non brûlé (phase d'allumage), pour laquelle une composition a été déterminée pour différents types de biogaz (cf. contexte) à partir des données disponibles (biogaz bruts essentiellement et biogaz épurés) ;
- une phase d'exposition à des résidus de combustion de biogaz brûlé (phase de cuisson) pour laquelle une composition théorique a été déterminée à partir de données bibliographiques sur la composition de biogaz épurés et de résidus de combustion de gaz naturel ;

Il convient de remarquer que les spécifications d'injection dans le réseau, d'un gaz autre que le gaz naturel, ont également été étudiées, à partir des spécifications de Gaz de France (GDF), opérateur historique du réseau de gaz naturel.

Les hypothèses suivantes ont été retenues pour caractériser l'exposition d'un utilisateur au domicile :

- les tables de cuisson à gaz constituent l'unique source de rejets au domicile, dans le cadre d'une utilisation normale et non dans des conditions accidentelles (les risques de fuite et d'explosion étant hors champs de la saisine) ;
- le gaz arrivant chez l'utilisateur est composé à 100% de biogaz.

Une évaluation des risques sanitaires a été menée en fonction des données toxicologiques disponibles pour chaque composé identifié. D'une part, il a été réalisé une analyse quantitative des composés disposant de valeurs toxicologiques de référence (VTR). Dans ce cas, les indicateurs de risque tels que le quotient de dangers (QD)⁵ pour les effets à seuil⁶ et l'excès de risque individuel (ERI)⁷ pour les effets sans seuil⁸ ont été calculés selon les schémas d'expositions aiguës et chroniques définis. D'autre part, pour les composés ne disposant pas de VTR une analyse qualitative basée sur d'autres données toxicologiques issues de la bibliographie a été menée.

S'agissant des aspects microbiologiques, l'expertise a porté uniquement sur du biogaz émis lors de la phase d'allumage (destruction des microorganismes lors de la phase de combustion) et ce, à partir des quelques données disponibles. L'évaluation des risques a été réalisée par comparaison avec les compositions microbiologiques qualitative et quantitative de différents milieux (gaz naturel, air intérieur, air purifié...) quand les données étaient disponibles. L'influence potentielle de toxines et de biofilms a également été considérée dans l'évaluation des risques.

Une analyse critique de ces résultats a été faite en prenant en compte l'efficacité des systèmes d'épuration, la variabilité de la nature des déchets et lorsqu'il en a été possible, l'existence ou non d'un risque spécifique lié aux biogaz par comparaison au gaz naturel a été discutée.

Conclusions de l'expertise collective

En raison de la variabilité de la composition microbiologique et chimique des biogaz et du manque de données actuellement disponibles pour le biogaz épuré, il n'a pas été établi de caractéristiques en termes de composition pour un biogaz type avant injection.

■ Concernant le risque chimique :

L'étude de composition a permis de confirmer que les constituants principaux du biogaz tels que le méthane et le dioxyde de carbone représentent à eux deux plus de 50 % (pour un gaz de décharge) et jusqu'à 90% (pour un gaz issu de digesteur) de la composition du biogaz brut. Les principaux autres composés sont l'eau, le sulfure d'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

De plus, environ 250 autres composés chimiques susceptibles d'être présents ont été identifiés dans les différents biogaz. Ces derniers représentent moins de 5% de la composition d'un biogaz brut ; ils appartiennent à différentes grandes familles chimiques telles que la famille des composés organohalogénés, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et monocycliques, des métaux, des aldéhydes, des alcanes, des alcools, des cétones, des esters, des alcènes, des composés soufrés et des éthers. La variabilité de la composition chimique des biogaz dépend de différents paramètres tels que l'origine des

⁵ Un QD supérieur à 1 signifie que l'effet toxique peut se déclarer (sans qu'il soit possible d'en prédire la probabilité de survenue), alors qu'un QD inférieur à 1 signifie que la population exposée est théoriquement hors de danger

⁶ Effets à seuil : Il s'agit d'effets dont la gravité augmente avec la dose d'exposition des individus. On admet qu'il existe un seuil d'exposition en deçà duquel aucun effet néfaste n'est observé (ou attendu).

⁷ Les probabilités obtenues peuvent être comparées aux valeurs 10^{-5} ou 10^{-6} , repères classiquement utilisés par les gestionnaires de risque pour qualifier un risque d'acceptable (ERI inférieur à la valeur repère) ou non (ERI supérieur à la valeur repère). Dans ce qui suit, les ERI calculés sont comparés à la valeur repère usuelle la plus protectrice c'est-à-dire 10^{-6} .

⁸ Effets sans seuil : il s'agit des effets sanitaires de certains agents, en particulier cancérigènes, dont la fréquence et non la gravité croît avec la dose d'exposition. On considère généralement que ces effets peuvent survenir sans seuil, autrement dit, dès qu'une exposition existe, aussi petite soit-elle.

matières premières (boues urbaines, boues de papeterie, effluents agricoles, biodéchets des ménages...) et les procédés utilisés (production, épuration).

► Résultats en phase d'allumage : Pour une exposition aiguë au domicile, il n'a pas été mis en évidence de risque supérieur au seuil d'admissibilité pour les différents types de biogaz à l'exception de l'hydrogène sulfuré dans le biogaz brut. Le risque pour ce composé est écarté pour le biogaz épuré (QD inférieur à 1).

Pour une exposition chronique au domicile, certains composés potentiellement à risque ont été identifiés. Il s'agit de l'hydrogène sulfuré, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, certains dérivés organochlorés, le benzène et le chrome. Cependant, au regard des données de composition du biogaz épuré, de l'efficacité des différents systèmes d'épuration mis en place actuellement pour atteindre les spécifications techniques de GDF et considérant l'évolution des pratiques de tri et de la réglementation relative aux traitements de certains déchets, il apparaît que les teneurs de ces éléments sont suffisamment réduites pour permettre d'écarter les risques sanitaires liés à une exposition au biogaz épuré lors de la phase d'allumage.

Le tableau en Annexe 1 présente les résultats de l'analyse des risques lors d'une exposition répétée (chronique) au biogaz au domicile.

► Résultats en phase de cuisson : les principaux produits de combustion du biogaz ne diffèrent pas fondamentalement des produits issus de la combustion du gaz naturel actuellement distribué (composition en éléments principaux proche et même pouvoir calorifique). Les principaux polluants qui peuvent être émis sont les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et des imbrûlés (Composés organiques volatiles, particules...).

Concernant l'évaluation des risques liés aux résidus de combustion à partir de la composition de biogaz épuré, il n'est pas mis en évidence de risques en relation avec les schémas d'exposition utilisés.

Concernant les résultats obtenus à partir de données issues de la combustion de gaz naturel, quelques composés sont susceptibles de présenter des risques lors d'une exposition chronique : il s'agit essentiellement de métaux (arsenic, chrome, nickel, cadmium), du formaldéhyde et du benzène. Ces composés sont présents à la fois dans le gaz naturel et dans le biogaz, le risque n'est alors pas spécifique du biogaz.

Le tableau en Annexe 2 présente les résultats de l'analyse de risque pour une exposition répétée au domicile lors de la phase de cuisson.

Par ailleurs, les risques basés sur des scénarios d'exposition tenant compte des spécifications techniques de GDF (fixées pour préserver l'intégrité du réseau) ont été évalués. Ces spécifications ne permettent pas d'écarter les risques associés au soufre et au fluor, potentiellement émis lors de la phase de combustion. Il convient cependant de souligner que les hypothèses formulées lors de l'élaboration des scénarios sont majorantes. Par ailleurs, les teneurs en fluor total retrouvées dans les biogaz sont inférieures à ces spécifications et une partie du soufre total est apportée par l'ajout réglementé de tétrahydrothiophène pour donner une odeur au gaz (non spécifique du biogaz).

■ Concernant le risque microbiologique :

La majeure partie des données bibliographiques concernent les biogaz bruts et il n'existe que peu de données sur le gaz naturel et les biogaz épurés.

D'un point de vue qualitatif, la composition de la flore des biogaz n'est, en proportion, pas la même que celle du digesteur dont ils sont issus. Une aérosolisation différentielle favorisant certaines bactéries peut être observée. L'étude moléculaire montre ainsi une très grande diversité d'espèces (>180 espèces différentes).

D'un point de vue quantitatif, par dénombrement au microscope, la densité de bactéries semble globalement la même dans l'air et les biogaz bruts. De plus, il apparaît que les résultats de l'analyse des microorganismes cultivables des biogaz avant injection dans le réseau et ceux du gaz naturel au niveau du brûleur soient comparables. Selon le scénario d'exposition fixé par le GT « biogaz » (quelques litres au plus de gaz non brûlé à l'allumage), l'apport des micro-organismes issus des biogaz épurés serait quantitativement très modeste, de l'ordre de quelques centaines de microorganismes. Même s'il s'agissait en totalité de microorganismes pathogènes (ce qui n'est pas le cas), l'effet de dilution conduirait à une quantité de microorganismes pathogènes (ou potentiellement pathogènes) qui serait en dessous des doses infectieuses.

Par ailleurs, les microorganismes pourraient provenir d'une dissémination à partir d'éventuels biofilms présents dans les canalisations, dans ce cas, la probabilité de formation de biofilms dans les canalisations, a été étudiée et ne semble pas être différente pour le biogaz et pour le gaz naturel. Le risque ne serait alors pas spécifique du biogaz.

Sur la base des données actuelles, il n'existe donc pas de signaux d'alerte concernant le risque microbiologique (microorganismes et toxines).

Avis et recommandations

Compte-tenu des données disponibles et des conclusions de l'expertise collective, l'Afsset considère que l'injection dans le réseau de certains types de biogaz épurés ne semble pas présenter de risque sanitaire supplémentaire pour les usagers avant et après combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué. Les biogaz concernés sont :

- Le biogaz épuré issu de déchets ménagers et assimilés produit en installation de stockage de déchets non dangereux.
- Le biogaz épuré issu de la méthanisation en digesteur de déchets non dangereux⁹ :
 - biodéchets triés à la source ou déchets ménagers ;
 - déchets organiques agricoles (effluents d'élevages et déchets végétaux), déchets de la restauration collective et déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire.

En revanche l'expertise collective ne permet pas de conclure sur les biogaz issus de boues de station d'épuration et des déchets industriels autres que les déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire. L'Afsset considère, notamment en raison de la grande variabilité qui caractérise ces activités, qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour faire une évaluation des risques sanitaires satisfaisante et préconise d'écarter dans l'immédiat, l'injection dans le réseau de biogaz issus de ces catégories de déchets. Cependant, si l'injection dans le réseau de tels biogaz était sollicitée, l'Afsset recommande qu'une nouvelle évaluation des risques sanitaires, fondée sur des analyses de

⁹ Décret n°2002-540 du 18-04-2002, relatif à la classification des déchets (transposition de la Décision 2001-573-CE qui établit la liste des déchets et de la Directive 91-689-CE qui définit un déchet dangereux)

composition sur le site concerné, et s'appuyant sur la méthode proposée par le rapport d'expertise collective, soit conduite préalablement à l'injection.

L'Afsset rappelle que le présent avis tient compte de l'efficacité d'épuration qui est actuellement mise en place pour satisfaire aux spécifications de GDF pour l'injection de gaz autre que du gaz naturel. De ce fait, une modification de ces spécifications justifierait une nouvelle évaluation des risques dès lors qu'elle aurait un impact sur les conditions d'épuration.

Toutefois l'Afsset souligne le manque de données disponibles sur les compositions chimique et microbiologique des biogaz épurés, du gaz naturel ainsi que de leurs résidus de combustions et les difficultés qui en résultent pour la réalisation de cette évaluation. Aussi, l'Afsset considère qu'il est prématuré de chercher à déterminer les caractéristiques d'un biogaz type (ou un référentiel) pour l'injection dans le réseau de distribution du gaz naturel.

Par conséquent, l'Afsset recommande :

- de développer des programmes de recherche visant à renseigner les teneurs en éléments trace dans les biogaz épurés et le gaz naturel distribué, avant et après combustion. Cette préconisation concerne également la composition en micro-organismes, en particulier pathogènes, susceptibles d'être présents dans le gaz naturel et les biogaz ;
- d'acquérir des connaissances sur l'efficacité des systèmes d'épuration actuels et au fur et à mesure du développement de nouveaux procédés de production et d'épuration du biogaz ;
- de développer et valider des outils analytiques tenant compte des spécificités de la matrice biogaz et des considérations techniques, en vue de la mise en place d'analyses de routine dans les installations de production de biogaz ;
- de rechercher des indicateurs de suivi de la qualité du biogaz ;
- d'une manière générale, de mieux documenter les budgets espace-temps ainsi que les comportements des usagers à leur domicile.

L'Afsset préconise que ces travaux soient réalisés en lien avec les projets européens sur cette thématique¹⁰.

Le Directeur général par intérim



Henri POINSIGNON

¹⁰ Exemple du projet BONGO : Biogas and Others in Natural Gas Operations est un projet de recherche sur le biogaz réunissant plusieurs partenaires de différents pays européens qui a été soumis au 7^{ème} programme cadre de l'Union Européenne pour la recherche et le développement technologique. Ces travaux visent à caractériser le biogaz et déterminer les risques potentiels de son injection dans le réseau, sur la santé et la sécurité de l'utilisateur final (domestique et industriel) ainsi que sur la sécurité et l'intégrité du réseau.

Annexe 1 : Résultats de l'analyse de risque pour une exposition répétée lors de la phase d'allumage

Origine du biogaz	ISDND		Digesteur	Commentaires
	Composés	Brut	Epuré	
H ₂ S (QD)	5	0	<2	Dans le biogaz épuré, l'EQRS donne un indicateur de risque inférieur au seuil d'admissibilité. L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire.
Acétaldéhyde (ERI)	3.10 ⁻⁶	nr	nr	L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire
Formaldéhyde ¹¹ (ERI)	4.10 ⁻⁶	nr	nr	L'EQRS réalisée sur la base d'une recommandation Afsset pour les valeurs guides air intérieur (VTR chronique de l'ATSDR, 1999) conduit à un QD = 0,1 soit inférieur au seuil d'admissibilité.
Chlorure de vinyle (ERI)	3.10 ⁻⁵	nr	6.10 ⁻⁹	Réduction du plastique dans les déchets grâce au tri de plus en plus poussé L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire
Trichloroéthylène (ERI)	1.10 ⁻⁶	2.10 ⁻¹⁰	<1.10 ⁻⁶	Dans le biogaz épuré ainsi que dans les autres types de biogaz bruts, l'EQRS donne un indicateur de risque inférieur au seuil d'admissibilité.
Tétrachloroéthylène (ERI)	6.10 ⁻⁶	3.10 ⁻¹⁰	<2.10 ⁻⁶	Dans le biogaz épuré, l'EQRS donne un indicateur de risque inférieur au seuil d'admissibilité. L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire
Tétra-chlorométhane (ERI)	4.10 ⁻⁶	nr	<5.10 ⁻¹⁰	L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire.
1-4 di-chlorobenzène (ERI)	4.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁹	<2.10 ⁻⁷	Dans le biogaz épuré ainsi que dans les autres types de biogaz bruts, l'EQRS donne un indicateur de risque inférieur au seuil d'admissibilité.
Benzène (ERI)	5.10 ⁻⁵	nr	<3.10 ⁻⁷	L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire Selon la bibliographie, les niveaux de benzène retrouvés dans certains biogaz épurés sont identiques à ceux du gaz naturel
Chrome (ERI)	6.10 ⁻⁶	nr	<7.10 ⁻⁵	L'épuration mise en place pour le respect des spécifications de GDF permet de réduire les concentrations et d'écarter un risque sanitaire Le risque lié au chrome est certainement surestimé car basé sur les effets du chrome VI, forme la plus toxique du chrome et non majoritaire dans le biogaz.

nr : non renseigné

¹¹ Le formaldéhyde est considéré par l'Afsset comme une substance cancérigène à seuil de dose

Annexe 2 : Résultats de l'analyse de risque pour une exposition lors de la phase de cuisson

Origine des données	Combustion du gaz naturel ¹²	Biogaz épuré après application d'un facteur d'abattement	Spécifications GDF	Commentaires
Composés				
SO ₂ (QD)	nr	0	5	Hypothèse retenue : tous les composés soufrés sont transformés en SO ₂ . A noter qu'une partie du soufre total est apporté par l'ajout réglementé dans le biogaz épuré de tétrahydrothiophène (THT) pour odoriser le gaz.
HCl (QD)	nr	0,4	0,5	La spécification de GDF protège d'un risque sanitaire selon les hypothèses formulées
HF (QD)	nr	nr	4	Hypothèse retenue : tous les composés fluorés sont transformés en HF. Les quantités de fluor total retrouvées dans les biogaz conduisent à des QD inférieurs au seuil d'admissibilité
Arsenic (ERI)	3.10 ⁻⁵	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz
Chrome (ERI)	5.10 ⁻⁴	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz
Nickel (ERI)	1.10 ⁻⁶	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz
Cadmium (ERI)	1.10 ⁻⁵	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz
Mercure (QD)	nr	0,9	0,1	La spécification de GDF protège d'un risque sanitaire pour le mercure selon les hypothèses formulées
Formaldéhyde ¹¹ (ERI)	2.10 ⁻⁵	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz, L'EQRS réalisée sur la base d'une recommandation Afsset pour les valeurs guides air intérieur (VTR chronique de l'ATSDR, 1999) conduit à un QD de 0,6
Benzène (ERI)	1.10 ⁻⁶	nr	pas de spécifications	Non spécifique du biogaz

nr : non renseigné

¹² Les composés identifiés dans cette colonne ne sont donc pas spécifiques du biogaz. Les données sont issues de résidus de combustion en chaudières (en France et aux USA)

Evaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel

Saisine n°« 2006/010 »

RAPPORT d'expertise collective

« Comité d'experts spécialisés en évaluation des risques liés aux milieux aériens »

« Groupe de travail Biogaz »

Octobre 2008

Mots clés

Biogaz, risques sanitaires, résidus de combustion, gaz naturel, méthanisation, bactéries anaérobies, biodéchets

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	5
Liste des figures.....	5
Liste des annexes.....	6
Abréviations.....	7
Définitions.....	9
Présentation des intervenants.....	11
Expertise collective : synthèse et conclusions.....	16
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine.....	25
1.1 Introduction à la saisine.....	25
1.2 Présentation de la saisine.....	25
1.3 Traitement de la saisine.....	26
1.3.1 Constitution du groupe de travail.....	26
1.3.2 Démarche du groupe de travail.....	27
1.3.3 Programme d'audition.....	28
2 Contexte relatif au biogaz.....	29
2.1 Intérêts du biogaz et de la méthanisation.....	29
2.2 Les moyens de production de biogaz.....	29
2.2.1 Principes fondamentaux de production du biogaz par méthanisation.....	29
2.2.2 Biogaz issu des installations de stockages de déchets non dangereux.....	31
2.2.3 Biogaz issu de méthanisation en digesteur.....	31
2.3 Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz.....	32
2.3.1 But de l'épuration.....	32
2.3.2 Procédés d'enrichissement et d'épuration.....	33
2.3.3 Procédés d'élimination des autres composés indésirables.....	33
2.3.4 Analyses du biogaz.....	35
2.4 Procédés d'injection du biogaz dans le réseau.....	36
2.5 Contexte international de l'injection des biogaz.....	38
2.5.1 Réglementations en vigueur et recommandations.....	38
2.5.2 Expériences d'injection en Europe.....	38
3 Risques chimiques relatifs au biogaz.....	40
3.1 Etats des lieux des données bibliographiques disponibles.....	40
3.1.1 Méthode suivie pour l'analyse bibliographique.....	40
3.1.2 Evaluation des données bibliographiques.....	41
3.2 Composition chimique des biogaz.....	41
3.2.1 Caractérisation des différents biogaz.....	41
3.2.2 Résultats de la composition chimique du biogaz.....	42
3.3 Composition chimique des résidus de combustion des biogaz.....	44
3.3.1 Généralités sur la combustion.....	44
3.3.2 Présentation de la démarche.....	44

3.3.3 Résultats de la composition chimique des résidus de combustion	45
3.4 Etude des spécifications d'injection dans le réseau	48
3.5 Evaluation des risques sanitaires	48
3.5.1 Choix des données de compositions	48
3.5.2 Identification des données toxicologiques	49
3.5.3 Modélisation des émissions et évaluation des expositions	50
3.5.4 Résultats de l'analyse quantitative	54
3.6 Discussion des résultats.....	60
3.6.1 Limites et incertitudes	60
3.6.2 Discussion par famille chimique	62
3.6.3 Comparaison avec d'autres études	68
4 Risques microbiologiques.....	70
4.1 Recherche bibliographique.....	70
4.1.1 Etat des connaissances.....	70
4.1.2 Les méthodes de détection.....	70
4.2 Composition microbiologique des biogaz	71
4.2.1 Micro-organismes	71
4.2.2 Toxines et autres composés produits par les micro-organismes	72
4.3 Identifications des dangers : comparaison de la composition des biogaz avec différents environnements.....	73
4.4 Discussions	74
5 Conclusions du groupe de travail	76
6 Bibliographie.....	79
ANNEXES	84

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste non exhaustive des différentes techniques d'épuration et d'enrichissement du biogaz.....	33
Tableau 2 : Procédés d'élimination de certains éléments traces	35
Tableau 3 : Etats des lieux des expériences d'injection en Europe	39
Tableau 4 : Récapitulatif des scénarios d'émissions retenus.....	52
Tableau 5 : Illustration de la combinaison des scénarios d'émissions et des schémas d'exposition pour le Cl ⁻	54
Tableau 6 : Résultats de l'EQRS: QD et ERI pour les expositions associées à la phase d'allumage, ventilation 0,5/h (pour les QD >0.1 et les ERI > 10 ⁻⁶)	56
Tableau 7 : Modélisations faites à partir des spécifications de GDF pour le biogaz, ventilation à 0,5/h	58
Tableau 8 : Résultats de l'EQRS pour les résidus de combustion, ventilation à 0,5/h (pour les QD>0,1 et les ERI > 10 ⁻⁶).....	59
Tableau 9: Modélisations faites à partir d'hypothèses issues des spécifications de GDF pour le biogaz, ventilation à 0,5/h.....	60
Tableau 10: Quelques valeurs (air) cultures bactéries totales CFU.m ⁻³	74

Liste des figures

Figure 1 : Etapes de la dégradation biologique de la matière organique conduisant à la formation de méthane (RECORD, 2002)	30
Figure 2 : Extrait des prescriptions techniques de gaz de France pour le gaz autre que le gaz naturel (28/11/2006) (Annexe 11)	37
Figure 3 : Evolution de la concentration en Cl ⁻ (donnée biogaz de décharge), scénario principal	53

Liste des annexes

- Annexe 1 : Lettre de saisine
- Annexe 2 : Présentation des positions divergentes
- Annexe 3 : Suivi des mises à jour du rapport
- Annexe 4 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine
- Annexe 5 : Démarche de l'ERS
- Annexe 6 : Présentation du Centre de Valorisation Organique de Lille Sequedin
- Annexe 7 : Principaux procédés de méthanisation
- Annexe 8 : Liste non exhaustive des projets de méthanisation de déchets ménagers en France
- Annexe 9 : Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz
- Annexe 10 : Dangers technologiques
- Annexe 11 : Extrait des prescriptions techniques de Gaz de France
- Annexe 12 : Comparatif des spécifications pour l'injection de biogaz dans différents pays européens
- Annexe 13 : Avis du CSHPF sur l'injection de biogaz produit par la décharge de Montech (2000).
- Annexe 14 : Description des études concernant les aspects physico-chimiques
- Annexe 15 : Liste des méthodes analytiques retrouvées dans la littérature pour la caractérisation des biogaz
- Annexe 16 : Tableaux de composition des différents biogaz
- Annexe 17 : Tableau de composition des résidus de combustion des biogaz
- Annexe 18 : Sites et bases de données consultés pour la recherche de données sur la toxicité des substances dans le cadre de l'ERS -Biogaz
- Annexe 19 : Développement de l'équation de modélisation
- Annexe 20: Influence des taux de ventilation sur le calcul des QD et des ERI
- Annexe 21 : Cohérence entre les différentes VTR chroniques retrouvées pour les composés d'intérêt
- Annexe 22 : Description des études concernant les aspects microbiologiques

Abréviations

AIE	Agence Internationale de l'Energie
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
ATEE	Association Technique Energie Environnement
BaP	Benzo[a]Pyrène, hydrocarbure aromatique polycyclique
BINGO	Projet Européen (Phase 1) : Biogas In Natural Gas Operation
BIOCOMM	Projet Européen : Regulation draft for biogas commercialisation in the gas grid
BioGNV	Bio-Gaz Naturel pour Véhicules
BONGO	Projet Européen (Phase 2) : Biogas and Other in Natural Gas Operation
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes (ortho, méta, para)
CES	Comité d'Experts Spécialisés
CET ou ISD	Centre d'Enfouissement Technique désormais nommé Installation de Stockage des Déchets
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFU	Colony-Forming Units (Unité Formant une Colonie)
COV	Composés Organiques Volatils
Creed	Centre de recherche pour l'environnement, l'énergie et les déchets, de Veolia Environnement dédié aux divisions Energie et Propreté du groupe
CSDU	Centre de Stockage de Déchets Ultimes
CVO	Centre de Valorisation Organique
DGEMP	Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières
DGS	Direction Générale de la Santé
DIB	Déchets Industriels Banals
DPI	Déclaration Publique d'Intérêts
DPPR	Direction de la Protection et de la Prévention des Risques
EQRS	Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires
ERI	Excès de Risque Individuel
ERS	Evaluation des Risques Sanitaires
ERU	Excès de Risque Unitaire
FFOM	Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères
GDF	Gaz de France
GERG	Groupe Européen de Recherche sur le Gaz
GNV	Gaz Naturel de Ville (la signification de l'abréviation GNV dans le terme BioGNV est différente cf. ci-dessus)
GT	Groupe de Travail
GRTgaz	Gestionnaire du Réseau de Transport de gaz
GRTK	Méthode de traitement des siloxanes consistant à utiliser « a freezing procedure » et permettant d'éliminer jusqu'à 90 % de des siloxanes du gaz.

HAM	Hydrocarbure Aromatique Monocyclique
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICAEN	Institut Catalan de l'Energie
ISDD	Installation de Stockage de Déchets Dangereux
ISDND	Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux
LD	Limite de Détection
LMCU	Lille Métropole Communauté Urbaine
MEDAD	Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables
MEDDAT	Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire
MEDD	Ministère de l'écologie et du Développement Durable
MO	Matière Organique
MPS	Mission Permanente Sécurité, de Gaz de France
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
OM	Ordures Ménagères
PCB	Polychlorobiphényles
PCRD	Programme Cadre de l'Union Européenne pour la Recherche et le Développement
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
POP	Polluants Organiques Persistants
ppb	une partie par milliard, est une manière d'exprimer les concentrations et les proportions, elle correspond à un rapport de 10 ⁻⁹ .
PSA	Pressure Swing Adsorption
QAI	Qualité de l'Air Intérieur
QD	Quotient de Danger
RIVM	Institut National de Recherche sur la Santé Publique et l'Environnement (Hollande) (National Institute for Public Health and the Environment)
SGC	Centre Suédois du Gas (Svenskt Gasteknisk Center)
STEP	Station d'Épuration
THT	TetraHydroThiophène (odorisant du gaz naturel)
TMB	Triméthylbenzène
UE	Unité Endotoxines
US EPA	Agence de Protection de l'Environnement, USA
VC	Valeurs Cibles
VLEP	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
VMC	Ventilation Mécanique Contrôlée
VTR	Valeur Toxicologique de Référence

Définitions

Biodéchets ménagers : Ils sont composés de la fraction fermentescible des ordures ménagères (déchets de cuisine, certains déchets verts des ménages présents dans la poubelle, papiers et cartons).

Biogaz : Gaz résultant du processus de dégradation biologique des matières organiques en l'absence d'oxygène. Il est produit dans les installations de stockage des déchets ou encore dans les méthaniseurs.

Biométhane : Le biométhane est défini comme un biogaz épuré au niveau d'épuration du gaz naturel injecté dans le réseau.

Boue résiduaire (ou boue de station d'épuration) : Déchet boueux résultant du traitement des eaux usées.

Centre d'Enfouissement Technique (CET) : cf. décharge

Décharge : Une décharge est un lieu aménagé pour le stockage de déchets sur le sol ou par enfouissement. Synonymes : centre d'enfouissement technique (CET), centre de stockage, centre de stockage de déchets ultimes et stabilisés (CSDUS) (pour les déchets dangereux), installation de stockage des déchets non dangereux (ISDND) dangereux (ISDD).

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 destine à l'abandon. (Article L. 541-1 du Code de l'environnement)

Déchet dangereux : La définition d'un déchet dangereux est donnée par le décret n°2002-540 du 18-04-2002, relatif à la classification des déchets (transposition de la Décision 2001-573-CE qui établit la liste des déchets et de la Directive 91-689-CE qui définit un déchet dangereux). Ce nouveau décret remplace le décret du 15 mai 1997, relatif à la classification des déchets dangereux. Un déchet est classé dangereux si ce déchet présente une ou plusieurs propriétés de danger énumérées à l'Annexe I du décret du 18 avril 2002 (14 propriétés de danger sont énumérées : explosif, nocif, cancérigène, mutagène...). Il est identifié à l'aide d'un astérisque (*) dans la liste établie à l'Annexe II du décret du 18 avril 2002.

(JORF n°93 du 20 avril 2002 page 7074, texte n° 41, Décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets, NOR: ATEP0190045D)

Les déchets dangereux des ménages doivent être collectés séparément des déchets non dangereux des ménages.

Déchet inerte : les déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine.

Déchet non-dangereux : tout déchet qui n'est pas défini comme dangereux par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002

Déchets assimilés aux déchets ménagers : Déchets provenant des entreprises industrielles, des artisans, commerçants, écoles, services publics, hôpitaux, services tertiaires et collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers.

Déchets des ménages ou déchets ménagers : Déchets provenant de l'activité domestique des ménages et dont l'élimination relève généralement de la compétence des communes. Cela inclut les ordures ménagères ainsi que les déchets encombrants et dangereux. Mais cela ne comprend pas les matières de vidange dont la gestion ne relève pas de la compétence des communes. Le code général des collectivités territoriales (article 2223-13) indique que "les communes et les établissements publics de coopération intercommunale assurent, éventuellement en liaison avec les départements et les régions, l'élimination des déchets des ménages".

Déchets fermentescibles : Déchets composés de matières organiques biodégradables.

Déchets verts : Matières végétales issues de l'exploitation, de l'entretien ou de la création de jardins ou d'espaces verts publics et privés ainsi que les déchets organiques des activités horticoles professionnelles ou municipales, à l'exception des supports de culture.

Installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) : Installations d'élimination de déchets non dangereux (déchets ménagers non dangereux, déchets non dangereux de toute autre origine) par dépôt ou enfouissement sur ou dans la terre. Les centres de stockages spécifiques de déchets inertes ne sont pas considérés comme des centres de stockage de déchets non dangereux. Autres dénominations : centre de stockage, décharge de classe 2, centre d'enfouissement technique.

Ordures ménagères résiduelles : Déchets restant après collectes sélectives. Cette fraction de déchets est parfois appelée "poubelle grise". Sa composition varie selon les lieux en fonction des types de collecte.

Présentation des intervenants

GROUPE DE TRAVAIL

Président

M. Jean-Philippe JAEG - Maître de conférences de toxicologie et de pharmacie à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse (ENVT)

Membres

M. Philippe BAJEAT¹ - Ingénieur en charge de la gestion globale des déchets, impacts environnementaux et sanitaires au sein du département « gestion optimisée des déchets » - Direction déchets et sols à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)

M. Gaël BELLENFANT - Ingénieur de recherche à l'unité déchets et stockage au Bureau des recherches Géologiques et Minières (BRGM), responsable du programme de recherche ISOGAZ

M. Jean-Jacques GODON - Directeur de recherches, équipe écologie microbiologie, au sein du laboratoire des biotechnologies de l'environnement - Institut National de Recherche Agronomiques (INRA)

M. Gérard KECK¹ - Professeur de toxicologie et pharmacologie à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon (ENVL)

M. Armand LATTES - Professeur émérite de chimie. Président de la Société Française de Chimie.

Mme Marina MOLETTA-DENAT - Ingénieur de recherche au laboratoire de microbiologie des environnements intérieurs au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)

Mme Ghinwa NAJA - Chercheur invité au sein de l'institut de recherche en biotechnologie - National Research Council Canada (NRC) et chercheur associé au sein de l'université McGill.

M. Olivier RAMALHO - Ingénieur de recherche pôle Air intérieur au CSTB

Mme Sandrine WENISCH¹ - Ingénieur en charge de la valorisation énergétique des déchets au sein du département « gestion optimisée des déchets » - Direction des déchets et sols à l'ADEME

Mme Isabelle ZDANEVITCH - Ingénieur de recherche au sein de l'Unité « déchets et sites pollués » - Direction des risques chroniques à l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS)

RAPPORTEURS

M. René ALARY - Chef du département « pollutions et nuisances » au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCCP) Membre du Comité d'Experts Spécialisés « Evaluation des risques liés aux milieux aériens »

Mme Martine RAMEL - Responsable du programme inter-unité du laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) - Direction des risques chroniques à l'INERIS. Membre du Comité d'Experts Spécialisés « Evaluation des risques liés aux milieux aériens »

¹ En raison de leur affiliation directe ou indirecte avec des organismes susceptibles d'être impliqués dans la valorisation du biogaz, ces experts n'ont pas été autorisés à participer aux délibérations finales lors de l'adoption des conclusions du rapport

ADOPTION DU RAPPORT PAR LE(S) COMITE(S) D'EXPERTS SPECIALISES

Ce rapport a été soumis pour commentaires au(x) CES :

- CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » – 06/10/06 ; 15/12/06 ; 10/10/2007 ; 05/12/2007 ; 27/03/2008 et 30/05/08

Président

M. Christian ELICHEGARAY – Chef du département Air à l'ADEME²

Membres

Mme Isabella ANNESI MAESANO – Responsable de l'équipe d'épidémiologie des réponses immunitaires et inflammatoires à l'Institut Nationale de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM)

M. Olivier BLANCHARD – Ingénieur de recherche « qualité de l'air » - Direction des risques chronique à l'INERIS

M. Pierre-André CABANNES – Médecin adjoint au service médical - Electricité de France (EDF)²

M. Dave CAMPAGNA – Epidémiologiste, Docteur en santé publique, Responsable de la cellule d'épidémiologie de la RATP

Mme Véronique DELMAS – Directrice d'Air Normand

Mme Véronique EZRATTY – Médecin évaluateur de risques - EDF ²

M. Laurent FILLEUL – Médecin de santé publique à la cellule interrégionale d'épidémiologie de Bordeaux – INVS/CIRE

M. Robert GARNIER – Médecin toxicologue au Centre Antipoison (CAP) de Paris – maître de conférence – Hôpital Fernand Vidal

M. Philippe GLORENNEC – Enseignant chercheur en évaluation des risques sanitaires à l'Ecole de Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP)

Mme Séverine KIRCHNER – Responsable du secteur « qualité de l'air intérieur » au CSTB

Mme Agnès LEFRANC – Coordinatrice du programme de surveillance Air et Santé (PSAS 9) à l'Institut de Veille Sanitaire (InVS)

M. Maurice MILLET – Maître de conférences des universités- Centre de Géochimie de la surface, Université Louis Pasteur

M. Alain MARCHEOINE – Directeur Air et Transport à l'ADEME²

M. Yannick MOREL – Chef du département détection biologique – Centre d'études du Bouchet

M. Jean-Paul MORIN – Chargé de recherche (Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : Métrologie et Toxicologie des aérosols complexes atmosphériques et de combustion. Dépollution automobile.

M. Benoît NEMERY de BELLEVAUX – professeur de toxicologie pulmonaire, médecine du travail – Université de Louvain

M. Christophe PARIS – Médecin professeur des universités et praticien hospitalier – CHU de Nancy

² En raison de leur affiliation directe ou indirecte avec des organismes susceptibles d'être impliqués dans la valorisation du biogaz, ces experts n'ont pas été autorisés à participer aux délibérations finales lors de l'adoption des conclusions de la note de synthèse

M. Vincent-Henry PEUCH – Chercheur en modélisation numérique de la composition chimique de l'atmosphère – Centre National de Recherches Météorologiques

M. Charles POINSOT – Directeur d'Atmo Nord-Pas-de-Calais

M. Rémy SLAMA – Chercheur au GSF- National Research Center for Environment and Health, Institut of Epidemiology (Allemagne)

M. Fabien SQUINAZI – Médecin biologiste, directeur du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP)

M. Jacques VENDEL – Chef de laboratoire à l'Institut de radioprotection et de Sûreté Nucléaire

Il a été adopté par le CES « Evaluation des risques en milieux aériens » le : 30 mai 2008.

Ce rapport a été soumis pour relecture sur les aspects microbiologiques au :

- CES « Evaluation des risques liés aux eaux et agents biologiques » – 03/07/2007 et 04/02/2008. Le CES Eau ne s'engage pas sur la validation du rapport ni sur la partie microbiologique.

Président

Mme Sylvie RAUZY – Directeur de la prospective au Centre de recherche d'expertise et de contrôle des eaux de Paris (Crecep)

Membres

M. Rafik ABSI – Ingénieur, enseignant chercheur - Ecole de biologie industrielle de l'Université Technologique de Compiègne

M. Jean-Jacques BALLEET – Professeur des universités, médecin immunologiste - Université et CHU de Caen

M. Jean-Marc BERJEAUD – Maître de conférences - Université de Poitiers, laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau

Mme Jeanne BRUGÈRE-PICOUX – Professeur - Ecole nationale vétérinaire de Maisons-Alfort

M. Pierre-Jean CABILLIC – Ingénieur du génie sanitaire, chef du département "Santé-Environnement"- Direction Départementales des Affaires Sanitaires et Sociales du Morbihan

M. Edmond CREPPY – Professeur des Universités, Toxicologue - Université Bordeaux 2, Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène Appliquée

M. Christophe CUDENNEC – Maître de conférences, INRA Agrocampus de Rennes

M. Christophe DAGOT – Responsable Eau et Environnement - Université de Limoges - ENSIL

M. Sam DUKAN – Responsable d'équipe du laboratoire de chimie bactérienne - Centre National de Recherches Scientifiques (CNRS)

M. Jean-François GEHANNO – Maître de conférences des Universités, praticien hospitalier - CHU de Rouen

M. Eric GILLI – Docteur en géologie - Université Paris 8

M. Jean-Pierre GUT – Professeur des universités, praticien hospitalier - CHU Strasbourg

M. Didier HILAIRE – Expert en décontamination à la direction générale de l'armement -Centre d'études du Bouchet

M. Jean-François HUMBERT – Directeur de Recherche -INRA

M. Abdel LAKEL – Ingénieur de recherche co-responsable du domaine Air/Eau -Pollution-Santé – CSTB

Mme Colette LE BÂCLE – Conseiller médical en santé au travail, chef de projet Risques biologiques - INRS Département Etudes et assistance médicales

M. Patrick MARCHANDISE – Ingénieur en charge Expertise, conseil et inspection - MTETM Conseil Général des Ponts et Chaussées

Mme Laurence MATHIEU – Maitre de Conférences Microbiologie Environnementale et Sanitaire - Ecole Pratique des Hautes Etudes (EPHE)

M. Gérard MOGUEDET – Vice-président d'université, Hydrogéologue agréé en matière d'hygiène publique - Université d'Angers

Mme Catherine MOUNEYRAC – Directrice Institut de Biologie et d'Ecologie Appliquée – IBEA, Université Catholique de l'Ouest

Mme Alessandra OCCHIALINI-CANTET – Maître de conférences - Université Montpellier 1 et 2 Centre d'étude d'Agents Pathogènes et Biotechnologies pour la Santé

Mme Anne-Marie POURCHER – Maître de conférences – CEMAGREF, Unité Gestion environnementale et traitement biologique des déchets

Mme Renée RUNIGO-MAGIS – Ingénieur sécurité - Assistance Publique - Hôpitaux de Paris (APHP)

Mme Marie-Pierre SAUVANT-ROCHAT – Professeur des universités, Chef de service - Université d'Auvergne, Faculté de Pharmacie, Laboratoire Santé Publique et Environnement

Mme Nicole TANDEAU DE MARSAC – Directeur de Recherche au CNRS et Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, Département de Microbiologie, Unité des Cyanobactéries

Mme Michèle TREMBLAY – Médecin conseil en maladies infectieuses et en santé au travail (risques biologiques) - Institut national de Santé Publique du Québec - Direction de la Santé Publique de Montréal

M. Bernard TRIBOLLET – Directeur de recherche - Université de Jussieu, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

Mme Isabelle VILLENA – Chef de Service et Directeur de Recherche - CHU REIMS, Laboratoire Parasitologie-Mycologie

PARTICIPATION AFSSET

Coordination scientifique

Mlle Carole LEROUX – Chargée de projet, coordinatrice scientifique du groupe de travail – Afsset

M. Hugues MODELON – Chargé de projet, pharmacien – Afsset

M. Christophe ROUSSELLE - Chef de l'unité Toxicologie - Afsset

Secrétariat administratif

Mme Séverine BOIX – Afsset.

AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES

Association Technique Energie Environnement, Club Biogaz

M. Claude SERVAIS - Délégué général du Club Biogaz. Le 27/04/2007.

Gaz de France, Mission Permanente Sécurité (MPS)

M. Philippe CARDOT – Responsable de l'élaboration et du suivi de la politique de l'entreprise en matière de Sécurité et Santé au travail. La MPS traite des impacts des activités de Gaz de France dans les domaines de la Sécurité Industrielle et de la Sûreté du Patrimoine. Les 15/05/2007 et 14/06/2007.

Gaz de France, Direction de la Recherche

M. Philippe CHENOT – Responsable du programme « clients résidentiels et tertiaires ». Le 15/05/2007.

Mme Aude FRADET – Ingénieur chargée de la problématique du biogaz et collaboratrice sur le projet européen BONGO (Biogas and Other in Natural Gas Operations). Le 14/06/2007.

M. Philippe MEUNIER – Responsable du pôle Combustion des gaz, Catalyse et Mécanique des fluides. Le 14/06/2007.

Mme Sandra TOKAREK – Ingénieur en charge de la problématique des produits de combustion du gaz naturel. Le 14/06/2007.

Groupement des Fabricants de matériels de Chauffage Central par l'eau chaude et de production d'eau chaude sanitaire (GFCC)

M. Bernard ASFAUX - Directeur technique. Le 07/06/2007.

Lille Métropole Communauté Urbaine (LMCU), Direction des Résidus Urbains / Service Recherche et Développement

M. Pierre HIRTZBERGER - Chef du service Recherche et Développement. Les 02/07/2007 et 15/01/2008.

Nova Energie (Suisse) et Agence Internationale de l'Energie (AIE)

M. Arthur WELLINGER - Directeur du bureau d'étude Nova Energie (Suisse) et délégué suisse de l'AIE, participation au groupe de travail sur le traitement biologique des déchets. Le 03/07/2007.

SOLAGRO

M. Christian COUTURIER – Responsable du pôle Biomasse (bois, biogaz, énergie-déchets et autres renouvelables), Association SOLAGRO. Le 10/07/2007.

Creed Veolia

M. Thomas LAGIER - Chef du pôle Stockage, Creed Veolia. Le 13/09/2007.

Certaines données qui ont été fournies lors d'auditions de personnalités extérieures ne sont pas accessibles dans le rapport et/ou ses annexes afin de garantir le secret industriel conformément à l'Article 2 de l'Ordonnance n° 2005-1087 du 1er septembre 2005 relative aux établissements, publics nationaux à caractère sanitaire et aux contentieux en matière de transfusion sanguine « L'agence accède, à sa demande et dans des conditions préservant la confidentialité des données à l'égard des tiers, aux informations nécessaires à l'exercice de ses missions et détenues par toute personne physique ou morale sans que puisse lui être opposé le secret médical ou le secret en matière commerciale et industrielle. »

EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHESE ET CONCLUSIONS

Relatives à l'évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel

Saisine Afsset n°« 2006/010 »

Ce document synthétise les travaux du groupe de travail « Biogaz » et présente les éventuels compléments du Comité d'Experts Spécialisés « Evaluation des risques liés aux milieux aériens ».

Présentation de la question posée

L'Afsset a été saisie le 15 septembre 2006, par la Direction Générale de la Santé (DGS- Ministère de la Santé¹), la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques (DPPR – Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable²) ainsi que la Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières (DGEMP– Ministère de l'Economie et des Finances³) « afin de procéder à une évaluation des risques liés à l'exposition à des composés toxiques entraînés par l'injection de biogaz dans le réseau pour les usagers à leur domicile, en vue de déterminer les caractéristiques, notamment en termes de composition, qui permettront de considérer qu'un biogaz est apte à l'injection dans le réseau de distribution, au regard des risques sanitaires pour l'utilisateur »⁴.

Organisation de l'expertise

L'Afsset a confié l'instruction de cette saisine au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » en octobre 2006. Ce dernier a mandaté un groupe de travail (GT) « biogaz » mis en place en mars 2007.

La saisine précise les principaux axes de recherches pour cette étude :

- « Recueillir et analyser les données bibliographiques disponibles sur ce sujet, notamment dans les pays possédant une expérience dans ce domaine (la Suède en particulier) ;

¹ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de la Santé de la Jeunesse, des Sports et de la Vie Associative.

² Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.

³ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi. La DGEMP est rattachée à ce dernier ainsi qu'au Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.

⁴ Extrait de la saisine 2006/010 du 15 septembre 2006

- *Caractériser la composition des biogaz, et notamment la teneur en certains composés potentiellement toxiques, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;*
- *Évaluer les risques pour la santé humaine liés à l'exposition à des agents toxiques, avant et après la combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;*
- *Déterminer, au vu des conclusions de cette évaluation des risques, les caractéristiques attendues d'un biogaz en ce qui concerne sa composition ».*

Les travaux d'expertise ont été régulièrement soumis au CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (les 06/10/06 ; 15/12/06 ; 10/10/2007 ; 05/12/2007 ; 27/03/2008 et 30/05/2008) tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques, avant l'adoption finale du rapport le 30/05/2008. Les conclusions concernant les aspects microbiologiques ont également été soumises pour relecture au CES « Evaluation des risques liés aux eaux et aux agents biologiques » (les 03/07/2007 et 04/02/2008). Cette note d'expertise collective a été adoptée par le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » le 09/07/2008. Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres des deux CES.

Des auditions et interrogations de différents acteurs ont par ailleurs permis de compléter par des données récentes la synthèse effectuée (Club Biogaz, Gaz de France, Groupement des Fabricants de matériels de Chauffage Central par l'eau chaude et de production d'eau chaude sanitaire, Lille Métropole Communauté Urbaine, Bureau d'étude Nova Energie, Agence Internationale de l'Energie, SOLAGRO, VEOLIA).

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

Contexte scientifique

Le biogaz résulte d'un processus de dégradation biologique des matières organiques en l'absence d'oxygène. Il peut notamment être produit dans des installations de stockage des déchets ou dans des digesteurs⁵. Le biogaz avant épuration est un mélange composé principalement de méthane et de dioxyde de carbone. Il contient également à des concentrations variables, de l'eau, du sulfure d'hydrogène, de l'ammoniac ainsi que de nombreux composés minoritaires.

Dans plusieurs pays européens, le biogaz après épuration systématique est injecté dans le réseau de gaz naturel. En effet, la Directive européenne 2003/55/CE, sur les règles communes pour le marché intérieur du gaz naturel, autorise l'injection de gaz autres que naturel dans les réseaux européens lorsque ceci est techniquement possible. Le règlement européen 1775/2005 met en application cette Directive.

⁵ Le processus naturel de fermentation anaérobie a été exploité et mis en œuvre industriellement en donnant lieu à la technologie de méthanisation ou de digestion anaérobie. Le processus de fermentation se déroule alors dans une enceinte fermée (digesteur, fermenteur, ou méthaniseur).

Actuellement, en France, le biogaz est valorisé principalement sous forme de chaleur ou d'électricité ou, à défaut, brûlé en torchère. Selon le décret n°2004-555 du 15 juin 2004, les gaz autres que le gaz naturel, doivent respecter les prescriptions relatives aux installations de transport, de distribution et de stockage de gaz, et faire l'objet d'une autorisation d'injection dans le réseau de distribution du gaz naturel par le Ministre de l'énergie, fondée, le cas échéant, sur une analyse de risques par un organisme agréé.

Description de la méthode de travail

Plusieurs éléments et hypothèses ont été préalablement pris en considération par le groupe de travail :

Composition des biogaz et résidus de combustion :

Pour traiter cette saisine, le groupe de travail s'est basé sur les données bibliographiques (publiées ou non) dont il a pu disposer et a retenu, pour chaque composé étudié, les teneurs maximum relevées dans la littérature.

Les données bibliographiques disponibles sur la composition des biogaz concernent majoritairement les biogaz bruts mais l'analyse de composition a néanmoins porté sur les biogaz bruts et épurés.

Pour les résidus de combustion du biogaz, peu d'informations sont disponibles. Le groupe de travail a défini une composition chimique théorique des résidus de combustion d'un biogaz épuré à partir de données bibliographiques sur la composition de biogaz épurés et de résidus de combustion d'un gaz naturel.

Le groupe de travail s'est également intéressé aux spécifications de GDF pour l'injection d'un gaz autre que le gaz naturel dans le réseau.

Enfin, il n'a pas été prévu de réaliser des analyses chimiques et microbiologiques complémentaires sur du biogaz épuré, compte tenu de l'absence d'installations opérationnelles en France et des délais imposés par la saisine.

Modélisation des émissions et identification des scénarios d'exposition :

Le groupe de travail s'est intéressé spécifiquement aux tables de cuisson à gaz dans le cadre d'une utilisation normale au domicile et non dans des conditions accidentelles (les risques de fuite et d'explosion étant hors champs de la saisine). Les chaudières à gaz ont également été exclues du champ de la saisine (évacuation des rejets vers l'extérieur).

Le groupe de travail a retenu l'hypothèse que 100 % du gaz arrivant chez le consommateur est composé de biogaz.

A partir de ces observations, deux types d'émission ont été identifiés :

- L'émission de biogaz non brûlé émis lors de la phase d'allumage du brûleur ;
- L'émission de résidus de combustion de biogaz brûlé émis lors de la phase de cuisson.

Enfin, les conditions d'exposition ont été définies à partir du temps passé quotidiennement dans une cuisine : 2 x 2 heures dont 2 x 1 heure de cuisson.

Méthodologie de l'évaluation des risques sanitaires (ERS) liés aux aspects chimiques :

L'utilisation d'une table de cuisson à gaz étant assimilée à un geste quotidien, le groupe de travail a étudié les effets liés à une exposition aiguë et chronique.

L'évaluation des risques a ensuite été réalisée en fonction des données toxicologiques disponibles pour chacun des composés selon la démarche suivante :

- D'une part, pour les composés disposant de Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), le GT « biogaz » a réalisé une analyse quantitative ; dans ce cas :
 - la recherche des données toxicologiques et des VTR a été effectuée sur les bases de données habituellement utilisées ;
 - seules les VTR issues d'organismes internationalement reconnus ont été retenues en première approche (US EPA, OEHHA, Santé Canada, OMS, RIVM et ATSDR) ;
 - les VTR retenues sont construites pour une exposition par inhalation ;
 - parmi les VTR disponibles, une sélection des plus protectrices a été faite.
- D'autre part, pour les composés ne disposant pas de VTR, le GT « biogaz » a réalisé une analyse qualitative basée sur un jugement d'experts, à partir de données toxicologiques issues de bases de données et de la bibliographie.

Pour la caractérisation des risques, les indicateurs de risque suivants ont été calculés :

- Quotient de danger (QD) pour les effets à seuil⁶ : un QD supérieur à 1 signifie que l'effet toxique peut se déclarer (sans qu'il soit possible d'en prédire la probabilité de survenue), alors qu'un QD inférieur à 1 signifie que la population exposée est théoriquement hors de danger.
- Excès de risque individuel (ERI) pour les effets sans seuil⁷ : les probabilités obtenues peuvent être comparées aux valeurs 10^{-5} ou 10^{-6} , repères classiquement utilisés par les gestionnaires de risque pour qualifier un risque d'acceptable (ERI inférieur à la valeur repère) ou non (ERI supérieur à la valeur repère). Dans ce qui suit, les ERI calculés sont comparés à la valeur repère usuelle la plus protectrice c'est-à-dire 10^{-6} .

Enfin, une analyse critique de l'ensemble des résultats a été réalisée en les confrontant aux informations recueillies sur : l'impact des procédés d'épuration, la composition de gaz naturels et les résultats de travaux publiés sur ce thème.

Méthodologie de l'évaluation des risques liés aux aspects microbiologiques :

Le groupe de travail a réalisé une évaluation des risques microbiologiques uniquement à partir du biogaz émis lors de la phase d'allumage, la combustion du biogaz éliminant tout risque microbiologique pendant la phase de cuisson.

Il a ensuite comparé les données disponibles sur la composition microbiologique des biogaz avec celle de différents milieux⁸.

⁶ Effets à seuil : Il s'agit d'effets dont la gravité augmente avec la dose d'exposition des individus. On admet qu'il existe un seuil d'exposition en deçà duquel aucun effet néfaste n'est observé (ou attendu).

⁷ Effets sans seuil : il s'agit des effets sanitaires de certains agents, en particulier cancérogènes, dont la fréquence et non la gravité croît avec la dose d'exposition. On considère généralement que ces effets peuvent survenir sans seuil, autrement dit, dès qu'une exposition existe, aussi petite soit-elle.

⁸ Gaz naturel, air intérieur, air purifié...

Résultat de l'expertise collective

L'objectif du GT « biogaz », conformément à la demande de la saisine, a été de déterminer l'existence ou non d'un risque spécifique lié aux composés des biogaz comparativement au gaz naturel.

1. RISQUES CHIMIQUES

Données relatives à la composition des biogaz et des résidus de combustion :

Le GT « biogaz » a estimé que les connaissances actuelles et la variabilité de la composition chimique du biogaz ne permettent pas d'établir la monographie détaillée d'un biogaz type. En revanche, le groupe de travail a identifié plusieurs types de biogaz en fonction de leurs origines : biogaz issus d'installations de stockages des déchets non dangereux ou ISDND (brut ou épuré) et biogaz issus de la méthanisation en digesteur (à partir de déchets ménagers, effluents agricoles, boues urbaines, boues de papeterie ou biodéchets triés à la source).

L'étude des compositions a permis de confirmer que les constituants principaux du biogaz tels que le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂) représentent à eux deux plus de 50 % (pour un gaz de décharge) et jusqu'à 90% (pour un gaz issu de digesteur) de la composition du biogaz brut. Les principaux autres composés sont l'eau, le sulfure d'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

De plus, environ 250 autres composés chimiques susceptibles d'être présents ont été identifiés dans les différents biogaz. Ces derniers représentent moins de 5% de la composition d'un biogaz brut ; ils appartiennent à différentes grandes familles chimiques telles que la famille des composés organohalogénés, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et monocycliques, des métaux, des aldéhydes, des alcanes, des alcools, des cétones, des esters, des alcènes, des composés soufrés et des éthers.

Pour les résidus de combustion du biogaz épuré, le GT « biogaz » a mis en évidence plus de 50 composés potentiellement présents et appartenant aux différentes familles chimiques citées ci-dessus.

Evaluation du risque pour l'utilisateur de biogaz au domicile :

Des VTR chroniques ont été identifiées pour 40% de l'ensemble des éléments entrant dans la composition des biogaz et des résidus de combustion. Pour les 60% restants, des données toxicologiques ont été recherchées. De plus, 15 % de l'ensemble des composés possèdent une VTR court terme.

Ces données ont été utilisées pour réaliser une évaluation des risques sanitaires dont les résultats sont présentés ci-dessous. Ces résultats ont été complétés par une analyse qualitative basée sur le jugement des experts pour les composés sans VTR et d'une analyse critique prenant en considération la nature des déchets ayant servi à produire les biogaz concernés, l'impact des procédés d'épuration et la composition de gaz naturels. Une comparaison avec les résultats d'autres évaluations a également été effectuée.

- Risques liés à l'exposition aux composés susceptibles d'être présents dans le biogaz lors de la phase d'allumage :
 - Dans un premier temps, l'ERS réalisée sur la base de données de composition de biogaz bruts d'installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) a mis en évidence :
 - Pour certains composés présentant des effets sans seuil : des excès de risque individuels (notés ERI) allant de 10^{-6} à 6.10^{-5} . Il s'agit du benzène, de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde, du chrome, ainsi que de certains composés organochlorés, tels que le chlorure de vinyle, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, le tétrachlorométhane et le 1-4 dichlorobenzène.
 - Pour l'hydrogène sulfuré, présentant un effet à seuil, un quotient de danger (QD) de 5.

Ces valeurs sont supérieures aux repères classiquement utilisés (10^{-6} pour l'ERI et 1 pour le QD) en ERS pour qualifier un risque « d'acceptable ».

 - Le risque lié au biogaz brut issu d'ISDND ne se retrouve pas pour tous les types de biogaz bruts. Notamment, pour le benzène et certains composés organochlorés, les calculs de risque effectués à partir de données de biogaz bruts issus de méthanisation en digesteur montrent des valeurs d'ERI comprises entre 10^{-7} et 10^{-8} .
 - Dans un second temps, les quelques données disponibles pour le biogaz épuré ont été exploitées. L'ERS réalisée sur la base de ces données a mis en évidence un QD de 2.10^{-6} pour l'hydrogène sulfuré, et des ERI compris entre 2.10^{-10} et 6.10^{-9} pour les composés organochlorés. Ces valeurs sont inférieures aux repères d'« admissibilité » classiquement utilisés.
 - Enfin, pour l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le benzène et le chrome, non renseignés dans les publications retenues pour le biogaz épuré, il n'a pas été possible de calculer un ERI. L'efficacité des systèmes d'épuration semble toutefois suffisante pour rendre peu probable le dépassement des valeurs acceptables en terme de risque pour le biogaz épuré.
- Risques liés à l'exposition aux résidus de combustion lors de la phase de cuisson :
 - Les résultats de l'ERS pour les résidus de combustion montrent des valeurs d'ERI comprises entre 1.10^{-6} et 5.10^{-4} pour l'arsenic, le chrome, le nickel, le cadmium, le formaldéhyde et le benzène. Ces valeurs sont supérieures au repère classiquement utilisé en ERS pour qualifier un risque « d'acceptable ». Ici, la composition théorique des résidus de combustion de biogaz ayant été élaborée à partir de données de gaz naturel, le risque n'est pas spécifique du biogaz.
 - En ce qui concerne les résidus de combustion associés au biogaz épuré, les données disponibles concernent quelques substances présentant des effets à seuil. L'ERS réalisée pour ces substances montre des QD inférieurs à 1, indiquant que les effets ne sont pas susceptibles de se produire.
- Risques liés à une exposition aux composés disposant de spécifications en vue d'une injection dans le réseau :
 - En phase d'allumage, les seuils imposés par les spécifications pour : l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, le cyanure

d'hydrogène et le mercure, protègent d'un risque sanitaire (indicateurs de risque calculés inférieurs aux repères d'acceptabilité classiquement utilisés en ERS) ;

- En phase de combustion, les spécifications n'apparaissent pas suffisantes pour protéger contre les risques liés au soufre et au fluor, dans l'hypothèse où tout le soufre se transforme en dioxyde de soufre et tout le fluor en acide fluorhydrique (indicateurs de risque calculés supérieurs aux repères d'acceptabilité classiquement utilisés en ERS).

2. RISQUES MICROBIOLOGIQUES

La majeure partie des données bibliographiques concernent les biogaz bruts et il n'existe que peu de données sur le gaz naturel et les biogaz épurés.

Les microorganismes et toxines susceptibles d'être présents dans le gaz distribué au domicile pourraient provenir :

- Soit des biogaz bruts, l'impact des traitements d'épuration sur les populations microbiennes n'ayant pas été évalué en l'état actuel des connaissances ;
- Soit de la dissémination à partir d'éventuels biofilms présents dans les canalisations ; dans ce cas, la probabilité de formation de biofilms dans les canalisations ne semble pas être différente pour le biogaz et pour le gaz naturel et le risque ne serait alors pas spécifique du biogaz.

D'un point de vue qualitatif, la composition de la flore des biogaz n'est, en proportion, pas la même que celle du digesteur dont ils sont issus. Une aérosolisation différentielle favorisant certaines bactéries peut être observée. L'étude moléculaire montre ainsi une très grande diversité d'espèces (>183 espèces différentes).

D'un point de vue quantitatif, par dénombrement au microscope, la densité de bactéries semble globalement la même entre air et biogaz bruts. De plus, il apparaît que les résultats de l'analyse des microorganismes cultivables des biogaz avant injection dans le réseau et ceux du gaz naturel au niveau du brûleur soient comparables. Selon le scénario d'exposition fixé par le GT « biogaz » (quelques litres au plus de gaz non brûlé à l'allumage), l'apport des micro-organismes issus des biogaz épurés serait quantitativement très modeste, de l'ordre de quelques centaines. Même s'il s'agissait en totalité de microorganismes pathogènes (ce qui n'est pas le cas), l'effet de dilution conduirait à une quantité de microorganismes pathogènes (ou potentiellement pathogènes) qui serait en dessous des doses infectieuses.

Sur la base des données actuelles, le GT considère donc qu'il n'existe pas de signaux d'alerte concernant le risque microbiologique (microorganismes et toxine).

Conclusions de l'expertise collective

Le CES souhaite insister sur le fait qu'il existe actuellement peu de données sur la composition chimique et microbiologique du biogaz épuré et du gaz naturel. De ce fait, l'évaluation a été réalisée principalement sur la base de données bibliographiques de biogaz brut et sur des hypothèses maximalisantes. Les résultats ont ensuite été discutés en fonction de la connaissance des systèmes d'épuration appliqués sur ces biogaz brut et de quelques données disponibles pour le biogaz épuré et le gaz naturel. Enfin, le GT « biogaz » a voulu vérifier si les spécifications, émises par GDF pour d'injection de gaz autre que du gaz naturel

dans le réseau, permettraient de protéger les utilisateurs des potentiels risques sanitaires liés au biogaz.

Le CES attire l'attention sur le fait que les spécifications de GDF en vue de l'injection d'un gaz autre que le gaz naturel n'ont pas été construites sur la base de considérations sanitaires mais qu'elles ont été établies pour protéger le réseau. De ce fait, le CES précise que l'épuration du biogaz, en plus de respecter les spécifications techniques de l'opérateur, doit permettre de maîtriser les teneurs en éléments susceptibles de présenter un risque sanitaire (certains métaux, COV).

Compte tenu des hypothèses retenues et des résultats de l'ERS menée, le CES considère que l'injection dans le réseau de biogaz épuré ne semble pas présenter de risque supplémentaire pour les usagers, comparativement au gaz naturel, à condition que les biogaz concernés soient issus de déchets non dangereux⁹ tels que les :

- Biogaz issus de la méthanisation en digesteur de biodéchets triés à la source ou de déchets ménagers ;
- Biogaz issus de la méthanisation de déchets organiques agricoles (effluents d'élevages et déchets végétaux), de déchets de la restauration collective et déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire ;
- Biogaz issus de déchets ménagers et assimilés en installation de stockage de déchets non dangereux.

Compte tenu de la spécificité des boues de STEP et des déchets industriels, le CES considère, notamment en raison de la grande variabilité qui caractérise ces activités, qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour évaluer l'existence d'un risque sanitaire et préconise d'écarter dans l'immédiat l'injection dans le réseau de biogaz issu de ce type de déchets. Si l'injection dans le réseau de tels biogaz devait être envisagée, le CES recommande qu'une nouvelle ERS fondée sur des analyses de composition de ces biogaz soit conduite préalablement à l'injection.

Les modifications des spécifications d'injection de gaz autre que le gaz naturel dans le réseau, peuvent avoir un impact sur les conditions et performances d'épuration et modifier de ce fait les conclusions du CES et donc justifier une nouvelle évaluation.

Recommandations de l'expertise collective

Le CES recommande que des analyses soient conduites en vue de mieux connaître:

- La composition chimique des biogaz avant épuration selon les différentes filières de production ;
- La composition chimique des biogaz après épuration selon les différentes filières de production ;
- L'efficacité des différents systèmes d'épuration du biogaz ;

⁹ Décret n°2002-540 du 18-04-2002, relatif à la classification des déchets (transposition de la Décision 2001-573-CE qui établit la liste des déchets et de la Directive 91-689-CE qui définit un déchet dangereux)

- La teneur en éléments minoritaires (notamment les teneurs en arsenic, chrome, nickel, cadmium, formaldéhyde, benzène et composés halogénés) des biogaz épurés et du gaz naturel après combustion ;
- La composition microbiologique, qualitative et quantitative, du gaz naturel et des biogaz épurés (en particulier pathogènes).

Le CES recommande également le développement de traceurs ou indicateurs permettant d'assurer un meilleur suivi de la qualité des biogaz. Il rappelle à ce propos que les BTX (Benzène, Toluène, Xylènes) sont utilisés aux Pays Bas et proposés au Canada comme indicateurs.

Le Comité d'Experts Spécialisés « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » adopte les travaux d'expertise collective lors de sa séance du 09/07/2008 et fait part de cette adoption à la direction générale de l'Afsset.

Maisons-Alfort, le 09/07/2008

Au nom des experts du CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens »,
Le vice-président du CES,

M. Christophe PARIS.

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Introduction à la saisine

Dans le cadre de politiques locales de gestion des déchets, plusieurs municipalités ont élaboré des programmes de valorisation de leurs déchets (déchets des marchés, ordures ménagères, déchets issus de la restauration collective...) en vue de les traiter pour obtenir du biogaz destiné à être utilisé sur site ou susceptible d'être injecté dans le réseau de distribution du gaz naturel. En plus de fournir une énergie renouvelable, la production de biogaz permet de réduire sensiblement la fraction fermentescible des ordures et ainsi de limiter le volume de déchets dirigés vers les installations d'enfouissement et d'incinération.

La Communauté Urbaine de Lille³ (LMCU) qui regroupe 85 communes de la région du Nord-Pas de Calais s'est ainsi équipée d'un Centre de Valorisation Organique (CVO) pour la production de biogaz épuré ou biométhane dont une partie est destinée à être injectée dans le réseau de distribution du gaz naturel. Pour cela, la LMCU a sollicité le Ministre de l'Energie en vue d'obtenir une autorisation d'injecter dans le réseau. Cette demande s'inscrit dans un cadre réglementaire précis, régi par le décret n°2004-555 du 15 juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz. L'article 3 dudit décret précise que «*dans le cas où est prévue l'injection dans un réseau de gaz autre que du gaz naturel, le ministre de l'énergie peut confier à un organisme agréé une expertise destinée à établir que cette injection ne présente pas de risque pour la santé publique, la protection de l'environnement et la sécurité des installations* ».

Une analyse juridique a confirmé que l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset) disposait, de par les textes législatifs qui lui sont applicables, de la compétence pour procéder à cette expertise sans qu'une demande d'agrément ne soit nécessaire. L'ordonnance n°2005-1087 du 1^{er} septembre 2005 relative aux établissements publics nationaux à caractère sanitaire précise que : l'Agence «*a pour mission de contribuer à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement et du travail et d'évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter [...] ; fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion des risques [...] et procède ou fait procéder à toute expertise, analyse ou étude nécessaires, en prenant appui sur les services et établissements publics ainsi que sur les autres organismes compétents* ». L'Afsset a donc été mandatée pour «*réaliser une évaluation des risques, pour les usagers de gaz à leur domicile, liés à l'exposition à des composés toxiques entraînés par l'injection de biogaz dans le réseau* ».

1.2 Présentation de la saisine

L'Afsset a été saisie le 15 septembre 2006, par la Direction Générale de la Santé (DGS- Ministère de la Santé⁴), la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques (DPPR – Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable⁵) ainsi que la Direction Générale de l'Energie et des

³ Communauté Urbaine de Lille ou Lille Métropole Communauté Urbaine (LMCU)

⁴ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de la Santé, de la Jeunesse, des Sports et de la Vie Associative.

⁵ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire

Matières Premières (DGEMP– Ministère de l'Economie et des Finances⁶) « afin de procéder à une évaluation des risques liés à l'exposition à des composés toxiques entraînés par l'injection de biogaz dans le réseau pour les usagers à leur domicile, en vue de déterminer les caractéristiques, notamment en termes de composition, qui permettront de considérer qu'un biogaz est apte à l'injection dans le réseau de distribution, au regard des risques sanitaires pour l'utilisateur »⁷.

La saisine précise les principaux axes de recherches pour cette étude⁷:

- « recueillir et analyser les données bibliographiques disponibles sur ce sujet, notamment dans les pays possédant une expérience dans ce domaine (la Suède en particulier) ;
- caractériser la composition des biogaz, et notamment la teneur en certains composés potentiellement toxiques, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;
- évaluer les risques pour la santé humaine liés à l'exposition à des agents toxiques, avant et après la combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;
- déterminer, au vu des conclusions de cette évaluation des risques, les caractéristiques attendues d'un biogaz en ce qui concerne sa composition ».

1.3 Traitement de la saisine

1.3.1 Constitution du groupe de travail

La saisine a été présentée au CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » ci-après dénommé CES « Air » les 6 octobre et 15 décembre 2006 en vue d'une première analyse des questions posées. Le CES a alors recommandé la création d'un groupe de travail (GT) dédié à l'instruction de cette saisine.

Un appel à candidature a été lancé auprès des membres du Comité d'Experts Spécialisés : Mme Martine RAMEL et M. René ALARY se sont portés volontaires pour participer à ce groupe de travail en tant que rapporteurs du CES « Air ». Un appel à candidature public d'experts a également été lancé par l'intermédiaire du site Internet de l'Agence du 17 janvier au 3 février 2007.

Le groupe de travail formé de 13 experts⁸ a été nommé par décision de la Directrice Générale de l'Afsset, sur proposition du Président du CES « Air », après une analyse approfondie des compétences et des liens d'intérêts déclarés. Une synthèse des déclarations publiques d'intérêts est présentée en Annexe 4.

En raison de leur affiliation directe ou indirecte à des organismes susceptibles d'être impliqués dans la valorisation du biogaz, Mme Sandrine WENISCH, M. Philippe BAJEAT et M. Gérard KECK n'ont pas été autorisés à participer aux délibérations finales lors de l'adoption des conclusions.

Le groupe s'est réuni les : 14/03/07 ; 27/04/07 ; 14/06/07 ; 03/07/07 ; 13/09/07 ; 16/10/07 ; 22/11/2007 ; 25/11/2008 ; 25/02/2008 ; 07/04/08 et 20/06/08.

La partie microbiologie a été soumise pour relecture au CES « Evaluation des risques liés aux eaux et agents biologiques » ci-après dénommé CES « Eaux », le reste du travail a été suivi par le CES leader, le CES « Air ».

⁶ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi. La DGEMP est rattachée à ce dernier ainsi qu'au Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.

⁷ Extrait de la saisine 2006/010 du 15 septembre 2006

⁸ La composition détaillée du groupe de travail est présentée en préambule du rapport.

1.3.2 Démarche du groupe de travail

Pour traiter cette saisine, le groupe de travail (GT) s'est appuyé sur les données bibliographiques dont il a pu disposer ; il n'a pas été prévu d'acquérir de nouvelles données de composition chimiques et microbiologiques sur du biogaz épuré compte tenu de l'absence d'installation opérationnelle en France et des délais imposés par la saisine.

Le travail du GT s'est orienté selon 2 axes : les aspects chimiques et microbiologiques.

■ Concernant le risque chimique :

▶ Composition :

Pour le biogaz, l'analyse des compositions a été majoritairement effectuée sur des biogaz bruts car il n'existe que peu de données bibliographiques permettant de caractériser la composition chimique des biogaz épurés.

Pour les résidus de combustion du biogaz, peu d'informations sont disponibles. Le groupe de travail a défini une composition chimique théorique des résidus de combustion d'un biogaz épuré à partir de données bibliographiques sur la composition de biogaz épurés et de résidus de combustion d'un gaz naturel.

Le groupe de travail a également étudié les spécifications d'injection dans le réseau d'un gaz autre que le gaz naturel. Le GT a choisi de retenir les spécifications de Gaz de France (GDF), opérateur historique du réseau de gaz naturel.

▶ Exposition :

Le GT a considéré les tables de cuisson à gaz comme unique source de rejets au domicile, dans le cadre d'une utilisation normale et non dans des conditions accidentelles (les risques de fuite et d'explosion étant hors champs de la saisine). Les chaudières à gaz⁹ ont été exclues du champ de la saisine (évacuation des rejets vers l'extérieur).

Les experts ont formulé l'hypothèse que le gaz arrivant chez le consommateur peut être composé à 100% de biogaz.

De plus, il s'est avéré nécessaire de distinguer une phase d'exposition à du biogaz non brûlé, pouvant s'échapper lors de la phase d'allumage du brûleur, d'une exposition à des résidus de combustion de biogaz brûlé lors de la phase de cuisson.

Enfin, le GT a étudié les effets liés à une exposition aiguë ainsi que les effets liés à une exposition chronique, l'utilisation d'une table de cuisson à gaz étant assimilée à un geste quotidien.

▶ Données toxicologiques :

Une évaluation des risques sanitaires a été menée en fonction des données toxicologiques disponibles pour chaque composé. D'une part le GT a réalisé une analyse quantitative pour les composés disposant de VTR. D'autre part pour les composés ne disposant pas de VTR une analyse qualitative basée sur le jugement d'experts a été menée. Les résultats de ces deux étapes ont ensuite été discutés au cours d'une analyse critique.

■ Concernant le risque microbiologique :

▶ L'évaluation des risques a été réalisée uniquement à partir du biogaz émis lors de la phase d'allumage

▶ La phase de combustion n'a pas été prise en compte du fait de la destruction des microorganismes pendant la combustion.

⁹ Le cas des chauffe eau à gaz de 8,72 kW non raccordés à un conduit d'évacuation des gaz de combustion n'est pas étudié car la réglementation relative à ce type de matériel tend à les faire disparaître ; en outre le parc existant est négligeable par rapport au parc des tables de cuisson à gaz.

- ▶ L'évaluation des risques s'est basée sur la comparaison de la composition microbiologique des biogaz avec la composition microbiologique de différents milieux (gaz naturel, air intérieur, air purifié...);

En raison de la variabilité de la composition microbiologique et chimique des biogaz et du manque de données actuellement disponibles pour le biogaz épuré, le GT n'a pas établi les caractéristiques d'un biogaz type pour l'injection. Les experts ont choisi d'évaluer les risques sanitaires liés aux différents types de biogaz pour lesquels le GT disposait de données de composition en fonction de l'origine des déchets.

Enfin conformément à la demande de la saisine, le GT a discuté de l'existence ou non d'un risque spécifique lié aux biogaz en le comparant au gaz naturel.

1.3.3 Programme d'audition

Dans un premier temps, le choix des auditions a été défini à partir des indications transmises par les ministères et les experts du CES « Air » (Gaz de France, Club Biogaz...); par la suite, les auditions ont été organisées au fur et à mesure de l'avancement de l'étude, en fonction des informations nécessaires au traitement de la saisine. Les experts ont également fait le choix d'auditionner plusieurs candidats n'ayant pas été retenus lors de la constitution du groupe de travail, pour des raisons de conflits d'intérêt ou d'indisponibilités.

Les auditions se sont généralement déroulées lors des réunions du groupe de travail. Certaines auditions ont néanmoins eu lieu hors GT pour des raisons de planning ou d'organisation. Dans ce cas, un membre du groupe d'experts (le président lorsque cela était possible), était présent afin de représenter le groupe de travail au cours de la rencontre.

Les experts du groupe de travail ont également eu l'occasion de se rendre au Centre de Valorisation Organique de Lille lors d'une audition de la Direction des Résidus Urbains / Service Recherche et Développement de la Communauté Urbaine de Lille (cf. Annexe 6).

2 Contexte relatif au biogaz

2.1 Intérêts du biogaz et de la méthanisation

Le biogaz, constitué majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone est un gaz combustible issu de la dégradation de matières organiques en absence d'oxygène, appelée aussi méthanisation.

L'enfouissement des déchets en installation de stockage conduit, par dégradation naturelle de leur fraction en matière organique, à la production de biogaz dont le captage est désormais obligatoire afin d'éviter, d'une part des nuisances locales autour des sites et, d'autre part, l'émission non contrôlée dans l'atmosphère de méthane, puissant gaz à effet de serre.

Le processus de méthanisation fut appliqué à l'échelle industrielle, initialement aux déchets agricoles (1939-1945) et aux boues urbaines, pour traiter la pollution organique des effluents. Enfin, au milieu des années quatre-vingts, une première unité de méthanisation de déchets ménagers a vu le jour en France (Amiens).

Dans chacun des secteurs agricoles, déchets ménagers, industriels, boues urbaines, la méthanisation permet de :

- traiter les déchets : réduction de la charge organique et désodorisation (stabilisation), tout en hygiénisant. L'épandage consécutif crée moins de nuisances¹⁰ ;
- recycler et restituer de la matière organique pour les sols cultivés, le digestat ou le compost issu du digestat constituant un bon apport de matière organique stable. La qualité des digestats ou des composts épandus fait l'objet de recherches intensives ;
- produire une énergie locale et renouvelable, sous forme de chaleur et / ou d'électricité ;
- lutter contre les émissions de gaz à effet de serre à deux niveaux :
 - substituer une énergie d'origine fossile ou nucléaire par une énergie renouvelable ;
 - éviter les émissions de méthane, gaz à effet de serre, produites au cours du stockage des déchets organiques en installation de stockage ; pour les effluents d'élevage, au cours des différentes étapes, notamment, de leur stockage et épandage.

Le biogaz peut être valorisé sous différentes formes. Il peut être brûlé pour produire de l'électricité ou de la chaleur. Il est également envisageable, après épuration, de l'utiliser sous forme de carburant, directement pour alimenter des véhicules, ou de l'injecter, épuré, dans un réseau de gaz naturel (on parle alors de « biométhane »¹¹).

Le choix du mode de valorisation énergétique est dépendant du contexte (implantation de l'usine à proximité de débouchés de chaleur, station de distribution de gaz naturel de ville (GNV), réseau de gaz naturel...), des conditions d'exploitation (nécessité de chauffage des digesteurs) et des substrats traités (variation de la production...).

2.2 Les moyens de production de biogaz

2.2.1 Principes fondamentaux de production du biogaz par méthanisation

Le processus de méthanisation par voie microbienne consiste en une transformation de la matière organique en méthane et gaz carbonique principalement, par une communauté microbienne

¹⁰ Cependant, la méthanisation ne réduit ni la charge en azote ni la charge en phosphore.

¹¹ Ce terme est défini dans le glossaire

fonctionnant en anaérobiose. On utilise indifféremment les mots « méthanisation » ou « digestion anaérobie ». Le gaz formé est communément appelé « biogaz ».

Cette fermentation se produit spontanément dans des écosystèmes naturels, où la matière organique est présente dans un milieu anaérobie et dans des conditions compatibles avec l'expression du vivant. Ces communautés microbiennes méthanogènes se retrouvent ainsi dans les marais, les rizières, les sédiments lacustres et marins, le sol, l'intestin des mammifères et le tractus intestinal de certains insectes.

Le processus de méthanisation comprend plusieurs étapes (Figure 1) : il se produit d'abord une hydrolyse et une acidogénèse conduisant à la formation d'acides gras volatils. Ensuite, deux mécanismes différents conduisent respectivement à la formation intermédiaire de gaz carbonique et d'hydrogène, ou à la formation d'acétate. Ces deux voies conduisent à la formation de méthane, d'eau et de gaz carbonique. La voie « acétate » est la plus lente mais les trois-quarts du méthane produit le sont par ce chemin réactionnel. Les microorganismes méthanogènes sont des anaérobies stricts.

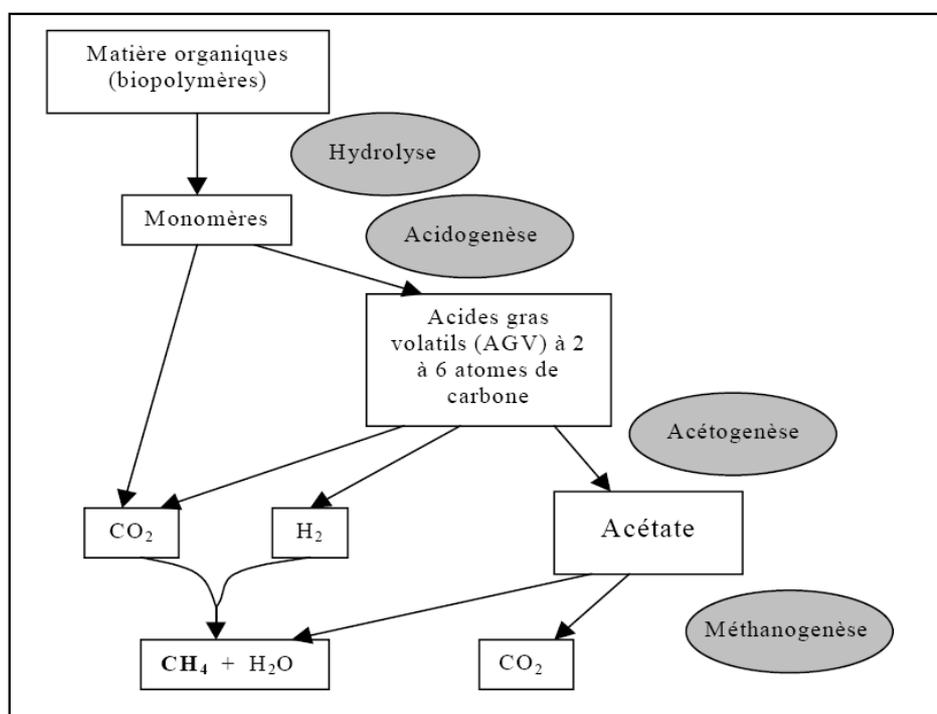


Figure 1 : Etapes de la dégradation biologique de la matière organique conduisant à la formation de méthane (RECORD, 2002)

A l'échelle industrielle, deux types de production peuvent être cités :

- la décharge ou installation de stockage de déchets non dangereux¹² ;
- la méthanisation en digesteur.

¹² Les installations de stockage sont à dissocier des décharges d'autrefois ou des décharges dites sauvages. Ce mode d'élimination s'est appelé successivement avec l'évolution de la réglementation : centre d'enfouissement technique (C.E.T) ou centre de stockage de déchets ultimes (CSDU) et enfin installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) selon la dernière modification de l'arrêté du 09 septembre 1997.

2.2.2 Biogaz issu des installations de stockages de déchets non dangereux

La production de biogaz dépend de plusieurs paramètres : la nature des déchets, la pluviométrie, la compacité du massif de déchets. La production de biogaz peut durer, en mode de gestion classique, environ 20-30 ans. Cette période peut être réduite par apport contrôlé d'humidité¹³ en mode de gestion innovant dit « bioréacteur » (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2001; Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2007).

Selon l'article 19 de l'arrêté du 09 septembre 1997¹⁴, le biogaz produit doit être capté de façon optimale par un réseau de drainage pour permettre son acheminement de préférence vers une installation de valorisation ou, à défaut, vers une installation de destruction par combustion.

Du fait de cette obligation de captage et de la mise en place d'un tarif d'achat de l'électricité issue du biogaz, la valorisation électrique du biogaz de centre de stockage s'est développée assez largement. La valorisation chaleur est plus difficile à développer du fait de l'absence de débouchés situés à proximité des centres de stockage. Ces valorisations ne permettent toutefois pas d'exploiter la totalité du biogaz au fil de sa production. En effet, les équipements énergétiques étant d'une puissance donnée, ils nécessitent une alimentation en biogaz suffisante et constante. Une partie du biogaz est alors inexploitée et brûlée en torchère.

2.2.3 Biogaz issu de méthanisation en digesteur

Le processus naturel de fermentation anaérobie a été exploité et mis en œuvre industriellement en donnant lieu à la technologie de méthanisation ou de digestion anaérobie. Le processus de fermentation se déroule alors dans une enceinte fermée (digesteur, fermenteur, ou méthaniseur) généralement en inox ou en béton et maintenue à température constante. Le temps de séjour du substrat avoisine une vingtaine de jours. En amont du digesteur, le substrat peut subir une préparation ; en aval du digesteur, il peut exister une phase complémentaire de traitement du digestat pour être rendu conforme aux exigences de son utilisation en retour au sol.

Les différents procédés de méthanisation en digesteur se distinguent selon plusieurs critères :

- teneur en matière sèche de la digestion : voie humide (matière sèche < 15 %) ou voie sèche (matière sèche comprise entre 15 % et 40 %). Les procédés en voie sèche ont surtout été développés pour traiter les déchets solides ;
- température de réaction en mésophile (env. 35°C) / thermophile (env. 55°C) : la température n'est pas une caractéristique propre au procédé, les différents constructeurs peuvent offrir des procédés thermophiles ou mésophiles ;
- circulation du substrat : infiniment mélangé, piston, ...

Pour des substrats de mêmes caractéristiques rhéologiques, on retrouvera des procédés de même type. Les principaux procédés par secteur d'application de la méthanisation sont présentés en Annexe 7.

On peut citer quatre secteurs d'application et de développement de la méthanisation en digestion :

■ Biogaz issu de la méthanisation de déchets ménagers :

Initialement peu développée en France, la méthanisation de déchets ménagers compte aujourd'hui 5 usines en optimisation ou en construction dont 2 unités mises en service en 2007¹⁵, et plus d'une dizaine de projets à différents états d'avancement. Ces projets présentés en Annexe 8 s'adressent soit à des biodéchets collectés sélectivement¹⁶ soit à des ordures ménagères¹⁷ triées en usine

¹³ Recirculation du lixiviat

¹⁴ Arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux installations de stockage de " déchets non dangereux " (JO du 2 octobre 1997)

¹⁵ Lille Métropole et du SEVADEC de la région du Calaisis.

¹⁶ Lille, Calais Forbach, Martinique et en partie Varennes Jarcy, Montpellier.

avant l'introduction de la matière organique dans le digesteur. Plusieurs destinations sont envisagées pour le méthacompost (compost issu de la méthanisation) : retour au sol ou stabilisation avant mise en décharge. La valorisation électrique du biogaz produit constitue majoritairement une solution de base du fait de son attractivité tarifaire. La valorisation chaleur (associée à la valorisation électrique) est recherchée mais se limite le plus souvent à l'autoconsommation et au chauffage des locaux. Deux projets envisagent la filière carburant véhicule : Lille Métropole et Forbach. Enfin, on constate actuellement un intérêt pour l'injection du biogaz épuré dans le réseau de gaz naturel.

■ **Biogaz issu de la méthanisation d'effluents agricoles :**

La filière de méthanisation agricole est en plein développement en France suite à l'augmentation en 2006 du tarif d'achat de l'électricité. On dénombre plus d'une centaine de projets en réflexion, majoritairement des projets individuels dits « à la ferme » et quelques projets collectifs. Dans un souci de rentabilité, la co-digestion est pratiquée avec les substrats suivants : des résidus de cultures (pailles, tourteaux, pulpes, fanes,...), des substrats provenant d'industries agroalimentaires (déchets de légumes ou de fruits, petit lait, huiles, graisses,...), de collectivités (tonte de gazons, ..), restaurateurs ou encore de cultures énergétiques¹⁸ (maïs ensilage, herbe, betterave, ...).

■ **Biogaz issu de la méthanisation de boues urbaines :**

Le parc de digesteurs des boues de station d'épuration (STEP) est un parc ancien constitué d'une soixantaine de digesteurs. La digestion est adaptée¹⁹ au traitement des boues primaires (issues du décanteur primaire), secondaires (issues du traitement biologique) ou mixtes (mélange des boues primaires et secondaires). La majorité des digesteurs fonctionne en mode mésophile (35 à 37°C). La digestion thermophile²⁰ autour de 55°C se développe de plus en plus pour améliorer l'hygiénisation des boues, réduire le temps de séjour et augmenter la productivité du biogaz (Agence de l'Eau Adour-Garonne et Solagro, 2001).

■ **Biogaz industriel :**

En 2004, il existe une centaine de sites de méthanisation installés pour la plupart dans des industries du secteur agro-alimentaire. Plus de 70 de ces sites ont une capacité de traitement supérieure à 15000 t/an. Cette technologie est utilisée pour répondre à des objectifs réglementaires (mise aux normes, diminution de la charge polluante), à des contraintes environnementales (réduction des odeurs ou du volume de boues épandues). Ce parc augmente régulièrement depuis quelques années particulièrement pour les laiteries, les abattoirs et les industries de transformation des corps gras (Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2006).

2.3 Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz

2.3.1 But de l'épuration

Le biogaz est un mélange composé principalement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂). Il contient également, à l'état de trace, des composés, tels que le sulfure d'hydrogène (H₂S), l'ammoniac (NH₃) et d'autres composés organiques volatils.

Pour pouvoir atteindre les spécifications du gaz naturel, le biogaz doit être composé de 95 à 98 % de méthane et ne doit pas contenir d'eau, d'ammoniac, de sulfure d'hydrogène ni de gaz

¹⁷ Ce type d'unité constitue la majorité du parc en projet.

¹⁸ L'Allemagne encourage fortement la méthanisation de cultures énergétiques. Il existe ainsi de la méthanisation où les cultures énergétiques dominent. En France, l'état de développement est différent, les incitations s'adressant en premier lieu aux effluents agricoles ou autres types de déchets.

¹⁹ Rappelons que la digestion n'est, par contre, pas adaptée au traitement des boues stabilisées en aérobiose par une aération prolongée (soit un âge des boues supérieur à 25 jours).

²⁰ Exemples : Aix en provence (1 digesteur thermophile + 1 digesteur mésophile) ; Montpellier (2 digesteurs thermophiles)

carbonique. Le CO₂, en grande concentration, diminue la capacité énergétique du biogaz. Le H₂S est toxique et corrosif. Le NH₃ lors de sa combustion produit des oxydes d'azote (NOx) dangereux. L'eau en présence de NH₃, CO₂ et H₂S est susceptible de provoquer une corrosion des conduits.

Les différents procédés de traitement du biogaz comportent généralement les étapes suivantes :

- 1- enrichissement du biogaz en CH₄ en le séparant du CO₂ afin d'augmenter sa valeur énergétique (indice de *Wobbe*²¹) et atteindre les spécifications requises (phase d'enrichissement) (AD-NETT, 2000; Persson, 2003) ;
- 2- épuration du biogaz afin d'éliminer tous les produits, à l'état de traces ou non, qui peuvent être néfastes pour le consommateur ou causer des dommages aux conduits de gaz ;
- 3- odorisation du biogaz. Le gaz dans le réseau de distribution doit avoir une odeur pour contrôler sa détection lors d'une fuite. Cette odorisation s'effectue avant l'injection en utilisant le tétrahydrothiophène (THT) (15 à 40 mg.m⁻³ selon les spécifications GDF).

2.3.2 Procédés d'enrichissement et d'épuration

L'enrichissement du biogaz afin d'atteindre les spécifications requises pour le gaz naturel (valeur calorifique, Indice de *Wobbe*) inclut des étapes importantes (Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem) et Gastec, 1992; Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem) et Gastec, 1993) et nécessite l'utilisation de technologies complexes. Le Tableau 1 donne un aperçu général des différentes techniques utilisées pour le traitement du biogaz. Ces techniques sont développées en Annexe 9. Les techniques d'épuration peuvent s'appliquer à différents stades selon le type de procédés de valorisation. Le procédé utilisé à Lille pour épurer et enrichir le biogaz est développé en Annexe 6.

Tableau 1 : Liste non exhaustive des différentes techniques d'épuration et d'enrichissement du biogaz

Composé à éliminer	Technique	Principe
Eau	Demister (antibuée)	Physique
	Séparateur cyclonique	Physique
	Condensation	Physique
	Séchage	Physique
	Adsorption sur de la silice	Physique
H ₂ S	Oxydation biologique a l'air	Biologique
	Ajout de FeCl ₃ au digesteur	Chimique
	Adsorption sur Fe ₂ O ₃	Physico-chimique
	Absorption (NaOH)	Physico-chimique
	Absorption (solution de fer)	Physico-chimique
	Séparation par membranes	Physique
	Filtres biologiques	Biologique
	Charbon actif	Physico-chimique
Filtres moléculaires	Physique	
CO ₂	Adsorption par oscillation de pression	Physico-chimique
	Techniques d'absorption physique	Physico-chimique
	Séparation par membranes	Physique
	Techniques d'absorption chimique	Chimique Physique
	Ajout de propane	Physique
	Cryogénisation	Physique

2.3.3 Procédés d'élimination des autres composés indésirables

Plusieurs composés indésirables autres que le CO₂, le sulfure d'hydrogène et l'eau peuvent être présents dans le biogaz. Leur présence ou absence dépend en majorité de la qualité du matériel organique utilisé durant la fermentation ainsi que du procédé de production du biogaz. Ces

²¹ Indice de Wobbe : quotient du pouvoir calorifique (PC) par la racine carrée de la densité du gaz par rapport à l'air.

composés doivent être éliminés afin d'obtenir un gaz de qualité. Ces substances ainsi que les techniques d'élimination sont résumées dans le Tableau 2.

■ Les particules

Les particules se retrouvent fréquemment dans le biogaz et doivent être éliminées en utilisant des filtres afin d'obtenir un biogaz injectable dans le réseau. Ces particules sont principalement un mélange de biomasses et des dépôts de minéraux riches en fer, calcium et silice. Plusieurs types de filtres ainsi que des séparateurs sont proposés. Un séparateur cyclonique est capable d'éliminer les particules jusqu'à 15 µm. Un filtre à gravier ou en céramique peut aussi être utilisé afin d'éliminer les particules supérieures à 150 µm ainsi que les gouttelettes d'eau.

■ Les composés hydrocarbonés halogénés

Ces composés (spécialement les chlorés et fluorés) sont majoritairement retrouvés lors de la production du gaz à partir des sites d'enfouissement et peuvent provoquer la corrosion des tuyaux (cf. Annexe 10). Ils sont éliminés en utilisant du charbon actif imprégné. La régénération du charbon est effectuée en chauffant à 200 °C. Normalement, les techniques pour éliminer le CO₂ traitent aussi les composés organiques halogénés (U.K.Environment Agency et Scottish Environment Protection Agency, 2004).

■ L'ammoniac

Dans une usine à grande échelle, l'ammoniac est souvent éliminé du gaz par un procédé de lavage avec un acide nitrique ou sulfurique dilué. Ce procédé requiert un équipement construit en inox ce qui peut être assez coûteux, rendant cette technique inappropriée pour une usine de petite échelle. L'ammoniac peut être éliminé aussi avec du charbon actif ou durant les procédés d'enrichissement tels que l'adsorption ou le lavage à l'eau.

■ L'oxygène

L'oxygène provient de la production du biogaz à partir des sites d'enfouissement et n'est pas retrouvé lors de la digestion anaérobie contrôlée de produits fermentescibles. Cependant, l'oxygène peut provenir de fuites dans le système de production ou de procédés utilisant l'air pour l'élimination du H₂S par exemple. Afin de pouvoir injecter le biogaz dans le réseau, les teneurs en oxygène doivent être contrôlées et minimisées (risque d'explosion). Certains procédés d'enrichissement (séparation par membrane ou PSA) peuvent réduire les teneurs en oxygène. Le traitement thermique catalytique peut aussi être utilisé mais il a l'inconvénient de consommer aussi une partie du méthane.

■ Les composés organo – siliconés et les siloxanes

Ces composés peuvent être occasionnellement présents dans le biogaz et causer des dommages (cf. Annexe 10). Il n'existe pas de méthode standard afin de les éliminer ou minimiser leur concentration (Niemann, 1997). De nombreux procédés existent, par exemple : le refroidissement du gaz jusqu'à 4 °C suivi d'une élimination additionnelle utilisant un filtre ou un séparateur ; l'absorption dans un milieu liquide (un mélange de produits hydrocarbonés) ayant une grande capacité à fixer les produits siliconés (Stoddart *et al.*, 1999) ; l'utilisation de charbons actifs (Prabucki *et al.*, 2001) même si le charbon ne peut pas être régénéré ; le refroidissement du gaz jusqu'à une température inférieure à -30°C suivi d'un post-chauffage jusqu'à 10°C.(Prabucki *et al.*, 2001) ; cette méthode a une efficacité de 90 % pour des teneurs en siloxanes de 200 à 1000 mg.m⁻³.

■ Autres composés

D'autres composés comme les métaux alcalins (qui, à haute température, se vaporisent et se transportent jusqu'aux appareils de cuisson ou de chauffage pouvant provoquer une altération des équipements) ; les composés aromatiques (benzène et toluène peuvent être à l'origine de la corrosion dans des tuyaux en plastique), le monoxyde de carbone (qui réagit à température ambiante avec le nickel des appareils en inox pour former des composés gazeux carbonés) doivent être étudiés.

■ Les microorganismes

Il existe actuellement peu d'informations concernant l'efficacité des procédés industriels sur l'élimination des microorganismes.

Tableau 2 : Procédés d'élimination de certains éléments traces

Substance visée procédés	Particules	Ammoniac	Oxygène	Composés hydrocarbonés halogénés	Siloxanes
Adsorption sur charbon actif		X		X	X
Lavage à l'eau (avec ou sans régénération)	X	X		X	
Adsorption par oscillation de pression		X	X	X	
Absorption chimique (polyglycol ether)		X		X	
Autres Adsorptions		X		X	
Cryogénisation				X	
Séparateur cyclonique	X				
Filtre à gravier ou en céramique	X				
Refroidissement					X

Les croix "X" ne précisent pas le niveau d'efficacité des procédés. Les détails sont fournis dans le texte.

■ Conclusion

Toutes ces opérations d'épuration, si elles doivent être couplées, ne se font pas dans n'importe quel ordre. L'hydrogène sulfuré étant un poison pour les catalyseurs, la désulfuration devra précéder le traitement thermique catalytique, qui lui-même précédera la décarbonatation et la déshydratation. La compression est également une opération critique du conditionnement du biogaz avant son utilisation, notamment pour l'injection dans le réseau et la transformation en carburant. La compression s'opère en une ou deux étapes qui s'intercalent elles-mêmes entre les étapes d'épuration. Le bon choix des matériaux constitutifs des compresseurs, ainsi que des canalisations, vannes,... est évidemment primordial au regard des risques de corrosion.

2.3.4 Analyses du biogaz

L'analyse et le suivi (ou monitoring) du biogaz sont des étapes fondamentales pour caractériser le biogaz d'un site et pour optimiser une stratégie de filtration.

Les analyses effectuées doivent permettre de mesurer un ensemble de composants majoritaires ou en traces du biogaz (cf. Annexe 9). L'indice de *Wobbe* est, dans la plupart des cas, suivi en

continu avant injection. De plus le méthane, le dioxyde de carbone, l'hydrogène, l'oxygène et le monoxyde de carbone peuvent être mesurés en continu selon les usines et les procédés utilisés. Des analyses d'autres composés sont aussi effectuées ponctuellement afin de contrôler la qualité du procédé ainsi qu'au démarrage de l'installation. Les mesures du volume du biogaz et de l'énergie doivent également être effectuées fréquemment ou en continu pour établir le bilan énergétique et de production de l'usine.

2.4 Procédés d'injection du biogaz dans le réseau

Les informations présentées dans cette partie ont été fournies par Gaz de France (GDF) lors d'une audition au sein du GT.

En France, le réseau de gaz naturel est constitué du réseau de grand transport, qui alimente des réseaux de transport régional puis des réseaux de distribution, qui eux-mêmes desservent les utilisateurs finaux (environ 10 millions de clients particuliers dont 6 millions de tables de cuisson, audition GDF de 2007).

Le réseau de grand transport est alimenté essentiellement en gaz naturel, provenant de Norvège, de Russie, d'Algérie, des Pays-Bas, du Royaume-Uni, d'Egypte... La pression dans ce réseau est, selon les lieux, de 67 ou 85 bars et est maintenue grâce à la présence de stations de surpressions réparties sur l'ensemble du réseau (27 stations représentant 100 compresseurs).

Les réseaux de transport régionaux sont quant à eux exploités à des pressions de 20 à 67 bars et les réseaux de distribution à 4 ou 16 bars. Avant fourniture aux particuliers, le gaz est détendu puis livré à une pression de 21 mbars au dessus de la pression atmosphérique. Des documents de prescriptions techniques ont été établis par GRTgaz (Gestionnaire du Réseau de Transport de gaz naturel) et GDF Réseau de distribution, précisant respectivement les modalités de raccordement et d'injection, au réseau de transport et au réseau de distribution. Ces prescriptions techniques précisent notamment les caractéristiques physico-chimiques des gaz livrés.

Après traitement et purification, le gaz à injecter doit être mis dans les conditions de pression définies par l'opérateur du réseau (étape de compression, détente ...). Enfin une odorisation est effectuée avant l'injection en utilisant le tétrahydrothiophène (THT) et des mercaptans à une concentration de 5 à 30 mg.m⁻³.

En France, le décret n°2004-555 du 15 juin 2004, relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz, reprend les prescriptions techniques de GDF (Journal Officiel de la République Française, 2004). Les différentes prescriptions sont détaillées ci-dessous :

Figure 2 : Extrait des prescriptions techniques de gaz de France pour le gaz autre que le gaz naturel (28/11/2006) (Annexe 11)

Caractéristique	Spécification
Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar)	Gaz de type H ⁽¹⁾ : 10,7 à 12,8 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B ⁽¹⁾ : 9,5 à 10,5 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar) ⁽²⁾	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C:13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12.01 ^(1bis) à 13,0 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 11,97 à 12,97)
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement ⁽³⁾
Point de rosée hydrocarbures ⁽⁴⁾	Inférieur à -2°C de 1 à 70 bar
Teneur en soufre total	Inférieure à 30 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre de H ₂ S + COS	Inférieure à 5 mgS/m ³ (n)
Teneur en CO ₂	Inférieure à 2,5 % (molaire)
Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/m ³ (n)
Teneur en O ₂	Inférieure à 100 ppmv
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire
Hg	Inférieur à 1 µg/m ³ (n)
Cl	Inférieur à 1 mg/m ³ (n)
F	Inférieur à 10 mg/m ³ (n)
H ₂	Inférieur à 6 %
CO	Inférieur à 2 %

Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique.

Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.

(1) Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique. Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.

(1bis) Gaz de type B : dans l'attente d'évolutions, le Distributeur peut accepter du gaz ayant un indice de Wobbe compris entre 11.89 et 12.01kWh/m³(n), dans des conditions similaires à celles évoquées au § 5.1.4.

(2) Ces valeurs sont celles discutées dans le cadre de l'association Easee-gas. Concernant la limite supérieure pour l'indice de Wobbe, des vérifications sont en cours pour déterminer à quelle date la valeur de 15.85 kWh/m³(n) (au lieu de 15.7) discutée au sein d'Easee-gas serait acceptable en France.

(3) La conversion du point de rosée eau en teneur en eau et inversement est effectuée selon la norme ISO 18 453 « Natural gas – Correlation between water content and water dew point. » (Corrélation de Gergwater).

(4) Il s'agit d'une spécification applicable au gaz naturel qui ne couvre que les hydrocarbures et pas les huiles.

2.5 Contexte international de l'injection des biogaz

2.5.1 Réglementations en vigueur et recommandations

Depuis le 26 juin 2003, la Directive européenne 2003/55/CE sur les règles communes pour le marché intérieur du gaz naturel autorise l'injection de gaz autres que naturel dans les réseaux européens (article 1^{er}, alinéa 2) lorsque ceci est techniquement possible. Le règlement européen 1775/2005 met en application cette directive.

En 2003, le projet BIOCMM (BIOCMM, 2005), mené par l'ICAEN (l'Agence régionale de l'énergie de la Catalogne), le SGC (Svenskt Gasteknisk Center from Sweden) et GBA (Association allemande du biogaz) a été financé par la Commission européenne pour l'élaboration d'une proposition de directive pour encadrer l'injection de biogaz dans le réseau ; le document a été remis à la Commission en 2005.

Actuellement, il n'existe pas de standards internationaux pour l'injection de biogaz dans les réseaux de Gaz Naturel. Le groupe MARCOGAZ (association technique de l'industrie européenne du Gaz Naturel) a établi des recommandations techniques (Marcogaz, 2006).

Un consortium d'industriels européens du gaz, sous l'égide du GERG (the European Gas Research Group) est à l'origine de 2 projets : les projets BINGO (Biogas In Natural Gas Operations) et BONGO (Biogas and Others in Natural Gas Operation). Ils ont pour but de définir des spécifications pour les biogaz candidats à l'injection dans les réseaux de transports. Le projet BINGO est une étude préliminaire à la proposition du projet BONGO au 7^{ème} Programme-Cadre de l'Union Européenne pour la Recherche et le Développement Technologique (7^{ème} PCRD : 2007-2013) (Van Burgel et al., 2008).

Au niveau national, certains pays européens se sont dotés de spécifications pour les caractéristiques des biogaz (KIWA N.V., 2007). Les différentes prescriptions sont détaillées en Annexe 12.

- En Suède, des standards ont été mis en place en 1999 pour le biogaz utilisé dans les véhicules. Ces spécifications ont été reprises dans les standards SS155438 pour l'injection dans le réseau ; l'addition de propane est autorisée pour atteindre les objectifs calorifiques.
- En Suisse, la directive SSIGE G13 autorise l'injection de 2 types de biogaz : un biogaz pour injection limitée et un biogaz pour injection illimitée, la qualité du premier étant moindre que le second (sous réserve d'un mélange suffisant avec le gaz naturel). L'injection de biogaz issu de décharge est interdite.
- L'Allemagne et l'Autriche se sont aussi dotées de directives pour l'injection de biogaz (respectivement OVQW G31 et DVGW G-262). La directive allemande est basée sur les standards du gaz naturel (Directive G-260), la directive autrichienne étant basée sur l'allemande. L'injection de biogaz issu de décharge y est aussi interdite
- Au Pays-Bas, le DTe (Dutch Regulator) a mis au point en novembre 2006 des standards de qualité pour le biogaz s'adressant au « contrôleur de réseau » (« network controller ») qui est responsable de la qualité du gaz qu'il distribue.

La comparaison des différentes spécifications permet de constater des similitudes pour la plupart des composés et caractéristiques. On peut cependant noter certaines particularités. Les spécifications françaises semblent être, pour certains composés, parmi les plus sévères (Fluor, Chlore, Soufre mercaptique, Oxygène et Dioxyde de carbone), elles sont également les seules à spécifier une valeur limite concernant le mercure. L'Autriche et les Pays Bas sont les seuls à spécifier une valeur limite pour les siloxanes.

2.5.2 Expériences d'injection en Europe

Les différentes expériences d'injections en Europe sont liées au degré de dépendance énergétique du pays concerné ainsi qu'aux priorités qu'il s'est fixées ; par exemple, au Royaume-Uni, le coût de l'électricité étant relativement élevé, le biogaz produit est valorisé essentiellement en électricité et en chaleur. Le paysage européen est assez disparate en termes d'utilisation du biogaz et les

pays injectant du biogaz dans leur réseau de gaz naturel sont encore assez peu nombreux. De plus, les préoccupations sanitaires peuvent être abordées de façon différente. Le tableau suivant, résume les principales caractéristiques des pays rapportant des expériences d'injections de biogaz.

Le risque microbiologique a été plus particulièrement considéré par la Suède, une étude ayant été menée par l'Institut Suédois de Médecine vétérinaire sur la demande du SGC (Swedish Gas Centre) (KIWA N.V., 2007; Vinneras *et al.*, 2006). S'il n'a pas été rapporté de différence entre les biogaz étudiés et le gaz naturel, le rapport recommande cependant une filtration du biogaz à 1µm et que les eaux usées des installations de biogaz soient traitées avec soin. Sur ces bases, le SGC a conclu que les risques pour la santé dus aux biogaz étaient faibles. L'Allemagne se serait aussi appuyée sur cette étude pour évaluer la sécurité sanitaire du biogaz ; de plus des études ont été menées sur le risque microbiologique à partir de l'approche par les procédés (charbon actif, séchage) et de la comparaison avec la densité microbienne environnante.

Tableau 3 : Etats des lieux des expériences d'injection en Europe

Pays	Commentaires
Suède	<ul style="list-style-type: none"> - Injection de biogaz épurés issus des méthanisations de fumiers, déchets organiques (pasteurisation des déchets au préalable), de boues de stations d'épuration, de biodéchets, déchets verts et déchets d'industrie agroalimentaire, - Utilisation historique du BioGNV (Bio-Gaz Naturel pour Véhicules) puis injection de biométhane depuis 2005 ; - 4 sites d'injection du biométhane (Laholm, Helsingborg, Göteborg, Stockholm) - Plusieurs projets d'injection en cours, car contexte tarifaire favorable. <p>Possibilité d'augmenter le pouvoir calorifique par addition de propane</p>
Suisse	<ul style="list-style-type: none"> - Injection de biogaz épurés issus des méthanisation de boues urbaines, de déchets agricoles et de tous les types de déchets (biodéchets, déchets d'industrie agroalimentaire...) ; - Biogaz de décharge non autorisé à l'injection; - Pas d'enrichissement possible - Des expériences d'injection dans le réseau depuis 1995 ; <p>Possibilité de 2 types d'injection : (1) injection illimitée pour un biogaz épuré à plus de 96% de méthane, (2) injection limitée pour un biogaz épuré à 50% au moins de méthane. Dans ce dernier cas, la quantité injectée est contrôlée pour maintenir la teneur en méthane injectée.</p>
Autriche	<ul style="list-style-type: none"> - Injection de biogaz depuis 2005 à Lisbod - Plusieurs projets en cours de réalisation. <p>Interdiction d'injecter du biogaz issu de décharge</p>
France	<ul style="list-style-type: none"> - Expérimentation en 1998 de l'injection du biogaz épuré issu de la décharge de Montech (82) dans le réseau de transport de gaz naturel de la société Gaz du Sud-Ouest. Interruption suite à l'avis du Comité Supérieur d'Hygiène Public de France (CSHPF) (cf. Annexe 13) - Projet d'injection en réseau en cours à Lille Sequedin
Allemagne	<ul style="list-style-type: none"> - Injection dans les années 80-90 de biogaz de décharge, puis interdiction à cause de présence de composés organo-halogénés (production de dioxines dans des conditions de combustion défavorables) ; depuis interdiction d'injecter du biogaz issu de décharge. - Réinjection de biométhane depuis 2005 ; le biogaz épuré est issu de méthanisations de biodéchets, de déchets verts et de déchets d'industrie agroalimentaire. <p>Environ 3 sites d'injection de biométhane, une quinzaine de projets en cours de réalisation.</p>
Pays Bas	<ul style="list-style-type: none"> - Injection de biogaz de décharge depuis 1987 (4 sites²²) et boues d'épuration depuis 2006. - Expérience dans les procédés d'épuration du biogaz issu de décharge ;

²² dont 1 site (Tilburg) injecte du biogaz épuré issu de décharge et de méthanisation de biodéchets de collectivité

3 Risques chimiques relatifs au biogaz

3.1 Etats des lieux des données bibliographiques disponibles

Les travaux se basent sur les données disponibles (publiés et non publiés) et se veulent généralisables à un ensemble de biogaz de compositions variables. Compte tenu du délai imparti, il n'a pas été envisagé de faire réaliser en première intention des analyses de biogaz qui auraient permis d'obtenir des données plus représentatives de certaines situations.

3.1.1 Méthode suivie pour l'analyse bibliographique

La recherche bibliographique a été réalisée de façon à recenser des données de composition chimique mais également à analyser des études menées sur des thématiques proches afin d'alimenter la discussion des résultats.

Un fonds documentaire regroupant les documents de première intention a été constitué sur la base d'une première analyse bibliographique réalisée par l'ADEME (Belin, 2006). Il a été remis aux membres du groupe de travail lors de la première réunion du GT.

En ce qui concerne la composition chimique du biogaz, qu'il s'agisse des éléments majeurs ou des composés présents à l'état de traces, la méthodologie de traitement des données a été la suivante :

- les articles originaux ayant servi à l'étude INERIS réalisée en 2002 par Jean Poulleau (INERIS, 2002) ont été consultés ; le réexamen de ces études a permis d'établir leur pertinence en fonction de la date de publication, de la description du contexte incluant le pays de l'étude, et de la précision de la description des méthodes de prélèvement et d'analyse ;
- la recherche bibliographique a été complétée en interrogeant les bases de données Science Direct et ISI Web of Knowledge, avec les mots-clés suivants : « anaerobic digestion, waste, MSW, landfill, biogas, trace, VOC (volatile organic compounds)... » et leurs équivalents en français dans les revues spécialisées (la revue « Déchets » par exemple) ; les recherches ont été menées régulièrement entre mars 2006 et août 2007 ;
- des sites internet spécialisés sur la méthanisation et la valorisation du biogaz tels que le site de l'IEA Bioenergy (www.ieabioenergy.com) ou le site du projet Biocomm (www.biocomm.org) ont été consultés ;
- certains articles qui avaient été utilisés dans le cadre d'une étude réalisée par l'INERIS en 2006 pour le MEDD (Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable)²³ sur les risques sanitaires des produits chlorés dans le biogaz de Centre d'Enfouissement Technique (INERIS, 2006) ont également été étudiés ;
- les données ont été complétées par une étude publiée en mars 2005 par l'InVS, « Stockage des déchets et santé publique » (InVS, 2004). Les références citées dans cette étude ont également été examinées au cas par cas, certaines d'entre elles ont été retenues tandis que d'autres ont été écartées des données de compositions chimiques mais ont été retenues pour la discussion ; par exemple un rapport de l'Agence de l'environnement anglaise (Parker et al., 2002), dont les résultats ont pu être comparés aux résultats de notre étude ;
- des données de mesures de composés présents à l'état de traces dans du biogaz de méthanisation obtenu à partir d'ordures ménagères triées ont été prises en compte (Culhs, 2001; Usine IDEX Environnement, 2004).

²³ Depuis le décret du 18 mars 2008 relatif à la composition du gouvernement, devenu le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire.

La démarche adoptée par le groupe de travail pour les résidus de combustion comporte 2 étapes :

- Dans un premier temps, un travail de compilation similaire au précédent a été réalisé et a permis de recenser plusieurs études (Berry *et al.*, 2004; Kimbrough *et al.*, 1999) ainsi que des données relatives aux résidus de combustion de torchères. Ces dernières n'ont finalement pas été retenues car les conditions de combustion en torchères ont été jugées trop différentes de celles des tables de cuisson.
- Au regard du manque d'informations disponibles, les experts ont proposé de déterminer une composition théorique en résidus de combustion à partir des données bibliographiques du biogaz et d'hypothèses émises par le GT.

Afin d'obtenir des données de composition du gaz naturel, le GT a fait appel à GDF qui a fourni aux experts des données sur le gaz naturel ainsi que sur les résidus de combustion en chaudière provenant du gaz distribué en France. GDF a également fait parvenir au GT des données de l'US EPA sur différents gaz naturel et résidus de combustion du gaz naturel.

3.1.2 Evaluation des données bibliographiques

Pour cette étude, la bibliographie constitue la principale source de données relatives à la composition chimique des biogaz. L'évaluation des risques sanitaires liés aux aspects chimiques des biogaz s'appuie en effet essentiellement sur ces données. Ainsi, il a été nécessaire de porter sur chacune d'entre elles un regard critique, tant du point de vue de leur fiabilité que de leur pertinence par rapport à l'objectif de la saisine. Une méthode de notation des données bibliographiques pour la composition des biogaz, réalisée spécifiquement dans le cadre de cette étude, a donc été appliquée. Pour chaque étude, une note a été attribuée en fonction de la fiabilité des données et de leur pertinence par rapport au contexte de l'étude. Cette évaluation a permis de retenir 21 études sur les 37 identifiées. Les résumés des études retenues sont disponibles en Annexe 14 et le détail des méthodes analytiques utilisées dans la littérature est disponible en Annexe 15.

3.2 Composition chimique des biogaz

L'objectif de cette partie n'est pas de décrire précisément la composition du biogaz qui peut varier considérablement selon les types de biogaz considérés mais de recenser les composés susceptibles d'être retrouvés dans du biogaz avec un niveau de concentration associé.

3.2.1 Caractérisation des différents biogaz

■ Classification des biogaz

Au vu des différentes données de composition, il a été nécessaire de classer les différents types de biogaz en fonction de leur origine, de leur niveau d'épuration et/ou de leur mode de production. Les données se répartissent en 7 types de biogaz différents.

- ▶ biogaz brut issu d'une installation de stockage de déchets non dangereux :
 - 17 études ont fourni des données de composition sur du biogaz issu d'installations de stockage des déchets (ISDND) (ADEME, 2004a; ADEME, 2004b; ADEME, 2006; Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2006; Agence de l'Eau Adour-Garonne et Solagro, 2001; Allen *et al.*, 1997; Eklund *et al.*, 1998; Europoll, 1997; Feldmann et Hirner, 1995; Hours *et al.*, 2000; INERIS, 1996; INERIS, 2002; Junyapoon *et al.*, 2000; Schweigkofler et Niessner, 1999; Smet *et al.*, 1999; Statheropoulos *et al.*, 2005; Stoddart *et al.*, 1999). Ce biogaz est produit principalement à partir de déchets ménagers et de déchets non dangereux des entreprises.
- ▶ biogaz épuré :

- 2 études ont fourni des données de composition sur du biogaz épuré. Les biogaz proviennent de deux origines différentes : biogaz d'ordures ménagères en stockage (Solagro, 2000) et biogaz de biodéchets en digesteur (Smet *et al.*, 1999).
- ▶ biogaz bruts issus de méthanisation en digesteur :
 - 3 études ont fourni des données de composition sur du biogaz issu de boues de station d'épuration, dont 2 concernent des stations d'épuration en Allemagne (Feldmann et Hirner, 1995; INERIS, 2002; Schweigkofler et Niessner, 1999) ;
 - 1 étude a fourni des données de composition sur du biogaz issu d'usine de méthanisation de biodéchets triés à la source. Les biodéchets correspondent à la fraction organique des déchets ménagers auxquels s'ajoutent les déchets verts (INERIS, 2002) ;
 - 3 études ont fourni des données de composition sur du biogaz issu d'usines de méthanisation des ordures ménagères et déchets banals (Culhs, 2001; IEA, 2007; Usine IDEX Environnement, 2004);
 - 1 étude sur des déchets d'élevage porcin a permis de décrire une composition de biogaz (INERIS, 2002) ;
 - Enfin 1 étude sur les déchets de papeterie a permis de décrire une composition de biogaz industriel (INERIS, 2002).

Pour des sources très variables comme les déchets industriels et les boues de station d'épuration les données sont jugées peu représentatives.

Une fois ces 7 types de biogaz définis, il a été possible de réaliser un tableau de composition pour chacun d'entre eux en reprenant l'ensemble des données disponibles.

■ Tableaux de composition

L'objectif de cette recherche sur la composition chimique du biogaz est de lister de façon la plus exhaustive possible les composants du biogaz et d'identifier les teneurs qui pourront être retenues dans l'hypothèse de l'utilisation de biogaz au niveau d'une table de cuisson.

Après avoir réalisé ce travail de recueil des données, le groupe de travail a retenu les valeurs maximales recueillies pour la suite de l'évaluation des risques.

Lorsqu'aucune valeur n'est rapportée pour une substance recherchée, la limite de détection (LD) de la méthode utilisée dans la publication a alors été retenue (U.S.Environmental Protection Agency, 1992).

Les tableaux présentant les données maximales observées pour la composition des différents biogaz sont disponibles en Annexe 16.

3.2.2 Résultats de la composition chimique du biogaz

L'ensemble des informations disponibles a permis d'isoler 256 composés susceptibles d'être présents dans les différents types de biogaz. La grande variabilité dans la composition chimique des biogaz a été confirmée. Cette variabilité est la conséquence de différents paramètres :

- l'origine des matières premières (boues urbaines, boues de papeterie, effluents agricoles, biodéchets des ménages...) ;
- les procédés utilisés (production, épuration) ;

- la nature des déchets (saison de collecte, ancienneté...) : la composition des déchets peut être modifiée par le changement des modes de vie ainsi que par l'évolution des réglementations concernant certains composés.

L'analyse des compositions a été réalisée majoritairement à partir de données issues de biogaz brut. Ainsi, on peut distinguer 2 types de composés en fonction des concentrations rencontrées dans les biogaz : les composés majeurs et les composés mineurs. Les différences de composition entre les biogaz et le gaz naturel étant plutôt liées à ces derniers.

■ Les composés majeurs

Les constituants principaux du gaz tels que le méthane et le dioxyde de carbone représentent à eux deux plus de 50 % (pour un gaz de décharge) et jusqu'à 90 % (pour un gaz de digesteur) de la composition du biogaz brut. Les autres composés majoritaires sont l'eau, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène sulfuré.

■ Les composés mineurs

Le biogaz contient un certain nombre de composés mineurs appartenant à diverses familles. L'ensemble de ces composés représente moins de 5 % en volume du biogaz.

Les différentes familles identifiées sont les suivantes :

- Alcools,
- Aldéhydes,
- Cétones,
- Alcènes,
- Esters,
- Composés soufrés,
- Ethers et furanes,
- Composés halogénés,
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP),
- Hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM),
- Métaux,
- Hydrocarbures aliphatiques,
- Hydrocarbures cycliques.

■ Spécificité de la composition en fonction de l'origine du biogaz

Il est difficile d'établir un profil « type », spécifique d'un type de biogaz à partir des résultats de la composition chimique. Néanmoins, en étudiant les principaux déchets dont est issu un biogaz, il est possible d'isoler quelques composés qui lui seraient plus spécifiques que pour un autre biogaz issu de déchets différents. Les terpènes, par exemple, sont émis plus spécifiquement par les déchets verts, il est donc probable que ces composés se retrouvent en proportion plus importante dans des biogaz issus de biodéchets triés (comprenant une fraction de déchets verts) que dans du biogaz issu de STEP. A l'inverse, un biogaz issu de STEP est plus riche en siloxanes (utilisés dans les produits cosmétiques) qu'un biogaz issu de biodéchets triés.

Pour d'autres composés comme les chlorofluorocarbures, une diminution de leur quantité est prévisible consécutivement au règlement (CE) n°2037 /2000 du Parlement européen et du Conseil, du 29 juin 2000, relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone²⁴.

Le contenu et donc la composition des biogaz peuvent également varier en fonction de l'évolution des habitudes de tri. Par exemple, les déchets ménagers sont amenés à contenir de moins en moins de verre, de papier et de plastique avec le développement du tri.

3.3 Composition chimique des résidus de combustion des biogaz

Ce chapitre présente les polluants issus du processus de combustion du biogaz au niveau d'une table de cuisson à gaz.

3.3.1 Généralités sur la combustion

Les principaux produits de combustion du biogaz ne diffèrent pas fondamentalement des produits issus de la combustion du gaz naturel de réseau actuellement distribué. En effet, le biogaz épuré a, en ce qui concerne les éléments principaux, une composition sensiblement identique à celle d'un gaz naturel et le même pouvoir calorifique. Dans ces conditions, les mécanismes de production de polluants seront dans l'ensemble très proches. L'identification des produits de combustion est présentée par famille de composés.

La spécificité des produits de combustion dépend à l'évidence de la composition des éléments traces du biogaz distribué en réseau après épuration ; de plus, les paramètres physico-chimiques de réglage (température, mélange avec l'air...) de la combustion ont une importance considérable sur la concentration des polluants émis.

La combustion de 1 m³ de gaz naturel nécessite 10 m³ d'air comburant et produit 1 m³ de CO₂, 2 m³ de vapeur d'eau et 8 m³ d'azote. Toutefois, afin d'améliorer la qualité de la combustion, un excès d'air est nécessaire. Pour une table de cuisson à gaz, l'excès d'air est d'environ 60 %. Selon GDF, la température théorique de combustion au niveau d'un brûleur d'une table de cuisson à gaz varie de 1450°C à 1950°C, avec une vitesse débitante de 1,5 à 2 m.s⁻¹. A ces températures, dans les réactions chimiques de type radicalaire, les polluants organiques présents dans le biogaz sont pyrolysés ; de ce fait les émissions de COV seront d'autant plus faibles que la température sera élevée. Les réactions chimiques sont très complexes, les résidus de combustion dépendent également du nombre d'atomes de carbone et de la nature du squelette des molécules présentes dans le gaz distribué. Tout au plus, les polluants seront préférentiellement formés à l'état de trace à la périphérie de la flamme où la température est plus faible. Les chaînes carbonées seront d'autant plus courtes que la température sera élevée. A titre d'exemple, les aldéhydes de plus de 2 atomes de carbone et d'autres composés oxygénés se formeront à des températures inférieures à 500°C, le formaldéhyde à des températures de 500°C à 600°C ; au-delà, on trouvera les monoxyde et dioxyde de carbone, de l'hydrogène et des molécules insaturées (Griffiths et Barnard, 1995).

3.3.2 Présentation de la démarche

La démarche pour évaluer la composition chimique des résidus de combustion des biogaz adoptée par le groupe de travail a consisté dans un premier temps à rechercher les données bibliographiques concernant les résidus de combustion du biogaz.

Au regard du manque d'informations disponibles, les experts ont proposé de compléter les données à partir d'hypothèses « plausibles » prenant en compte la probabilité plus ou moins avérée de formation de polluants dans le processus de combustion. La pertinence de ces

²⁴ Champ d'application : Le règlement s'applique : à la production, l'importation, l'exportation, la mise sur le marché, l'utilisation, la récupération, le recyclage, la régénération et la destruction des chlorofluorocarbures (CFC), des autres CFC entièrement halogénés, des halons, du tétrachlorure de carbone, du trichloro-1,1,1-éthane, du bromure de méthyle (MBr), des hydrobromofluorocarbures, des hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et du bromochlorométhane, ci-après nommés "substances réglementées" et, en certains cas, aux produits ou équipements qui contiennent ces substances.

hypothèses, ainsi que la teneur de ces polluants seront évaluées pour les molécules présentant un risque sanitaire selon la démarche d'évaluation des risques adoptée. Pour cela, le groupe de travail a choisi de déterminer les niveaux théoriques des facteurs d'émissions, selon deux méthodes complémentaires :

- ▶ 1^{ère} méthode : Evaluer la concentration des composés émis dans les résidus de combustion à partir des polluants présents dans un biogaz épuré. L'étude des données de Montech (Solagro, 2000) a permis de dresser une liste de polluants présents à l'état de traces dans du biogaz épuré non dilué. A partir de ces concentrations il a été appliqué un facteur d'abattement calculé d'après l'étude INERIS de Jean POULLEAU (INERIS, 2002). Pour les molécules ainsi listées, le facteur d'abattement correspondant au ratio *teneur en polluant dans le biogaz épuré distribué / teneur en polluant dans les gaz de combustion ramené au m³ de gaz distribué* est de l'ordre de 8. A noter que dans la littérature, les émissions polluantes des rejets canalisés de gaz de combustion sont ramenées à un taux normalisé d'oxygène. La conversion de ces données en facteur d'émission par unité de gaz consommé nécessite de connaître le taux de dilution et le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) du combustible. Ce dernier n'est pas connu pour un biogaz non épuré.
- ▶ 2^{ème} méthode : Evaluer les facteurs d'émissions à partir des données d'un gaz naturel pouvant être proche d'un biogaz distribué. Cette méthode reprend les facteurs d'émissions d'une étude de l'US EPA de 1998 (U.S.Environmental Protection Agency, 1998) et les données de GDF d'un ensemble de polluants issus de la combustion d'un gaz naturel dont la composition n'est pas précisée. Elle n'est pas spécifique d'un biogaz (et ne permet pas d'évaluer un différentiel entre le gaz naturel et le biogaz) mais présente l'avantage de fournir les seules données d'émissions de polluants traces présents dans les gaz de combustion. Néanmoins, compte tenu des niveaux des éléments trace mesurés, l'hypothèse qu'un biogaz épuré pourrait avoir une composition voisine paraît probable et peut être avancée.

Le tableau en Annexe 17 présente les résultats de la recherche bibliographique ainsi que les facteurs d'émissions (théoriques) dans les gaz de combustion calculés par les experts selon la méthode appliquée avec les hypothèses exposées ci-dessus.

3.3.3 Résultats de la composition chimique des résidus de combustion

■ Composés majeurs

Les principaux polluants émis sont les oxydes d'azote (NOx), le monoxyde de carbone (CO) et les imbrûlés (COV totaux, particules...). Ces polluants se forment lors de la combustion de tout hydrocarbure. Les niveaux mesurés dépendent essentiellement de la conduite de la combustion, de la configuration de la chambre de combustion et du brûleur. Le biogaz et le gaz naturel ayant le même pouvoir calorifique et étant très proches au point de vue composition, les émissions en polluants majeurs ne peuvent *a priori* être significativement différentes.

CO : Lorsque la combustion est réductrice suite à un défaut d'air comburant, notamment par encrassement des brûleurs d'une table de cuisson, il y a alors formation de CO. Les teneurs dans les gaz de combustion peuvent varier de 0,01 % à 0,5 % selon la qualité de la combustion. La bibliographie donne comme teneurs en CO dans les résidus de combustion des valeurs comprises entre 0,4 et 230 mg.m⁻³.

Le raisonnement relatif à la qualité de la combustion peut s'appliquer à la formation de COV (totaux) et de particules qui constituent également des imbrûlés formés par défaut d'air comburant.

Oxydes d'azote : comme dans toute combustion, l'azote de l'air va se combiner à haute température à l'oxygène pour former des oxydes d'azote. L'oxyde d'azote provient essentiellement de l'azote de l'air. L'azote contenu dans le biogaz a peu d'influence en raison de sa teneur à l'état

de trace, l'élément déterminant étant la température de combustion. Or, comme il a été précisé ci-dessus, la température de combustion d'un biogaz est sensiblement identique à la température de combustion d'un gaz naturel.

En conclusion, pour les polluants majeurs, le facteur déterminant est la qualité de la combustion avec comme conséquence une modification des réactions chimiques d'oxydation, et non la nature du gaz distribué (à même Pouvoir Calorifique Inférieur).

■ Composés mineurs

Des résidus de combustion vont se retrouver à l'état de trace comme imbrûlés (HAP, alcanes, HAM) et d'autres molécules oxygénées formées dans les processus de combustion (formaldéhyde). Ce paragraphe présente des éléments de discussion sur les résidus de combustion susceptibles de présenter un risque sanitaire.

HAP : Les HAP présents dans le biogaz vont être transformés par le processus de combustion et vont se reformer comme dans toute combustion d'hydrocarbures. Les émissions de naphthalène sont les plus importantes, les teneurs diminuant lorsque la masse molaire des HAP augmente. Les teneurs de benzo[a]pyrène, considéré comme l'indicateur privilégié de présence des HAP, sont inférieures au seuil de détection. Un calcul d'un facteur d'émission supposé non spécifique d'un biogaz ou d'un gaz naturel peut être déterminé à partir des données de l'US EPA (2^{ème} méthode).

Aldéhydes : La principale origine du formaldéhyde est l'oxydation du méthane, (Griffiths et Barnard, 1995). Il y a donc lieu de penser que les facteurs d'émission du formaldéhyde à partir de gaz naturel et de biogaz épuré contenant majoritairement du méthane sont proches. La seule donnée disponible est tirée de la publication de l'US EPA (U.S.Environmental Protection Agency, 1998) (2^{ème} méthode).

Alcanes : Les émissions d'alcanes sont relativement importantes. Les données de l'US EPA (calculées selon la 2^{ème} méthode) permettent de connaître les teneurs en éthane, en propane, en butane, en pentane et en hexane d'un gaz naturel. Il y a tout lieu de penser que les mécanismes de formation à partir d'un biogaz sont sensiblement identiques.

HAM : Les composés les plus importants sont le benzène et le toluène. Les hypothèses avancées pour les alcanes peuvent être reprises d'autant plus que la teneur en benzène d'un biogaz épuré est souvent inférieure à la LD. Seules les teneurs en toluène sont régulièrement supérieures aux LD d'après les données publiées. Le calcul d'un facteur d'émission peut être déterminé à partir des données de l'US EPA (2^{ème} méthode).

Métaux : Les métaux sont préférentiellement présents dans l'aérosol particulaire du biogaz sauf pour les quelques formes plus volatiles (méthylmercure par exemple). Il y a lieu de considérer que les métaux présents à l'état de trace vont tous être oxydés à différents degrés dans les gaz de combustion. Il est donc préférable de travailler sur l'élément.

- Mercure : L'étude critique des données de Montech (Solagro, 2000), montre que pour ce polluant la représentativité du taux élevé mesuré peut être remise en cause (erreur de mesure ? relargage du Hg piégé sur filtre ?). Le taux élevé de mercure avait été l'une des raisons du refus d'injecter le biogaz de Montech dans le réseau GDF. Un facteur d'émission a pu être calculé sur la base des spécifications de GDF (cf.3.4).
- Chrome : Le chrome métallique brûle vers 2000°C en donnant l'oxyde Cr₂O₃. Il peut se combiner aux halogènes, au soufre, à l'azote, en donnant toujours des composés de degré d'oxydation +3. Lorsqu'il est sous forme très divisée, ce qui est sans doute le cas dans les particules entraînées par le biogaz, il est alors beaucoup plus réactif. La question se pose alors

de l'apparition de chrome sous sa forme hexavalente. Néanmoins il semble plus vraisemblable que, lors de la combustion, la plus grande partie du chrome se retrouve à l'état de Cr_2O_3 moins toxique²⁵. A noter qu'un article sur la présence du chrome dans les sédiments montre que le chrome VI est thermodynamiquement instable dans les sédiments anoxiques ce qui est le cas de la fermentation anaérobie de production de biogaz. (Berry *et al.*, 2004). D'autres auteurs concluent que la transformation Cr VI en Cr III est généralement favorisée dans la plupart des situations environnementales (Kimbrough *et al.*, 1999).

- Arsenic : L'arsenic présent dans les déchets provient de différentes sources liées à son utilisation : pesticides, herbicides, fongicides, raticides, colorants, pigments de peinture, tannerie, mégisserie, traitement du bois, batteries électriques, électronique, etc. Cet élément devrait être présent sous les états d'oxydation 0, 3, 5²⁶.

SO₂ : En supposant qu'au niveau d'un brûleur tout le soufre est oxydé en SO₂, hypothèse réaliste, il a été calculé deux facteurs d'émission selon la 1^{ère} méthode à partir des données de Montech et selon les spécifications de GDF (cf.3.4).

Acide chlorhydrique et acide fluorhydrique : Il a été calculé pour ces composés des facteurs d'émission maximaux à partir des spécifications de GDF (cf.3.4) sur le chlore total et le fluor total. Pour l'HCl, le facteur d'émission a aussi été calculé à partir des données de Montech (Solagro, 2000).

Composés organiques chlorés : Les analyses d'un biogaz épuré présentées dans l'étude Montech (Solagro, 2000) montrent la présence de divers composés organiques chlorés (chloroalcanes, chlorobenzènes, chloroalcènes). Afin de déterminer pour ces molécules un facteur d'émission, la première méthode a été appliquée, les résultats sont présentés dans l'Annexe 17.

Dioxines : Absentes dans les émissions naturelles de biogaz, elles pourraient éventuellement se former lors de la combustion, dans la partie de la flamme où la température est inférieure à 300°C. Pour cela, il faut qu'il se produise une réaction de combustion de dérivés halogénés en présence d'hydrocarbures. Cette hypothèse est évidemment peu probable ; il y a lieu de noter que les températures atteintes au niveau des brûleurs ne sont pas critiques pour la synthèse de ces molécules. En effet, à des températures supérieures à 1000°C, les dioxines formées seraient éliminées et n'ont donc pas été retenues dans les données de composition.

Phosgène: Bien que jamais recherché dans la littérature, le problème de sa présence éventuelle dans le biogaz a été soulevé lors des études du gisement de Montech (Annexe 13). Il y a lieu de rappeler que le phosgène se décompose dès 300°C et que les températures au niveau d'un brûleur ne sont pas favorables à la formation de cette molécule. L'hypothèse avancée ci-dessus n'est pas réaliste et, comme pour les dioxines, le phosgène n'a donc également pas été retenu dans l'analyse des résidus de combustion.

²⁵ Les composés du Cr (III), essentiellement l'oxyde Cr_2O_3 , se forment lors de l'oxydation de composés organiques (tel le toluène) par les bichromates, ou par simple calcination de ces derniers, conduisant en même temps à la formation de chromates (CrO_4^{2-}) de bichromates et l'oxyde CrO_3 . L'oxyde CrO_3 , se dissocie facilement en oxyde Cr_2O_3 dès 200°C, la réaction étant complète vers 420°C

²⁶ L'arsenic s'oxyde à l'air humide en As_2O_3 (anhydride arsénieux ou trioxyde de diarsenic), qui s'oxyde avec l'oxygène en As_2O_5 (anhydride arsénique ou pentoxyde de diarsenic). Il peut également se trouver sous forme d'arsénites, AsO_2M , d'arséniates, par exemple l'arséniat de calcium $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ et d'halogénures : par exemple le chlorure AsCl_3 (qui en présence d'eau se transforme en As_2O_3 et HCl). L'hydruure AsH_3 (arsine ou hydrogène arsénié), volatil, extrêmement toxique, peut se former dans des conditions anaérobies à partir de As_2O_3 . Il se décompose vers 230°C en donnant de l'arsenic élémentaire et de l'hydrogène et de ce fait ne devrait pas être présent dans les résidus de combustion. En résumé, dans le biogaz l'arsenic peut se retrouver essentiellement sous forme de particules contenant de l'arsenic élémentaire, As_2O_3 et As_2O_5 .

Siloxanes : Par combustion, les siloxanes donnent 2 types de dérivés : des silices (SiO_2) et des silicates (Si_xO_4), les particules de silice ayant un effet abrasif (cf. Annexe 10).

En conclusion, sont retrouvés dans les résidus de combustion d'un biogaz les composés normalement retrouvés dans la combustion d'un gaz naturel, la seule différence provenant de la combustion des éléments traces spécifiques des biogaz.

Les données collectées sont rares, ce qui justifie le choix des hypothèses formulées par le GT. En outre, même si les hypothèses avancées relatives aux processus chimiques de la combustion sont scientifiquement fondées, les chiffres avancés doivent être manipulés avec précaution car ils sont affectés d'une importante incertitude.

3.4 Etude des spécifications d'injection dans le réseau

En plus de l'évaluation des risques chimiques relative au biogaz et aux résidus de combustion du biogaz, les experts se sont intéressés aux valeurs seuils fixées par les spécifications techniques de l'opérateur historique (GDF) (Annexe 11). Pour cela, les experts ont appliqué une démarche similaire à celle utilisée pour le biogaz dans un premier temps puis aux résidus de combustion dans un second temps.

Les hypothèses formulées pour l'évaluation des risques liés aux composés du biogaz ont été appliquées aux spécifications de GDF.

En ce qui concerne les résidus de combustion l'hypothèse associée aux seuils de chlore, de fluor et de soufre est la transformation totale de l'élément dans une forme chimique déterminée (respectivement HCl , HF et SO_2). La spécification de GDF sur la teneur en mercure ($> 1 \mu\text{g.m}^{-3}$) a permis de calculer un facteur d'émission. Le tableau en Annexe 17 reprend ces résultats associés aux résultats des facteurs d'émissions (théoriques) dans les gaz de combustion calculés dans la partie 3.3.

3.5 Evaluation des risques sanitaires

3.5.1 Choix des données de compositions

Pour pouvoir identifier les dangers, il a été nécessaire de caractériser la composition chimique des biogaz à partir des données bibliographiques. Cette étape a permis d'établir des compositions chimiques par type de biogaz à partir de données de concentrations maximum ainsi qu'une composition chimique théorique des résidus de combustion d'un biogaz épuré (cf.3.2 et 3.3).

- Composition des biogaz avant combustion : Il est important de souligner que l'utilisateur ne sera pas exposé à du biogaz brut, mais à du biogaz épuré. Cependant, les données concernant le biogaz épuré étant limitées, le GT a décidé d'utiliser également des données provenant de biogaz brut pour faire l'évaluation du risque sanitaire.

La composition du biogaz brut a été évaluée essentiellement à partir des données issues de biogaz provenant d'installation de stockage de déchets non dangereux ou ISDND (données les plus nombreuses et les plus complètes). Cette solution est maximaliste pour les raisons suivantes:

- absence de tri des déchets dans les ISDND pouvant apporter des composés minoritaires non présents dans les biogaz produits après une sélection des matériaux de base. A l'opposé, certains composés peuvent être spécifiques d'un type de déchets précis non présents dans ces ISDND (exemple des hydrures de phosphore présents dans les lisiers, terpènes dans les déchets agricoles...);
- les données issues de biogaz brut ont été utilisées comme telles sans appliquer de facteurs d'abattement pour se rapprocher d'un biogaz épuré (données non disponibles);

- les données retenues correspondent aux valeurs maximales observées dans la littérature.

Un petit nombre de données sur des biogaz issus de méthanisation en digesteur de déchets particuliers (exemple des boues de station d'épuration, déchets ménagers, effluents agricoles, biogaz issu de boue de papeterie...) ou sur du biogaz épuré est étudié séparément pour pouvoir éventuellement mettre en évidence des différences avec le biogaz brut issu d'ISDND.

- Composition des résidus de combustion : En raison du manque de données expérimentales sur la composition chimique des résidus de combustion issus de biogaz lors d'une utilisation domestique²⁷ (table de cuisson), une composition théorique est établie (cf. 3.3 détaillant la composition des résidus de combustion selon 2 approches).

Il ressort de cette analyse qu'un grand nombre de composés (environ 250) ont été identifiés dans les différents biogaz analysés. Leurs teneurs sont faibles car elles représentent moins de 5 % du biogaz. De même, plus de 50 composés minoritaires ont été identifiés dans les résidus de combustion.

3.5.2 Identification des données toxicologiques

La recherche des données toxicologiques et des valeurs toxicologiques de référence (VTR) a été effectuée sur les bases de données habituellement utilisées (Annexe 18) ; seules les VTR issues d'organismes internationalement reconnus ont été retenues en première approche (US EPA, OEHHA, Santé Canada, OMS, RIVM et ATSDR). L'actualisation de la base de données interne à l'Afsset regroupant les différentes VTR de ces composés a été arrêtée en décembre 2007 pour cette saisine.

Ainsi, quand un composé dispose d'au moins une VTR, le GT a considéré ces données comme adaptées à l'analyse quantitative. En revanche, quand le composé n'a pas de VTR, le GT a recherché, pour une analyse qualitative, des données toxicologiques dans les bases citées dans l'annexe 18 ou a fait une recherche bibliographique sur le composé s'il l'estimait nécessaire ; de plus, les bases de valeurs d'exposition professionnelles ont aussi été consultées pour compléter ces données (recueil des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles).

Parmi les composés identifiés, 40 % ont au moins une VTR chronique, les 60% des substances restantes ayant pour la plupart d'autres données toxicologiques. Environ 15 % de ces composés ont au moins une VTR court terme (en Annexe 16).

En raison du grand nombre de substances à étudier ainsi que de la disponibilité partielle des VTR, plusieurs stratégies ont été envisagées :

- En ce qui concerne le choix des VTR pour l'analyse quantitative :
 - Les VTR issues d'organismes reconnus internationalement sont retenues en première approche sans discussion préalable ;
 - Seules les VTR données pour des expositions par voie pulmonaire sont retenues ; aucun calcul d'équivalence entre les différentes voies n'est fait par le groupe d'experts pour compléter les données. Par contre, lorsque ces extrapolations ont été faites par les organismes construisant les VTR, ces données n'ont pas été écartées ;
 - Une démarche de sélection systématique de ces VTR favorisant les valeurs les plus protectrices pour la population a été adoptée (maximalisation du risque). Lorsque plusieurs VTR étaient disponibles, la plus pénalisante a été retenue. Pour pouvoir choisir entre une valeur avec seuil et une valeur sans seuil si les 2 existent pour une même substance, la concentration d'exposition pour obtenir un Excès de Risque Individuel (ERI) égal à 10^{-6} a été

²⁷ Résidus de combustion issus de torchères jugés non utilisables par le GT dans le cadre de la combustion de biogaz épuré par une table de cuisson.

calculée à partir des Excès de Risque Unitaire (ERU) fournis. Cette concentration a ensuite été comparée à la valeur avec seuil et la valeur la plus pénalisante a été retenue. Dans la suite de la démarche, les substances pour lesquelles l'effet sans seuil a été retenu sont traitées séparément des substances dont l'effet avec seuil a été retenu ;

- Si un risque est mis en évidence avec cette démarche, le GT a vérifié que la VTR utilisée n'est pas aberrante (par comparaison aux autres VTR disponibles pour ce composé par exemple) mais n'a pas fait une analyse approfondie de la construction de la VTR.
 - Pour certaines substances, des facteurs d'analogie ont été utilisés pour établir une concentration critique : exemple des FET (Facteur Equivalents Toxiques) utilisés pour les HAP²⁸ (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ;
 - Lorsque la substance est un mélange d'isomères et que les données toxicologiques sont manquantes pour certains, la concentration critique retenue est celle de l'isomère le plus toxique ; de même pour les différentes spéciations s'il n'y a pas de données sur la toxicité et la répartition entre les différentes espèces.
- Pour identifier et isoler des composés potentiellement à risque et dont les données toxicologiques quantitatives seraient insuffisantes (pas de VTR respiratoires élaborées à ce jour), il a été fait appel au jugement d'experts pour une évaluation qualitative du risque à partir de données toxicologiques retrouvées sur les bases de données et dans la littérature. L'utilisation d'autres valeurs avait été envisagée pour l'analyse quantitative, par exemple des VLEP. Après discussions, les experts ont considéré que les VLEP ne pouvaient pas être utilisées pour une évaluation quantitative (étant construite sur des critères de gestion en plus des considérations sanitaires) ; elles sont néanmoins conservées pour l'évaluation qualitative.

3.5.3 Modélisation des émissions et évaluation des expositions

■ Modélisation des émissions

► Présentation du modèle analytique simple

Le modèle utilisé prend en compte une phase d'allumage (émissions de biogaz pendant 5 secondes) et une phase de cuisson (émissions liées à la combustion du biogaz). Il permet de déterminer la concentration d'une substance émise par une source ponctuelle dans une pièce en fonction du temps. En raison d'une variation importante dans la répartition des flux entre gaz naturel et biogaz en fonction de la typologie du réseau considéré, le GT a utilisé l'hypothèse que 100 % du gaz arrivant chez l'utilisateur serait du biogaz. La source considérée est un brûleur de table de cuisson opérant selon le scénario à puissance maximale (débit de gaz de 300 L.h⁻¹) ou moyenne (débit de gaz de 150 L.h⁻¹). Le modèle permet ainsi de connaître la part liée uniquement à l'utilisation de cette source en faisant abstraction de toutes les autres.

Le modèle mathématique utilise une équation de bilan de masse (loi de conservation de la masse) pour calculer les concentrations d'un polluant dans une pièce sur la base de la connaissance :

- de la source (quantité de polluant émise par unité de temps) ;
- du volume de la pièce (m³) ;
- du taux de renouvellement d'air de la pièce (heure⁻¹) ;
- du taux de perte en polluant par dépôt ou réactions chimiques.

On suppose les hypothèses suivantes :

- une émission de polluant constante dans le temps ;
- un mélange parfait dans le volume considéré ;

²⁸De plus pour cette famille, un ERI global sera calculé en faisant l'hypothèse d'une additivité des effets toxiques des différents congénères de la famille (puisque les toxicités relatives sont basées sur celle du benzo-a-pyrène (Doornaert et Pichard, 2003))

- un modèle non réactif (pas de dégradation du polluant, pas de dépôts sur les surfaces) ;
- un taux de renouvellement d'air constant et efficace (pas de rétrodiffusion de la pièce voisine) ;
- l'absence d'autres sources variables pouvant interférer lors de l'évènement ;
- un air entrant propre.

L'équation se présente sous la forme suivante lorsque la source est active :

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{E}{V} - \lambda C_t$$

Son développement conduit à l'équation suivante (en Annexe 19) :

$$C_t = \frac{E}{\lambda V} (1 - \exp(-\lambda t)) + C_0 \cdot \exp(-\lambda t)$$

A l'arrêt de la source, l'équation devient :

$$C_t = C_{\max} \cdot \exp(-\lambda(t - t_{fin}))$$

Avec :

- C_t : Concentration en polluant au cours du temps (mg.m^{-3})
- C_0 : Concentration initiale en polluant dans l'air de la cuisine (mg.m^{-3})
- V : Volume de la pièce (m^3)
- λ : Taux de renouvellement d'air (heure^{-1})
- E : Taux d'émission du polluant (mg.heure^{-1})
- t : Temps (heure)
- C_{\max} : Concentration maximale atteinte à l'arrêt du brûleur (mg.m^{-3})
- t_{fin} : Temps correspondant à l'arrêt du brûleur (heure)

► Paramètres des scénarios d'émissions

Les paramètres de la pièce (volume et renouvellement d'air) font référence à la pièce standard définie dans la norme ISO 16000-9 Air intérieur (partie 9 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement -- Méthode de la chambre d'essai d'émission). Cette norme est utilisée dans le protocole AFSSET sur les émissions de COV par les revêtements de sols ainsi que dans des évaluations européennes (European Collaborative Action, 1997)²⁹

²⁹ Pour information, il existe des valeurs réglementaires fixant les taux d'aération dans les logements depuis 1982. (Arrêté du 24 mars 1982 sur les dispositions relatives à l'aération des logements, modifié par l'Arrêté du 28 octobre 1983).

Tableau 4 : Récapitulatif des scénarios d'émissions retenus

Scénario d'émission principal :	
Biogaz avant allumage :	Résidus de Combustion :
Pièce de 17 m ³	Pièce de 17 m ³
Taux de renouvellement d'air variable : 0,5 ; 1 ; et 3/h	Taux de renouvellement d'air variable : 0,5 ; 1 ; et 3/h
Puissance maximum (300 L/h)	Puissance moyenne (150 L/h)
Utilisation 2 fois par jour à 7 heures d'intervalle	Utilisation 2 fois par jour à 7 heures d'intervalle
5 secondes d'allumage à chaque utilisation	1 heure de cuisson à chaque utilisation
Scénario d'émission secondaire :	
Biogaz avant allumage :	Résidus de Combustion
1 m ³ autour de l'utilisateur	Pas de scénario secondaire
Dilution « instantanée » sans effet d'aération	

■ Evaluation des expositions

Il faut bien distinguer l'exposition au gaz non brûlé (pendant la phase d'allumage) et l'exposition aux résidus de combustion (pendant la phase de cuisson). Ceci est valable pour l'exposition aiguë et pour l'exposition chronique. Dans le cas où un composé serait présent à la fois dans le gaz non brûlé et dans les résidus de combustion, le cumul des concentrations a été envisagé par le GT : mais, au vu des différences importantes qu'il existe entre les hypothèses utilisées pour obtenir les compositions de biogaz et celles des résidus de combustion, le cumul de ces concentrations n'a pas été jugé rationnel et n'a donc pas été fait. De plus, il apparaît que pour un composé émis pendant les 2 phases, la quantité émise pendant la phase d'allumage peut être considérée comme négligeable devant les quantités émises pendant la phase de combustion.

Pour évaluer l'exposition aiguë, 2 scénarios ont donc été retenus :

- A partir du scénario d'émission principal, la concentration maximale au deuxième pic est comparée à des VTR aigus (2^{ème} pic car légère accumulation pour certaines substances) cf. Figure 3.
- A partir d'un scénario d'exposition secondaire (valable seulement pour le gaz non brûlé donc lors de la phase d'allumage) : on obtient une concentration maximale « instantanée » qui est comparée aux VTR aigus.

Pour l'exposition chronique, l'hypothèse maximaliste d'une exposition quotidienne pendant la vie entière est retenue ; cependant, les schémas d'exposition retenus ne peuvent pas être les mêmes en fonction du type d'effet toxicologique décrit pour la substance d'intérêt :

- Pour les composés ne présentant pas de seuil de dose (cancérogènes principalement) : Une intégration sur 24h est faite puis un calcul de la concentration moyenne inhalée (CI) sur cette période de 24h. On se place ainsi dans le cas le plus défavorable d'une exposition continue, vie entière. Cette concentration moyenne servira alors à calculer l'Excès de Risque Individuel (ERI) à partir de l'Excès de Risque Unitaire (ERU).
- Pour les composés présentant un seuil de dose, la concentration inhalée est estimée par la concentration d'exposition dans la cuisine moyennée sur la durée d'exposition (à savoir dans le cadre du scénario choisi 2 fois 2h dans une journée correspondant aux temps passés dans la pièce pour le déjeuner et le dîner). Pour ce faire, une intégration sur 2 x 2 heures (correspond à la période du début de la cuisson à une heure après la fin de cette dernière, de t₀ à t₂ et de t₇ à t₉ heures, (U.S.Environmental Protection Agency, 1997) par jour au niveau des pics d'exposition est faite pour obtenir une concentration moyenne sur 4 heures

Tableau 5 : Illustration de la combinaison des scénarios d'émissions et des schémas d'exposition pour le Cl'

Taux de renouvellement d'air	Pour effets avec seuil : Concentration moyenne (Cl) sur 4h des concentrations observées entre (t0 et t2) et entre (t7 et t9)	Pour effets sans seuil : Intégration sur 24h, concentration moyenne (Cl) sur 24h	Concentration maximum au 2ème pic dans 17 m ³
0,5 hr ⁻¹	13,4 µg.m ⁻³	3,2 µg.m ⁻³	21,5 µg.m ⁻³
1 hr ⁻¹	9 µg.m ⁻³	1,5 µg.m ⁻³	20,8µg.m ⁻³
3 hr ⁻¹	3,5 µg.m ⁻³	0,4 µg.m ⁻³	20,8 µg.m ⁻³

3.5.4 Résultats de l'analyse quantitative

La phase finale de l'EQRS consiste à calculer les indicateurs de risques (cf. Annexe 5) :

- Le quotient de danger (QD) pour les substances présentant un seuil de dose (exposition aiguë et chronique) : $QD = CI/VTR$ avec CI : Concentration moyenne ;
- L'excès de risque individuel (ERI) pour les effets chroniques sans seuil : $ERI = CI \cdot ERU$.

Pour la présentation et l'interprétation des résultats dans la suite du rapport, les éléments suivants sont à prendre en considération :

- Pour la présentation des résultats, les composés ayant des QD supérieurs à 0,1 ont été retenus. Un QD supérieur à 1 signifie que l'effet toxique peut se déclarer (sans qu'il soit possible d'en prédire la probabilité de survenue) alors qu'un QD inférieur à 1 signifie qu'aucun effet toxique n'est théoriquement attendu dans la population exposée.
- La probabilité de survenue de l'effet de 1 sur 1000000 (10^{-6}) a été retenue pour les ERI comme valeur repère, cette valeur étant classiquement utilisée par les gestionnaires de risque pour qualifier un risque d'acceptable (ERI inférieur à la valeur repère) ou non (ERI supérieur à la valeur repère). Les probabilités obtenues sont donc rapportées dans les tableaux quand elles sont supérieures à 10^{-6} .

■ Résultats de la phase d'allumage – données de composition de biogaz

Les observations faites à partir du Tableau 6 sont les suivantes :

► Toxicité aiguë :

Pour le biogaz brut, seul le H₂S a des QD supérieurs à 1 pour le scénario secondaire d'exposition et des QD proches de 1 pour le scénario principal d'exposition.

Par contre, aucun risque n'est mis en évidence, quelque soit le scénario, pour le biogaz épuré.

► Toxicité chronique :

- H₂S : Les concentrations en H₂S mesurées dans les biogaz bruts conduisent à des QD supérieurs à 1. La ventilation n'a que peu d'influence, les QD restent supérieurs à 1 même avec la ventilation la plus forte (TRA = 3 /h) (en Annexe 20). Par contre, lorsque l' H₂S a été recherché dans du biogaz épuré, il n'a pas été détecté (LD = 0,2 µg.m⁻³) : le QD est alors pratiquement nul (calculé à partir de la LD).

- Composés organochlorés : Quelques composés de cette famille (chlorure de vinyle, tri et tétrachloroéthylène, tétrachlorométhane, 1-4 dichlorobenzène) présentent des risques supérieurs à 10^{-6} dans le biogaz brut issu d'ISDND. Ce risque est inférieur à 10^{-6} dans les autres types de biogaz quand ces composés sont recherchés (exemple dans le biogaz épuré).
- Pour le benzène, le risque est supérieur à 10^{-6} pour le biogaz brut issu d'ISDND ; cependant les ERI sont inférieurs à 10^{-6} dans les autres types de biogaz.
- Aldéhydes : Ils n'ont été recherchés que dans le biogaz brut issu d'ISDND. Des ERI supérieurs à 10^{-6} sont notés pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde. Pour le formaldéhyde, lorsque le QD est calculé à partir de la valeur seuil retenue par l'expertise collective de l'Afsset, le QD est inférieur à 1.
- Chrome : Pour ce composé, les ERI sont toujours supérieurs à 10^{-6} quand le composé est recherché ; par contre, le chrome n'a pas été recherché dans le biogaz épuré (pas de données).

Tableau 6 : Résultats de l'EQRS: QD et ERI pour les expositions associées à la phase d'allumage, ventilation 0,5/h (pour les QD >0.1 et les ERI > 10⁻⁶)

Origine du biogaz	Biogaz issu des installations de stockages de déchets non dangereux (ISDND)		Biogaz issu de méthanisations en digesteur					Description de la VTR retenue
	Origine des déchets	Brut	Epuré	Déchets ménagers	Effluents agricoles	Boues urbaines (STEP)	Boues de papèterie	
Nombre de sources	17	2	4	1	4	1	1	
Exposition chronique, ventilation à 0,5/heure								
H2S (QD)	4,8	1,6.10 ⁻⁶	2,6	11,9	24,8	7,9	3,1	RfC= 2 µg.m ⁻³ , US EPA, lésions nasales, étude subchronique par inhalation chez le rat, 2003
Acétaldéhyde (ERI)	3,2.10 ⁻⁶	NR	NR	NR	NR	NR	NR	ERU=2,7.10 ⁻⁶ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, tumeurs nasales chez le rat [Woutersen and al 1986] 1993
Formaldéhyde (ERI)	4,0.10 ⁻⁶	NR	NR	NR	NR	NR	NR	ERU=1,3.10 ⁻⁵ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , US-EPA, carcinome des cellules squameuses chez le rat [Kerns et al. 1983] 1991
Formaldéhyde (QD)³¹	0,1	NR	NR	NR	NR	NR	NR	VGAI=10 µg.m ⁻³ , Afsset, 2007, cMRL de l'ATSDR (1999)
Chlorure de vinyle (ERI)	2,8.10 ⁻⁵	NR	6,4.10 ⁻⁹	NR	NR	NR	NR	ERU=7,8.10 ⁻⁵ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, tumeur du poumon chez la souris, 1990
Trichloréthylène (ERI)	1,2.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻¹⁰	1.10 ⁻⁸	2,9.10 ⁻⁷	9,6.10 ⁻⁷	2,9.10 ⁻⁷	4,3.10 ⁻⁷	ERU=2.10 ⁻⁶ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, adénome hépatocellulaire chez la souris, 2002
Tetrachloréthylène (ERI)	6,2.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁸	3,6.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁶	3,6.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁷	ERU=5,9.10 ⁻⁶ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, Adénome hépatocellulaire chez la souris (NTP 1986) 1991
Tetrachlorométhane (ERI)	3,6.10 ⁻⁶	NR	<5,2.10 ⁻¹⁰	NR	NR	NR	NR	ERU=4,2.10 ⁻⁵ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, tumeurs hépatiques chez la souris, 1987

³¹ Le formaldéhyde disposant d'une VTR expertisée par l'Afsset, le calcul de QD a aussi été fait avec cette valeur pour alimenter la discussion.

Origine du biogaz	Biogaz issu des installations de stockages de déchets non dangereux (ISDND)		Biogaz issu de méthanisations en digesteur					Description de la VTR retenue
	Origine des déchets	Brut	Epuré	Déchets ménagers	Effluents agricoles	Boues urbaines (STEP)	Boues de papèterie	
Nombre de sources	17	2)	4	1	4	1	1	
Exposition chronique, ventilation à 0,5/heure								
1-4 dichlorobenzène (ERI)	3,8.10 ⁻⁶	6,0.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻⁷	NR	NR	NR	NR	ERU=1.10 ⁻⁵ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, adénome hépatocellulaire chez la souris après administration orale (NTP 1987) 1988
Benzène (ERI)	4,6.10 ⁻⁶	NR	2,5.10 ⁻⁷	<2.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁸	<2.10 ⁻⁸	<2.10 ⁻⁸	ERU=2,9.10 ⁻⁵ (µg.m ⁻³) ⁻¹ , OEHHA, leucémies chez l'homme (Rinky et al 1981), 2002
Chrome (ERI)	5,6.10 ⁻⁵	NR	NR	5,0.10 ⁻⁶	7,0.10 ⁻⁵	<2.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁵	ERU (Chrome VI) =0,15 (µg.m ⁻³) ⁻¹ (OEHHA, cancer du poumon chez l'homme (Mancuso 1975), 2002)
Exposition aiguë, 2e pic, ventilation à 0,5 volume/heure								
H2S (QD)	0,4	1,2.10 ⁻⁷	3,1	0,9	1,9	0,6	0,2	aREL=42 µg.m ⁻³ , OEHHA, irritation pulmonaire chez l'homme, 1h
Exposition aiguë, 1m3 pendant 5 secondes								
H₂S (QD)	6	2.10 ⁻⁶	52	15	31	9,9	3,9	aREL=42 µg.m ⁻³ , OEHHA, irritation pulmonaire chez l'homme, 1h
Formaldéhyde (QD)	0,6	NR	NR	NR	NR	NR	NR	50 µg.m ⁻³ , ATSDR, irritation oculaire chez homme après exposition de 2h, 1999
Chlorométhane (QD)	0,2	NR	NR	NR	NR	NR	NR	1000 µg.m ⁻³ , ATSDR, neurotoxicité, 1998, acute
Arsenic (QD)	0,1	NR	NR	0,006	0,1	0,005	0,07	aREL=0,19 µg.m ⁻³ , OEHHA, diminution du poids fœtal chez souris après une exposition de 4h, 2000

NR : Non Recherché. Substance non recherchée dans les publications consultées.

< Valeur : Quand un ERI ou un QD est inférieur à une valeur, cela signifie qu'ils ont été calculés à partir d'une limite de détection (concentration inférieure à la LD dans la publication d'origine).

■ Résultats de la phase d'allumage - spécifications GDF

Globalement, pour les composés visés, les spécifications GDF protègent les populations, que ce soit pour l'exposition aiguë ou chronique (Tableau 7).

Tableau 7 : Modélisations faites à partir des spécifications de GDF pour le biogaz, ventilation à 0,5/h

	Schéma d'exposition	QD	VTR retenues pour l'EQRS
H2S	Chronique	0,2	RfC= 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$, US EPA, lésions nasales, étude subchronique par inhalation chez le rat, 2003
	Aigu, 2 ^e pic	0,003	aREL=42 $\mu\text{g.m}^{-3}$, OEHHA, irritation pulmonaire chez l'homme, 1h
	Aigu, 1m ³	0,05	
NH3	Chronique	0,002	RfC=100 $\mu\text{g.m}^{-3}$, US-EPA, effet respiratoire, étude chez l'homme en milieu professionnel, 1991
	Aigu, 2 ^e pic	2,4.10 ⁻⁵	aREL=3200 $\mu\text{g.m}^{-3}$, OEHHA, irritation oculaire et respiratoire chez l'homme, 1h
	Aigu, 1m ³	3,9.10 ⁻⁴	
CO	Chronique	0,1	VGAI=10000 $\mu\text{g.m}^{-3}$, Afsset, 2007, valeur Guide OMS
	Aigu, 2 ^e pic	0,03	aREL=23000 $\mu\text{g.m}^{-3}$, OEHHA, angine de poitrine chez personnes sensibles, 1h
	Aigu, 1m ³	0,4	
HCl	Chronique	0,01	cREL=9 $\mu\text{g.m}^{-3}$, OEHHA, effets sur le système respiratoire
HCN	Chronique	0,2	RfC= 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$, US EPA, effet sur le SNC et la thyroïde, étude chez l'homme en milieu professionnel, 1994
Mercure	Chronique	7.10 ⁻⁴	cREL=0,09 $\mu\text{g.m}^{-3}$, OEHHA, neurotoxicité chez l'homme

■ Résultats de la phase de combustion – données de composition des résidus de combustion

Pour les résultats obtenus à partir de données issues de la combustion de gaz naturel (données GDF ou US-EPA) (Tableau 8), quelques composés sont susceptibles de présenter des risques lors d'une exposition chronique : il s'agit essentiellement de métaux (arsenic, chrome, nickel, cadmium), du formaldéhyde et du benzène. Ces composés non spécifiques au gaz naturel peuvent se retrouver dans le biogaz.

En ce qui concerne les quelques données issues de biogaz épuré auquel est appliqué un facteur d'abattement (cf. 3.3.2) il n'est pas mis en évidence de risques spécifiques en relation avec les schémas d'exposition utilisés.

Tableau 8 : Résultats de l'EQRS pour les résidus de combustion, ventilation à 0,5/h (pour les QD>0,1 et les $ERI > 10^{-6}$)

Origine des données	Composé	ERI	QD	Chronique/aigu	Description de la valeur critique retenue	
Données GDF et US EPA issues de l'analyse de résidus issus de la combustion de Gaz Naturel (voir hypothèses utilisées pour les résidus de combustion)	Arsenic	$3,2 \cdot 10^{-5}$		Chronique	ERU= $4,3E-3(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ (US EPA, cancer du poumon chez l'humain, 1997)	
	Chrome	$5,3 \cdot 10^{-4}$		Chronique	ERU (Chrome VI) = $0,15(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ (OEHHA, cancer du poumon chez l'homme (Mancuso 1975), 2002)	
	Nickel	$1,3 \cdot 10^{-6}$		Chronique	ERU= $4 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$, OMS, cancer du poumon chez des travailleurs (Andersen et al, 1996), 2000	
	Cadmium	$9,9 \cdot 10^{-6}$		Chronique	ERU= $4,2 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$, OEHHA, cancer du poumon chez l'homme (Thun et al 1985), 2002	
	Formaldéhyde		$2,3 \cdot 10^{-5}$		Chronique	ERU= $1,3 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ (US-EPA, carcinome des cellules squameuses chez le rat [Kerns et al. 1983] 1991)
				0,6		$10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, VGAI Afsset, 2007
	Benzène	$1,4 \cdot 10^{-6}$		Chronique	ERU= $2,9 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$, OEHHA, leucémies chez l'homme (Rinky et al 1981), 2002	
Hexane			0,2	Chronique	RfC= $700 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, US EPA, 2005, neurotoxicité chez le rat lors d'une étude par inhalation subchronique (16 semaines)	
Données de Montech (biogaz épuré)	SO2		0,0003	Chronique	$50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, VG OMS, exposition annuelle	
	Mercure		0,9	Chronique	cREL= $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OEHHA, neurotoxicité chez l'homme	
	HCl		0,4	Chronique	cREL= $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OEHHA, effet respiratoire	

■ Résultats de la phase de combustion – spécification GDF

Les spécifications GDF (Tableau 9) protègent contre des risques liés au chlorure (hypothèse : tout le chlore transformé en HCl), en revanche, elles ne protègent pas contre les risques liés au soufre et aux fluorures pour les hypothèses suivantes : tout le soufre transformé en SO₂ et tout le fluor transformé en HF.

Tableau 9: Modélisations faites à partir d'hypothèses issues des spécifications de GDF pour le biogaz, ventilation à 0,5/h

	Schéma d'exposition	QD	VTR retenues pour l'EQRS
Tout le Cl transformé en HCl	Chronique	0,5	cREL= 9 µg.m ⁻³ , OEHHA, effet respiratoire
Tout le S transformé en SO₂	Chronique	5,4	50 µg.m ⁻³ , VG OMS, exposition annuelle
	Aigu (2e pic)	0,8	500 µg.m ⁻³ , VG OMS, changements dans la fonction pulmonaire chez l'homme, 1h
Tout le F transformé en HF	Chronique	3,6	cREL=14 µg.m ⁻³ , OEHHA, absence de fluoroses chez le travailleur, [Derryberry et al., 1963], 2003
	Aigu (2e pic)	0,3	aREL=240 µg.m ⁻³ , OEHHA, irritation oculaire et pulmonaire chez l'homme, 1h
Mercur	Chronique	0,05	cREL=0,09 µg.m ⁻³ , OEHHA, neurotoxicité chez l'homme

3.6 Discussion des résultats

3.6.1 Limites et incertitudes

Comme toute évaluation de risque, ces résultats sont à considérer en tenant compte de la variabilité associée aux données utilisées, susceptibles d'entacher l'évaluation d'un certain nombre d'imprécisions et d'incertitudes pouvant entraîner des biais dans les résultats.

Les hypothèses et les incertitudes formulées pour cette évaluation ont été détaillées dans le chapitre 3.5. Le but ici n'est pas de toutes les reprendre mais plutôt de faire ressortir celles qui ont le plus d'influence sur l'interprétation des résultats.

■ Composition

La difficulté majeure et l'une des préoccupations principales du GT ont été de trouver suffisamment de données fiables et complètes pour pouvoir mener l'évaluation, les délais de réponse à la saisine étant incompatibles avec l'acquisition de nouvelles données expérimentales (de composition, d'émission ou d'exposition). La difficulté de cette tâche était d'autant plus grande que la composition du biogaz est très variable en fonction de son origine (nature des déchets) et des traitements qu'il a subis, rendant non pertinente la construction d'un biogaz « type » pouvant représenter l'ensemble des biogaz produits ; ainsi, à l'heure actuelle, les données sont insuffisantes pour bien caractériser tous les types de biogaz, bruts ou épurés, et *a fortiori* les résidus de combustion. Le GT a tenu compte de cette variabilité et des inconnues associées aux compositions de ces mélanges complexes.

On peut d'ailleurs noter que ce manque de connaissance de même que la variabilité dans la composition n'est pas propre au biogaz mais qu'elle est aussi vraie pour le gaz naturel ; on connaît en effet assez peu les composés mineurs susceptibles d'être présents dans le gaz naturel ; de

plus, la composition d'un gaz naturel varie également en fonction de son lieu d'extraction. De ce point de vue, le biogaz et le gaz naturel ne sont pas si différents.

■ Remarques sur les limites de détection

Afin d'évaluer si les limites de détection des méthodes utilisées dans les publications étaient suffisantes ou non pour écarter un risque sanitaire, les modélisations et calculs d'ERI ou de QD ont été effectuées, pour certains composés à partir de leurs limites de détection lorsque aucune autre valeur n'était disponible.

Ainsi, pour la plupart des substances, il apparaît que les capacités analytiques sont suffisantes pour écarter un risque selon les hypothèses formulées pour la modélisation, et ce, même pour des composés avec des ERU élevés (hexachlorocyclohexane, benzène, arsenic, benzo[a]pyrène et HAP en général). Les ERI calculés à la LD sont également inférieurs à 10^{-6} .

Cette observation se vérifie de façon encore plus marquée avec les composés disposant de VTR à seuil.

Cependant pour le chrome VI, les analyses ne sont pas assez discriminantes (LD trop élevées) pour pouvoir écarter tout risque sanitaire. En effet, même lorsque la concentration en chrome VI est inférieure à la limite de détection de la technique employée (LD = $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans la publication retenue), un risque supérieur à 10^{-6} est relevé. Il faut encore rappeler que, dans le cas précis du chrome VI, la modélisation a été effectuée à partir des dosages du chrome total, en formulant l'hypothèse que tout le chrome est sous l'état d'oxydation VI.

■ Epuration

Concernant les traitements que subissent les biogaz, il est apparu lors de cette saisine que, si l'origine du biogaz en elle-même était importante, les étapes de purification et les différents systèmes d'épuration étaient fondamentaux pour la composition finale des biogaz ; en effet à l'idéal, un traitement extrêmement efficace du biogaz pourrait amener à des compositions pratiquement pures en méthane avec très peu de composés mineurs ; à l'inverse, une épuration mal menée ou des systèmes mal utilisés ou mal entretenus peuvent conduire à des situations exposant à des composés dangereux et pouvant alors présenter un risque pour la santé. De plus, il existe encore trop peu de données sur les différents processus de purification (en particulier au niveau des coefficients d'abattements des composés épurés) pour déduire la composition d'un biogaz épuré à partir du biogaz brut. Encore une fois, il faut souligner que le gaz naturel peut aussi subir des traitements d'épuration et que, là encore, la situation n'est pas si différente du biogaz.

■ Caractérisation du danger

Le choix des VTR a été discuté *a minima*, en raison du grand nombre de données à traiter et de la toute relative importance des incertitudes liées à ces VTR au regard de celles dues à la composition. Cependant, en ne retenant que les VTR issues d'organismes internationalement reconnus, en sélectionnant systématiquement la plus pénalisante, et en vérifiant la cohérence entre les VTR disponibles pour un composé mis en évidence par l'ERS, le GT s'est prémuni contre des biais majeurs qu'aurait pu introduire le choix de ces VTR dans l'analyse de risque.

■ Etude des mélanges

Concernant les interactions entre les effets des divers composés, le GT n'a pas conduit d'analyse spécifique sur les effets des mélanges ; d'une part, cette problématique s'avère extrêmement complexe sur un mélange de plus de 250 composés ; de plus, tous les composés ne sont pas systématiquement présents ensemble dans un biogaz (les biogaz types ont été construits par compilation de données bibliographiques) ; enfin, les hypothèses utilisées pour la phase d'allumage et celles utilisées pour la phase de combustion sont trop différentes pour que leurs

effets soient additionnés (d'autant plus que l'apport par la phase d'allumage semble tout de même négligeable par rapport à l'apport par la phase de combustion). A noter enfin que l'additivité des effets a été prise en compte quand cela était possible comme dans le cas des HAP par exemple.

Pour compenser les incertitudes et la variabilité sur les compositions des biogaz, le GT a systématiquement choisi des situations majorantes lors de sa démarche afin d'isoler un maximum de composés et d'essayer de ne pas passer à côté d'un signal d'appel : maximalisation des expositions (avec par exemple 100 % de biogaz arrivant chez le consommateur, valeurs maximum retrouvées dans la littérature), maximalisation du danger des composés isolés, choix d'excès de risque individuel très protecteurs.

3.6.2 Discussion par famille chimique

Dans cette partie, pour une question de lisibilité, les discussions seront faites par familles de composés chimiques. Il faut rappeler que, si un élément trace apparaît dans la composition type d'un biogaz, il n'est pas systématiquement retrouvé dans tous les biogaz, la composition en élément mineurs du biogaz dépendant de la nature des déchets dont il est issu.

Parmi les substances ainsi identifiées dans les compositions de biogaz et résidus de combustion, toutes n'ont pas de VTR. Une analyse quantitative a été réalisée pour les substances disposant de VTR. Pour les substances sans VTR, l'évaluation quantitative n'étant pas possible, une analyse qualitative a été conduite par le GT de manière à ne pas exclure *a priori* des composés. La discussion est faite par famille chimique en associant l'aspect quantitatif et l'aspect qualitatif.

■ Les composés gazeux

En plus du méthane, très largement majoritaire dans les biogaz épurés, on peut retrouver d'autres gaz. De plus, une partie de ces composés gazeux sont produits lors du processus normal de combustion et ne sont donc pas spécifiques du biogaz ; leur production peut être fortement tributaire des conditions de combustion elles-mêmes (exemple de la production de CO dans des conditions anormales d'utilisation des tables de cuisson).

Globalement, les dangers et les relations dose-réponse ou doses-effets sont assez bien étudiés pour ces gaz (sur 16 composés isolés, 11 ont une VTR chronique et 8 ont une VTR aiguë). Des toxicités aiguës importantes sont décrites pour certains (CO ou HCN par exemple) mais aucun risque n'a été identifié au vu des expositions modélisées.

Le composé le plus susceptible d'induire une toxicité aiguë et chronique semble être l'hydrogène sulfuré (H₂S). Cependant le risque lié à la santé pour ce composé est quasi nul pour le biogaz épuré ; ainsi les systèmes d'épuration utilisés sont efficaces pour réduire le taux de H₂S dans les biogaz.

Les spécifications mises en place par GDF n'écartent pas tous les risques associés à certaines hypothèses formulées pour le dégagement de composés gazeux lors de la combustion (hypothèses : tout le Fluor transformé en HF ou tout le Soufre transformé en SO₂ lors de la combustion) ; ceci confirme bien que les spécifications GDF ont été émises sur des considérations techniques. A noter tout de même que les quantités de fluor total retrouvées dans les biogaz semblent assez faibles (voir paragraphe sur les CFC, HFC et PFC) et qu'une partie du soufre total est apporté par l'ajout réglementé de tétrahydrothiophène (THT) pour donner une odeur au gaz (non spécifique du biogaz).

■ Les métaux

Globalement, il existe de nombreuses données sur la toxicité des métaux (du moins sur l'élément d'origine), en particulier pour les plus toxiques (métaux lourds) : plus de la moitié des éléments recensés ont au moins une VTR chronique.

Divers métaux sont retrouvés dans le biogaz brut issus de décharges d'ordures ménagères ; les résultats obtenus pour cette famille présentent des difficultés d'interprétation du fait des différents états (spéciation, forme chimique) auxquels peuvent être retrouvés ces éléments et des différences de toxicité que cela entraîne. La meilleure illustration est le chrome : en choisissant des hypothèses très majorantes – tout le chrome est considéré comme étant du chrome VI –, le chrome ressort de l'analyse des ERI en grande partie du fait de la toxicité de son état d'oxydation +VI. Cependant il a été montré que le chrome VI est thermodynamiquement instable dans les sédiments anoxiques, ce qui est le cas de la fermentation anaérobie de production de biogaz (Berry *et al.*, 2004). D'autres auteurs concluent que la transformation du Cr VI en Cr III est généralement favorisée dans la plupart des situations environnementales (Kimbrough *et al.*, 1999). Ainsi, si la proportion de chrome VI par rapport au chrome total a été estimée dans certaines conditions environnementales³² ou professionnelles (ASTEE, 2003; ATSDR, 2000), ces estimations concernant la répartition entre les différents états d'oxydations du chrome n'ont pas été confirmées dans du biogaz ou du gaz naturel.

Des éléments connus pour leur toxicité importante sont mis en évidence dans les résidus de combustion issus de gaz naturel (pas de données dans le biogaz épuré) : cadmium, nickel, chrome et arsenic ; le risque éventuel n'est donc pas spécifique du biogaz. Pour le mercure, présent majoritairement sous forme gazeuse, les spécifications de GDF protègent contre les risques sanitaires aigus ou chroniques que pourrait présenter cet élément.

La présence de métaux est essentiellement rapportée pour des biogaz bruts issus de décharges ménagères. De plus, il semble que ces composés soient plus une problématique des effluents liquides (exemple des lixiviats de décharge) que des biogaz (Hours *et al.*, 2000; InVS, 2004).

Par ailleurs, les systèmes d'épuration sont efficaces, en particulier pour la phase nanoparticulaire dans laquelle on retrouve la majorité des métaux, pour ramener les concentrations en métaux au moins au niveau de celles du gaz naturel. Dans ces conditions, les métaux ne semblent pas présenter de risque sanitaire spécifique au biogaz.

■ Les dérivés organochlorés

La toxicité de cette famille de composés est globalement bien étudiée : sur les 31 composés recensés de cette famille, 29 ont au moins une VTR chronique et presque la moitié a au moins une VTR aigüe.

Les quantités les plus importantes de ces composés ont été retrouvées dans les biogaz bruts issus d'ISDND, ce qui suggère que le tri des déchets et les procédés d'épuration sont efficaces pour diminuer la présence de ces composés dans les biogaz. L'analyse de risque corrobore ces observations car lorsqu'un risque est observé pour un composé sur du biogaz brut de décharge, ce risque n'est pas mis en évidence dans les autres types de biogaz (autres sources ou biogaz épuré).

De plus, la combustion semble être efficace pour diminuer la quantité de ces composés (taux d'abattement supérieur à 70 %) (UK Environment Agency et Scottish Environment Protection Agency, 2004c). Enfin, le taux de chlore total est réglementé par les spécifications GDF pour des

³² La proportion de chrome VI par rapport au chrome total dans les fumées d'incinération d'ordure ménagère serait comprise entre 0,7 et 10% selon le rapport de l'Association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement.

raisons technologiques. Cependant, ces spécifications GDF protègent aussi contre un risque sanitaire en ce qui concerne l'élément chlore.

■ HAP³³ et HAM³⁴

Pour les HAP, 2 composés ont des VTR chroniques bien identifiées : le naphtalène et le benzo[a]pyrène. Pour les autres composés de la famille, l'évaluation du risque sanitaire a été réalisée en appliquant, en fonction des substances, des facteurs d'équivalence toxique (FET) à la VTR du benzo[a]pyrène (Doornaert et Pichard, 2003). De plus, les risques associés à ces molécules ont pu être additionnés (additivité des effets, l'hypothèse de base des FET étant que ces molécules ont les mêmes effets avec des intensités différentes) et l'analyse n'a pas mis en évidence de risque du à ces composés dans les conditions de modélisation du GT.

Pour les HAM, des VTR sont disponibles pour le benzène, l'éthyl-benzène, le toluène, le cumène, le styrène et le xylène. Le benzène est le plus susceptible d'induire un risque parmi ces composés, retrouvés pour les biogaz bruts mais le risque est écarté pour les autres types de biogaz. Pour le benzène, un risque a été mis en évidence dans l'évaluation quantitative des risques liés aux résidus de combustion du gaz naturel, ce qui en fait un risque non spécifique du biogaz. Dans certaines études (KIWA N.V., 2007), les niveaux de benzène retrouvés dans le biogaz épuré étaient identiques à ceux du gaz naturel.

Par ailleurs, certains composés dont les structures moléculaires sont assez proches des composés qui bénéficient de VTR, ne disposent pas de VTR propres. Les études toxicologiques disponibles montrent que les alkylbenzènes ont une toxicité différente de celle du benzène. Ainsi, bien que cela ne soit pas totalement satisfaisant, et étant donné l'absence de données, la VTR du xylène, qui est la VTR la plus faible des alkylbenzènes, est prise comme référence pour une évaluation qualitative des risques liés à ces composés. Les concentrations d'exposition calculées par le modèle sont très faibles et très éloignées de la VTR du xylène, même pour le scénario le plus défavorable (concentrations provenant du biogaz brut, ventilation la plus faible). En fonction de ces différents éléments, les HAM présents dans le biogaz épuré ne semblent pas présenter de risque sanitaire.

Enfin, la combustion semble là aussi efficace pour diminuer les taux des composés de cette famille (taux d'abattement supérieur à 92 %) (UK Environment Agency et Scottish Environment Protection Agency, 2004b).

■ Les aldéhydes et les cétones

Concernant les cétones, 4 composés sur 5 ont au moins une VTR. Pour ceux-là, aucun risque n'est mis en évidence par l'évaluation menée selon la démarche du GT. La 2-heptanone ayant une toxicité proche d'autres composants de la famille et des concentrations d'exposition identiques, ces composés ne semblent pas présenter de risque sanitaire. De plus, la combustion est efficace pour diminuer la quantité de ces composés (taux d'abattement supérieur à 87%,) (UK Environment Agency et Scottish Environment Protection Agency, 2004a).

Les aldéhydes peuvent être partagés en 2 groupes : les aldéhydes classés cancérigènes selon la Directive 67/548/CE (formaldéhyde et acétaldéhyde) qui ont des VTR et les autres aldéhydes non classés cancérigènes, n'ayant pas de VTR.

Ainsi, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde présentent des risques légèrement supérieurs au seuil d'ERI retenu par le GT (10^{-6}) pour le biogaz brut. Ces composés n'ont pas été recherchés dans les autres types de biogaz. Néanmoins, une épuration efficace (exemple lavage à l'eau) devrait permettre d'obtenir des abattements des concentrations suffisants pour écarter le risque.

³³ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

³⁴ Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques

De plus, un risque est aussi relevé pour le formaldéhyde pour les résidus de combustion issus de gaz naturel, ce composé n'étant donc pas spécifique du biogaz.

D'un point de vue qualitatif, les autres aldéhydes ont des concentrations d'exposition inférieures au formaldéhyde (considéré comme le composé le plus toxique parmi ceux retrouvés dans cette famille). Seul le benzaldéhyde a une concentration modélisée d'exposition chronique à partir du biogaz brut supérieure à celle du formaldéhyde ($10 \mu\text{g.m}^{-3}$ versus $1 \mu\text{g.m}^{-3}$) au taux de ventilation le plus défavorable. Ce composé peut avoir une action irritante en exposition aiguë (LOAEL à 1500mg.m^{-3} chez la souris par inhalation) et une NOAEL à 6mg.m^{-3} a été rapportée chez le rat par cette voie d'exposition (INERIS, 2005). Il n'a pas provoqué de mutations lors de tests sur bactéries mais a provoqué des anomalies chromosomiques chez le Hamster et lors de tests sur lymphocytes de souris (Andersen, 2006). Il n'a pas démontré d'effets cancérigènes chez le rat mais des cancers de l'estomac ont été observés chez la souris. Il n'est pas considéré comme ayant un risque cancérigène chez l'homme par les différents organismes de référence (Andersen, 2006; INERIS, 2005). Au final, le benzaldéhyde est autorisé comme additif alimentaire aux USA et comme agents odorisant en Europe. Ainsi, en considérant ces éléments, le benzaldéhyde ne semble pas présenter de risque dans le biogaz aux vues de ses concentrations modélisées à partir du biogaz brut et de l'efficacité attendue des systèmes d'épuration sur ce composé.

Dans ces conditions, les aldéhydes et cétones ne semblent pas présenter de risque sanitaire spécifique au biogaz.

■ Les terpènes

Parmi les différents terpènes retrouvés dans les biogaz, seul l' α -pinène possède une VTR. Le scénario le plus défavorable (ventilation 0,5 v/h et biogaz brut) révèle que l'exposition liée à l'utilisation de biogaz est inférieure à la VTR. Peu de données toxicologiques sont disponibles pour les autres terpènes retrouvés dans le biogaz. Les quelques cas d'intoxication aiguë décrits incriminent l'utilisation exagérée d'huiles essentielles, c'est-à-dire une exposition à des concentrations très élevées de terpènes, bien supérieures aux concentrations calculées par les scénarios retenus dans cette étude. Les quelques tests à court terme de génotoxicité (essentiellement test d'Ames) réalisés avec les terpènes suivants : limonène, α -pinène et α -terpinène ont donné des résultats négatifs (Kimbrough *et al.*, 1999; Whysner et Williams, 1996). Le limonène peut provoquer des tumeurs rénales chez les rats mâles par un mécanisme faisant intervenir des α 2-globulines qui sont spécifiques aux rats mâles. Cette toxicité n'est donc pas attendue chez l'homme. En conclusion, étant donnée la faible toxicité de ces composés et les concentrations d'exposition très faibles, même dans le cas du scénario le plus défavorable, les terpènes ne semblent pas présenter de risque sanitaire.

■ Chlorofluorocarbones (CFC), Hydrochlorofluorocarbones (HFC) et Polyfluorocarbones (PFC)

La toxicité de ces composés est faible et les quantités retrouvées dans le biogaz brut sont également faibles. De plus, ces produits sont soumis à une réglementation stricte : par exemple, l'utilisation des CFC dans les produits destinés à la vente au public est interdite, ce qui entraîne une très forte diminution de ces produits dans les décharges. Les quantités retrouvées dans le biogaz brut vont donc continuer à diminuer. Par conséquent, d'après ces différents éléments, ces composés ne semblent pas présenter de risque sanitaire.

■ Les alcanes autres que le méthane

Parmi les différents alcanes autres que le méthane retrouvés dans les différents biogaz analysés, seul l'hexane dispose d'une VTR. Il faut souligner la toxicité particulière de l'hexane due à la formation d'un métabolite bioactif (hexane 2,5-dione). La toxicité des autres alcanes est bien plus

faible. Par exemple, la VME³⁵ du nonane est plus de 6 fois supérieure à celle de l'hexane et le pentane a une OEL³⁶ plus de 40 fois supérieure à celle de l'hexane. On peut donc, d'après ces éléments, considérer que les VTR des alcanes autres que l'hexane seraient supérieures à la VTR de l'hexane si elles existaient. De plus, les concentrations d'exposition calculées par le modèle (même en prenant le biogaz brut comme référence et dans les conditions les plus défavorables) sont faibles et nettement inférieures à la VTR de l'hexane. On peut donc considérer que les alcanes ne semblent pas présenter de risque sanitaire.

■ Les furanes et éther

Le 2-éthyl furane et le 2-méthyl furane ne disposent pas de VTR. Par contre, une VTR est définie pour le tétrahydro furane (TCA ou Tolérable concentration in air du RIVM à $35 \mu\text{g.m}^{-3}$). A défaut et étant donné le peu d'informations disponibles, cette VTR peut servir de référence pour les 2-méthyl furane et 2-éthyl furane. Des concentrations pour ces deux composés sont disponibles dans le biogaz épuré. Les calculs d'expositions donnent des résultats qui, en fonction du scénario, vont de $3,8.10^{-4}$ à $4,2.10^{-2} \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le 2-éthyl furane et de $7,5.10^{-4}$ à $8,3.10^{-2} \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le 2-méthyl furane (hypothèse de ventilation : 0,5 v/h). Ces concentrations sont faibles et très inférieures à la VTR du tétrahydrofurane. Un seul éther (l'éthylether) a été retrouvé lors de l'analyse de la bibliographie dans du biogaz brut ; sa concentration d'exposition ($0,02 \mu\text{g.m}^{-3}$) étant négligeable au regard de sa VME ($308000 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ces composés ne semblent donc pas présenter de risque sanitaire.

■ Les esters

Aucune VTR n'est définie pour les esters retrouvés dans les biogaz. Peu d'informations sont disponibles sur la toxicité de ces composés. Une étude assez ancienne montre que des animaux d'expérience exposés à 2 000 ppm pendant 4 h ne présentent aucun signe de toxicité alors qu'à 4 450 ppm, dans les mêmes conditions, des lésions hépatiques et une anémie étaient observées (National Library of Medicine (NLM), 1992). Une autre observation révèle que des travailleurs habituellement exposés à l'acétate d'éthyle à des teneurs variant de 400 ppm (1400mg.m^{-3}) à 1 500 ppm (5250mg.m^{-3}) ne présentaient aucun signe néfaste. Des VME ont été définies pour certains esters (acétate d'éthyle, acétate de méthyle, acétate butyle et de propyle). Elles varient de 610 000 à 1 400 000 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations d'exposition, calculées par le modèle, même dans les conditions les plus défavorables (biogaz brut, ventilation 0,5 v/h) sont très faibles : environ 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'ester le plus important sur le plan quantitatif (acétate d'éthyle), soit un rapport VME/concentrations d'exposition de plus de 46 000. Ce rapport devient supérieur à 8 000 000 si on prend les concentrations du biogaz épuré. Malgré le manque de VTR pour ces substances et étant donné les concentrations très faibles, on peut considérer que les esters ne semblent pas, dans ces conditions, présenter de risque sanitaire.

■ Composés soufrés et mercaptans

Deux catégories de composés constituent ce groupe : des molécules aliphatiques soufrées ou portant une fonction thiol et des molécules aromatiques (thiophène, benzothiophène ou benzothiazole). Seul le disulfure de carbone dispose de VTR (VTR la plus faible = $100 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les autres molécules aliphatiques de ce groupe n'ont pas de VTR, mais leur toxicité est considérée comme faible. Les experts ont choisi de prendre la VTR du disulfure de carbone comme référence pour ces molécules. Les concentrations d'exposition calculées par ce modèle sont très faibles, même en utilisant les données provenant du biogaz brut. Ces molécules ne semblent donc pas présenter de risque sanitaire dans le biogaz.

³⁵ Valeur Moyenne d'Exposition, VLEP « chronique » française

³⁶ Occupational Exposure Limits, équivalent des VLEP au niveau européen

L'évaluation des thiophènes est plus délicate car il y a très peu de données toxicologiques et, de plus, certains thiophènes présentent une mutagénicité similaire à celle du benzo[a]pyrène (Sinsheimer et al., 1992). Ainsi, étant donné l'absence de données toxicologiques et de façon à être très conservateur, on peut envisager de prendre la VTR du benzène comme référence pour le thiophène et la VTR du naphthalène pour le diméthylbenzothiophène et le 2-méthylbenzothiophène. Les concentrations disponibles proviennent uniquement des analyses de biogaz brut. Suivant le modèle, les expositions sont proches des VTR du benzène ou du naphthalène en cas d'exposition chronique. Il n'y a pas de données concernant le biogaz épuré, mais d'après l'efficacité de l'épuration, il est fortement probable que les concentrations soient diminuées d'un facteur supérieur à 10. Dans ces conditions, les thiophènes ne semblent pas présenter de risque sanitaire.

■ Les alcools

Pour les alcools, seules des VTR ont été retrouvées pour le méthanol et les quotients de dangers sont pratiquement nuls quelque soit le schéma d'exposition (aigu ou chronique) ; en considérant que le méthanol est le plus toxique des alcools retrouvés dans le biogaz et que c'est l'alcool ayant les concentrations d'exposition les plus élevées, on peut écarter un risque pour les autres alcools retrouvés dans le biogaz.

■ Les siloxanes

Les siloxanes peuvent être retrouvés dans des biogaz issus de décharges (Rasi *et al.*, 2007; Schweigkofler et Niessner, 2001) et de boues de STEP (Dewil *et al.*, 2006; Dewil *et al.*, 2007). Ils rentrent dans la composition de produits cosmétiques. Ainsi, certains de ces composés, comme le D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane) et le D5 (décaméthylcyclopentasiloxane) ont été bien étudiés du fait de cet usage spécifique (Siddiqui *et al.*, 2007b; Siddiqui *et al.*, 2007a) et permettent d'évaluer qualitativement l'impact sanitaire que pourraient avoir ces composés dans le cadre du biogaz (en plus d'un impact technologique décrit).

Si le D4 et le D5 semblent avoir un effet inducteur d'un cytochrome P450, des effets perturbateurs endocriniens sont aussi suspectés pour ces molécules. Ces composés sont décrits comme ayant une faible toxicité par voie orale et par inhalation, l'effet perturbateur endocrinien pouvant alors être considéré comme le plus sensible. Des NOAEL de 2400 et 3600 mg.m⁻³ (considérant des effets sur la reproduction chez la rate) ont été décrits respectivement pour le D5 et le D4. Un NOAEL de 6500 mg.m⁻³ considérant les effets sur le système immunitaire de la rate a été décrit pour le D4 (Siddiqui et al., 2007a).

En appliquant la modélisation à des teneurs en D4 et D5 retrouvés dans des ISDND et des biogaz de boues de STEP, selon le schéma d'exposition chronique à un taux de ventilation de 0,5 h⁻¹, on obtient des concentrations d'exposition de l'ordre de 0,1 µg.m⁻³ pour ces 2 composés, soit largement inférieures aux NOAEL citées ci-dessus.

De même, des sujets sains ont été exposés à des concentrations de 120 mg.m⁻³ de D4 pendant 1 heure sans qu'aucun effet ne soit observé (Looney et al., 1998); la modélisation pour une exposition aiguë dans 1 m³ donne une exposition à 3,4 µg.m⁻³.

Pour les procédés d'épuration (Hagmann et al., 2001) la méthode de refroidissement à -25°C en continu a une efficacité de 25,9 %, la méthode de congélation à -70°C en continu a une efficacité de 99,3 %, la méthode utilisant le charbon actif (non-continu) a une efficacité supérieure à 99,1 % et la méthode de lavage avec un solvant en continu a une efficacité de 60 %.

Ainsi, même si les données sont incomplètes, cette évaluation qualitative sur 2 composés de la famille des siloxanes indique que les marges de sécurité semblent suffisantes pour écarter un risque sanitaire dû à l'exposition aux siloxanes par le biogaz.

■ Les Phosphines ou hydrures de phosphore

Les déchets animaliers constituent la principale source de phosphines. Les données quantitatives concernant ces composés sont rares. Le degré de confiance dans ces données semble limité, d'autant plus que l'origine du biogaz utilisé pour les analyses n'est pas clairement décrite dans les publications consultées. Cependant les concentrations maximales retrouvées dans des biogaz bruts issus de décharges varient entre $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Roels et al., 2002) et $18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Glindemann et al., 2005). En modélisant ces valeurs selon le schéma d'exposition chronique retenu pour cette étude et en comparant les valeurs ainsi obtenues à la VTR retenue par l'US EPA ($\text{RfC}=0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), on obtient des quotients de dangers de respectivement 0,4 et 0,9 pour ces effets chroniques lors de la phase d'allumage.

Les phosphines sont des molécules polaires et modérément solubles dans l'eau. Différents systèmes d'épuration sont efficaces pour diminuer leurs taux tels que le lavage à l'eau. L'utilisation du charbon actif imprégné (Ma et al., 2008) apparaît aussi être une bonne méthode de traitement. De même, les zéolites (matériau utilisé pour préparer les tamis moléculaires) peuvent aussi être utilisées pour traiter un gaz contenant des phosphines (Li et al., 2008).

En conclusion, les phosphines sont assez spécifiques des déchets animaliers. L'utilisation de systèmes d'épuration efficaces sur ces composés semble écarter un risque sanitaire du à l'exposition par le biogaz.

3.6.3 Comparaison avec d'autres études

Afin de croiser et de vérifier les résultats de l'analyse du GT, les résultats d'autres rapports ont été étudiés et sont brièvement présentés ci-dessous.

En 2004, l'InVS a publié un rapport intitulé « Stockage des déchets et santé publique » (InVS, 2004). Une évaluation de risque a été faite pour déterminer l'impact sanitaire des effluents liquides (lixiviats) et gazeux de 3 types de sites de stockage d'ordures ménagères sur les populations environnantes. La démarche d'évaluation de risque pour l'exposition chronique, assez similaire à celle menée dans ce rapport, conduit à 2 scénarii (un moyen et un haut) par voie d'exposition considérée (ingestion et inhalation). L'examen des résultats brut du scénario haut pour l'inhalation a permis d'isoler 2 composés : l'hydrogène sulfuré (QD à 65) et le chrome VI (ERI à 1×10^{-5}). En ce qui concerne les expositions aiguës, seul l'hydrogène sulfuré pouvait entraîner des effets toxiques avec la méthodologie utilisée. Une analyse de la littérature avait permis d'identifier le benzène et le 1,1,2-trichloroéthane comme potentiellement à risque pour l'exposition par inhalation (non confirmé dans leur analyse). Les auteurs modèrent les résultats pour l'inhalation des métaux en raison de données extrêmement restreintes et insistent sur l'utilisation d'hypothèses conservatrices pour la modélisation des expositions ainsi que sur la grande variété des données utilisées.

L'Agence environnementale anglaise a mené une étude sur les composés traces retrouvés dans les décharges anglaises (étude de composition et d'émission) (Parker et al., 2002). La démarche a consisté à rechercher dans la littérature, puis par des analyses (études réalisées sur la base de données issues de 75 sites de stockages), les composés traces du biogaz. Une hiérarchisation des composés a ensuite été effectuée en croisant des données toxicologiques, les concentrations moyennes dans les biogaz et certaines caractéristiques physiques (diffusion, solubilité). Ainsi, sur le classement des 25 substances jugées comme prioritaires, 2 n'ont pas été identifiées par les recherches bibliographiques du GT : le 1,3-butadiène et le 2-butoxyéthanol. Pour rappel, les décharges anglaises pouvaient à la fois contenir des déchets d'origine domestique et industrielle. En France, le contexte réglementaire pour la gestion des décharges est différent ; sites dédiés aux déchets dangereux provenant de l'industrie par exemple.

D'autres synthèses faites par des groupes de travail européens (BIOCOMM, 2004; Marcogaz, 2006; Persson *et al.*, 2006; Van Burgel *et al.*, 2008) ou par des sociétés spécialisées dans l'évaluation de risque (KIWA N.V., 2007) ont permis d'identifier des familles de composés pouvant présenter des risques technologiques ou sanitaires. Ainsi, pour le versant technologique ont été identifiés les siloxanes et des acides (sulfurique ou chlorhydrique) pouvant porter atteinte à l'intégrité des réseaux ou appareils utilisés pour la combustion des biogaz (chaudières, tables de cuisson...). Pour la partie sanitaire, les composés sont discutés par famille: il s'agit des composés organochlorés, des BTX (benzène, toluène, xylènes), des dioxines et HAP, des composés sulfurés et des métaux lourds. D'autres composés sont rapportés : les hydrures de phosphore, l'acide cyanhydrique (HCN), l'ammoniac (NH₃) ou encore les particules et les poussières. De plus, GDF a transmis une partie des travaux que la société a effectués sur les biogaz (évaluation de risque faite au début des années 2000) ; ces résultats, non rapportés car confidentiels, apportent peu d'éléments nouveaux, les composés isolés ayant déjà été identifiés par le groupe.

Globalement, tous les composés identifiés dans ces différentes synthèses l'ont aussi été par le GT et pris en compte dans l'évaluation de risque (de manière quantitative ou qualitative). Dans le cas où un composé n'a pas été identifié par le GT, le contexte, *a minima*, dans lequel il a été isolé, a été discuté (exemple du 1,3-butadiène).

4 Risques microbiologiques

La partie relative aux risques microbiologiques à été soumise le 4 février 2007 au CES « Evaluation des Risques liés aux Eaux et Agents Biologiques », celui-ci a approuvé les conclusions du groupe de travail.

4.1 Recherche bibliographique

4.1.1 Etat des connaissances

La recherche bibliographique a débuté en octobre 2002 dans le cadre des travaux d'une thèse (Moletta, 2005), elle s'est poursuivie jusqu'en décembre 2007 pour les travaux de la saisine « biogaz ».

Les bases de données bibliographiques utilisées pour la partie traitant des aspects microbiologiques sont Science Direct et Pubmed avec les mots clés suivants : bioaerosol, airborne, PCR, biogas, gas, air.

L'analyse bibliographique a permis d'isoler six documents qui ont été utilisés pour la présente étude dont deux se réfèrent spécifiquement au biogaz. Les études sont détaillées dans l'Annexe 22.

Les données bibliographiques relatives à la composition microbiologique des biogaz sont rares. Leur analyse ainsi que la comparaison avec d'autres milieux peuvent s'avérer complexes compte tenu de la différence qu'il existe entre les méthodes de détection utilisées.

4.1.2 Les méthodes de détection

Les méthodes d'étude actuelles en microbiologie de l'environnement sont de type pasteurienne ou moléculaires. Chacune ne donne qu'une image partielle de la réalité.

■ Les méthodes pasteurienne ou classiques (isolement et culture)

Elles prennent en compte la viabilité mais sont limitées par le faible nombre de micro-organismes cultivables (moins de 1 %) et ne prennent pas en compte les états physiologiques transitoires de non cultivabilité (viable non cultivable). Les caractéristiques de cette méthode d'analyse microbienne sont les suivantes :

- répertorie uniquement les micro-organismes viables ;
- détecte une faible proportion des micro-organismes présents même dans des conditions « favorables » ; par exemple on considère que dans les stations d'épuration 1 à 15 % au maximum des micro-organismes sont cultivables ;
- favorise les opportunistes (exemples *Escherichia Coli* et staphylocoques, pathogènes opportunistes) ce qui peut induire un biais dans l'analyse et dans l'interprétation des résultats par une surestimation de ces micro-organismes. Cependant, il existe aussi des micro-organismes pathogènes et viables mais non cultivables.

■ Les méthodes moléculaires ou globales

Elles donnent une vision assez complète des bactéries et eucaryotes présents (protozoaire, levure, champignon, algue) sans indication sur leur viabilité. Les caractéristiques de cette technique sont les suivantes :

- permet de détecter la majorité des micro-organismes, mais seule une fraction de ces micro-organismes est identifiable en comparant leurs séquences ADN à des séquences connues ;
- ne permet pas de discriminer l'ADN issu de micro-organismes lysés ou non lysés ;
- peut générer des biais dus, entre autre, à l'extraction de l'ADN et/ou à l'amplification par PCR.

4.2 Composition microbiologique des biogaz

Le biogaz brut est issu d'un procédé microbiologique de digestion anaérobie. Ce procédé nécessite une flore anaérobie spécifique retrouvée en aérosol dans le biogaz. Cette flore s'ajoute à la flore présente « naturellement » dans les déchets dont la composition microbiologique est variable.

La microflore du biogaz épuré est composée à la fois des micro-organismes non éliminés lors du processus d'épuration et de ceux qui peuvent être apportés lors du processus (exemple : lavage).

Sous le terme générique de micro-organismes, trois catégories d'organismes éventuellement pathogènes sont associées : les bactéries, les eucaryotes et les virus. Chaque catégorie est observable séparément. Les métabolites associés (exemples : endotoxines, exotoxines et mycotoxines) doivent aussi être pris en compte.

4.2.1 Micro-organismes

■ Biogaz brut

▶ Aspect qualitatif :

La composition de la flore du biogaz n'est, en proportion, pas la même que celle du digesteur dont il est issu. On observe une aérosolisation différentielle dont les mécanismes ne sont pas encore connus favorisant certaines bactéries au détriment d'autres. Ceci est mis en évidence grâce à des fingerprints³⁷ permettant de comparer des images globales de la microflore du biogaz et du digesteur d'origine (Moletta, 2005).

L'étude moléculaire montre, d'une part, une très grande diversité d'espèces (>183 espèces différentes) et, d'autre part, une fraction importante de bactéries aérobies (18 %) généralement peu attendues en milieu anaérobie, issues de l'aérosolisation différentielle (Moletta, 2005).

L'étude par culture identifie une majorité de pathogènes opportunistes (Vinneras *et al.*, 2006). Cependant, la culture favorise les micro-organismes opportunistes comme les pathogènes. De plus les analyses effectuées proviennent des condensats et non du biogaz.

▶ Aspect quantitatif :

Des travaux récents (Moletta *et al.*, 2007) traitent des résultats d'une détection moléculaire et d'un dénombrement (observation au microscope) dans six biogaz différents³⁸. Les résultats obtenus pour les procaryotes indiquent la présence de 6.10^5 à 2.10^7 cellules.m⁻³ de biogaz. Ces résultats sont statistiquement identiques pour cinq des six biogaz étudiés. Concernant les eucaryotes les comptages identifient entre 1.10^4 et 2.10^5 cellules.m⁻³.

La fraction cultivable des micro-organismes (bactéries et champignons) est de 10 à 100 cfu.m⁻³ (Vinneras *et al.*, 2006) et comparable d'un point de vue quantitatif à celles retrouvées dans l'air des salles blanches (Li et Hou, 2003). Ces deux valeurs (microscopie et culture) sont cohérentes car 1

³⁷ Fingerprints : empreintes moléculaires

³⁸ Les biogaz produits proviennent de déchets industriels laitiers, déchets d'élevage, déchets ménagers de CET et biodéchets de digesteurs thermophile et mésophile.

% de bactéries cultivables correspond à la valeur souvent retrouvée dans de nombreux environnements. Aucune donnée quantitative n'est disponible sur les virus.

L'aérosolisation différentielle a été quantifiée par PCR quantitative. Les procaryotes anaérobies stricts tels que les archées méthanogènes et les bactéries du groupe des synergistes sont 100 fois moins présents dans le biogaz que dans le digesteur. A l'inverse, les *Staphylococcus* spp. et *Propionibacterium acnes* sont 100 fois plus présents dans le biogaz que dans le digesteur.

■ Biogaz épuré

Très peu de données sont disponibles sur le biogaz épuré. Le biogaz épuré distribué au domicile (au niveau du brûleur) peut théoriquement contenir des micro-organismes issus du biogaz brut ayant survécu à l'épuration, mais aussi des micro-organismes apportés lors du processus d'épuration ou par l'existence d'un éventuel biofilm dans les canalisations. Les apports proviendraient essentiellement des eaux de lavage lors des processus d'épuration. Leur qualité microbiologique est à prendre en compte.

D'autres actions (épuration, compression etc.) peuvent avoir une activité biocide cependant leurs impacts potentiels sur les micro-organismes ne sont pas documentés. Lors de la compression à 16 bars (pression du réseau de distribution), la température atteinte (70°C, audition GDF, 2007) ne permet pas de conclure quant à l'impact bactéricide.

Les seules données quantitatives disponibles correspondent à la fraction cultivable d'un biogaz après séchage et avant compression. Les valeurs retrouvées sont proches de celles du biogaz brut et varient entre 11 et 65 cfu.m⁻³ avec un ratio bactéries/champignons de 60 à 85 %.

Le relargage de particules de biofilm éventuellement présent sur les canalisations est aussi possible mais non documenté. Une étude (Zhu *et al.*, 2003) aborde la problématique des biofilms dans le gaz naturel et considère uniquement son impact corrosif sur le réseau.

4.2.2 Toxines et autres composés produits par les micro-organismes

Des toxines ont été identifiées comme composants potentiels des biogaz. Une recherche bibliographique a donc été menée sur les différentes toxines afin d'évaluer la probabilité d'exposition d'un individu à ces toxines.

■ Endotoxines

Les endotoxines sont des constituants de la paroi des bactéries Gram négatives qui sont libérés lors de la lyse et de la multiplication de celles-ci. Généralement de nature glucidolipoprotéique, thermostables et solubles dans l'eau, elles conduisent à des symptômes respiratoires : fièvre d'inhalation ou ralentissement de la fonction respiratoire suivant le type d'exposition aiguë ou chronique. La littérature reporte des valeurs moyennes du bruit de fond entre 0,3 UE.m⁻³ (unité endotoxine) et 4,4 UE.m⁻³ dans l'air de zones urbaines et entre 1,3 et 30 UE.m⁻³ dans l'environnement industriel (INERIS, 2007). A ce jour, le manque de donnée ne permet pas la fixation de VLEP³⁹. La commission internationale de santé au travail (ICOH) propose cependant un niveau sans risque de 100 UE.m⁻³ (INERIS, 2007). Des valeurs basses d'endotoxines (<12 EU.m⁻³) sont retrouvées dans l'ambiance des alvéoles d'un site de stockage d'ordures ménagères. La présence d'endotoxines a été détectée sans être quantifiée dans les condensats après le lavage du biogaz (Vinneras *et al.*, 2006).

³⁹ Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

■ Exotoxines

Les exotoxines sont des protéines extracellulaires, sécrétées ou injectées. La production d'une toxine est spécifique d'une espèce bactérienne qui est à l'origine d'une pathologie propre (ex : *Clostridium tetani* et la toxine tétanique). Les exotoxines protéiques ressemblent aux enzymes: dénaturation par la chaleur pour la plupart, activité biologique (catalytique pour la plupart), spécificité d'action.

■ Mycotoxines

La toxicité d'une moisissure est essentiellement due à la production de métabolites secondaires appelés mycotoxines. Pour des raisons historiques et économiques, la plupart des études de toxicité ont trait à l'ingestion d'aliments contaminés, l'inhalation de ces toxines peut également être à l'origine de troubles toxiques. Des études récentes ont ainsi montré que des doses identiques de ces mycotoxines peuvent être plus toxiques inhalées qu'ingérées et que l'introduction de ces toxines dans l'appareil respiratoire peut entraîner des allergies graves ou des symptômes non spécifiques tels que maux de tête, de gorge, alopecie, grippe, diarrhée, fièvre... Les conséquences de l'inhalation de mycotoxines sont soupçonnées d'être particulièrement graves chez certaines catégories de personnes telles que les nourrissons. De plus, plusieurs de ces toxines sont stables et leur toxicité peut persister longtemps y compris lorsque les éléments fongiques ne sont plus viables. Cependant, il n'existe actuellement pas de données sur la persistance de cette toxicité (Moularat, 2005). Dans le biogaz, on retrouve des champignons producteurs de mycotoxines tels que *Cladosporium cladosporioides* et *Aspergillus terreus* (Moletta, 2005). Cependant, à ce jour, les données ne sont pas suffisantes pour caractériser la toxicité des mycotoxines par inhalation.

Les toxines sont libérées par la lyse des cellules qui peut se produire au cours de la méthanisation. L'épuration doit être efficace pour éliminer ces substances qui ne devraient donc pas présenter de risques pour l'utilisateur.

4.3 Identifications des dangers : comparaison de la composition des biogaz avec différents environnements

Dans un environnement non stérile, les micro-organismes contenus dans le biogaz épuré doivent être comparés à ceux présents dans l'air ambiant et à ceux présents dans le gaz naturel.

Deux études traitant du gaz naturel ont été identifiées (Vinneras *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2003). Néanmoins, les résultats de l'étude de Zhu ne portant pas directement sur le gaz naturel mais sur le condensat et les biofilms, la comparaison avec la composition microbiologique des biogaz sera limitée.

La très grande diversité spécifique de l'air, du gaz naturel et du biogaz ne permet pas de comparaison pertinente en termes d'espèces. Par contre, à un niveau phylogénétique plus élevé (exemple : protéobactéries, bactéries Gram positive, etc.) la comparaison est possible. Sur la proportion des différents phyla, les biogaz sont plus proches de l'air que des digesteurs anaérobies (Moletta *et al.*, 2007). Des micro-organismes ont été observés dans le gaz naturel sans avoir été identifiés (Vinneras *et al.*, 2006).

Par dénombrement au microscope, la densité de bactéries est globalement la même entre air et biogaz brut ($10^6 \cdot \text{m}^{-3}$) (Moletta, 2005). Par culture la densité des bactéries mesurées dans l'air, est très variable (de $10^2 \text{ cfu} \cdot \text{m}^{-3}$ à $10^5 \text{ cfu} \cdot \text{m}^{-3}$) (Tableau 10). Les valeurs disponibles pour les biogaz bruts ou épurés (10 à $100 \text{ cfu} \cdot \text{m}^{-3}$) sont proches d'airs purifiés.

Enfin, il apparaît que les résultats de l'analyse microbiologique du biogaz avant injection dans le réseau et ceux du gaz naturel au niveau du brûleur sont comparables pour la partie cultivable (Vinneras *et al.*, 2006).

Tableau 10: Quelques valeurs (air) cultures bactéries totales CFU.m⁻³

Pièce	Valeur (CFU.m ⁻³)	Sources
pièce blanche	50-150	Dharan and Pittet, 2002
pièce blanche	0-319	Li and Hou, 2003
Porcherie	3-14.10 ⁶	Chang et al, 2001
Porcherie	2-6.10 ⁴	Predicala et al, 2002
Porcherie	3.10 ⁴	Chang et al, 2001
Elevage veau	6.10 ⁴	Blom et al, 1984
Fabrique de cigare	1-10.10 ⁴	Reiman and Uitti, 2000
Station d'épuration	1-2-10.10 ³	Brandi et al, 2000
Epandage de boue	1.10 ⁵	Pillai et al, 1996
Décharge	1.10 ³	Huang et al, 2002
Air intérieur	5.10 ³	Gorny et Dutkiewicz, 2002
Biogaz	10-100	Vinneras et al, 2006

4.4 Discussions

Comme présenté dans le contexte, les pays européens qui injectent ou envisagent l'injection de biogaz, se préoccupent différemment du risque microbiologique :

- ▶ Certains pays se sont intéressés aux risques microbiologiques. La Suède a conclu à l'absence de risque sur la base de l'étude de Vinneras de 2006.
- ▶ L'Allemagne se serait également servie de cette étude et de la comparaison avec la densité microbienne environnante pour écarter un éventuel risque microbiologique.
- ▶ Dans les autres pays, la prise en compte des aspects microbiologiques n'est pas clairement rapportée.

Selon les résultats de la présente étude, les effets positif ou négatif des traitements d'épuration ne peuvent être actuellement évalués. Par conséquent, seules les données disponibles concernant le biogaz brut sont exploitables. La vision quantitative de la microbiologie du biogaz montre un niveau inférieur à celui de l'air ambiant. D'un point de vue qualitatif, une fraction des micro-organismes du biogaz sont des pathogènes opportunistes, pathogènes aussi présents dans l'air.

Il apparaît aussi que les résultats de l'analyse microbiologique du biogaz avant injection dans le réseau et ceux du gaz naturel au niveau du brûleur sont comparables. Selon les experts, il manque néanmoins une mesure des micro-organismes du biogaz au niveau du brûleur pour pouvoir émettre une conclusion plus argumentée.

Le scénario d'exposition, fixé par le groupe de travail (3.5.3), considère d'une part, une exposition aiguë à un volume de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (0,4 litres) de biogaz émis lors de la phase d'allumage, et, d'autre part, l'élimination des micro-organismes lors de la combustion. De plus, on considère que la densité de bactéries est globalement la même entre air et biogaz brut ($10^6 \cdot \text{m}^{-3}$). Dans ces conditions, l'apport des micro-organismes issus du biogaz peut être mis en perspective de ceux quotidiennement respirés. Dans le cas où les $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de biogaz émis dans la pièce sont entièrement inhalés, les micro-organismes 'biogaz' respirés ne représenteraient que 1/50 000 des micro-organismes respirés totaux (sur la base d'un volume inspiré moyen chez l'homme de 20 m^3 par jour). De plus, les doses infectieuses les plus faibles sont de 10 à 100 agents cultivables pour les agents les plus pathogènes (Institut de Recherche Robert Sauvé en Santé et en Sécurité au Travail (IRSST), 2007). Pour atteindre cette dose infectieuse il faudrait inhaler de 0,1 à 1 m^3 de

biogaz contenant 100 microorganismes cultivables par m³ dans l'hypothèse où ils seraient tous pathogènes.

Il reste des incertitudes sur la présence d'éventuels biofilms dans le réseau et de la possibilité d'une recolonisation du gaz lors de son trajet dans le réseau. Très peu de données sont disponibles sur des biofilms dans les canalisations de gaz (naturel ou biogaz) mais le risque n'apparaît pas différent pour ces 2 types de gaz, d'autant plus que, dans le cas du biogaz, le séchage du gaz rend improbable le développement et le relargage de micro-organismes par l'intermédiaire d'un biofilm.

En l'état actuel des connaissances, il ne semble donc pas y avoir de signaux d'alerte concernant l'aspect microbiologique du biogaz (microorganismes et toxines).

5 Conclusions du groupe de travail

Cette étude a permis de synthétiser les données bibliographiques de compositions pour des biogaz issus de différentes origines et de mettre au point une méthodologie d'évaluation des risques adaptée à la problématique posée. En effet, il existe actuellement peu de données sur la composition chimique et microbiologique du biogaz épuré et du gaz naturel. De ce fait, l'évaluation des risques a été réalisée sur la base des données de composition issues de biogaz brut et sur des hypothèses maximalisantes. Les résultats ont ensuite été discutés en fonction des caractéristiques des systèmes d'épuration appliqués sur ces biogaz bruts et des quelques données disponibles pour le biogaz épuré et le gaz naturel. Enfin, le GT a voulu vérifier si les spécifications, émises par GDF pour l'injection de gaz autre que du gaz naturel dans le réseau, permettraient de protéger les utilisateurs des potentiels risques sanitaires liés au biogaz.

Les résultats de l'analyse de risque sont résumés ci-dessous :

- Concernant le risque chimique lié à l'exposition aux composés susceptibles d'être présents dans le biogaz lors de la phase d'allumage :
 - Dans un premier temps, l'EQRS basée sur les données bibliographiques de composition de biogaz bruts d'installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) a mis en évidence un risque sanitaire⁴⁰ pour certains composés : l'hydrogène sulfuré, le benzène, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le chrome, ainsi que certains composés organochlorés, tels que le chlorure de vinyle, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, le tétrachlorométhane et le 1-4 dichlorobenzène.
 - L'EQRS basée sur les données bibliographiques de composition de biogaz épuré a ensuite permis d'écarter un risque pour l'hydrogène sulfuré et les composés organochlorés.
 - Pour l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le benzène et le chrome, composés non renseignés dans les publications retenues pour l'analyse du biogaz épuré, le GT estime que les systèmes d'épuration réduisent fortement leurs concentrations, ce qui doit permettre d'écarter les risques liés à ces composés en phase d'allumage. De plus pour le chrome, il faut noter que l'hypothèse qui considère que tout le chrome est présent sous forme hexavalente est peu probable du fait de l'instabilité du chrome VI. Pour le benzène, il n'a pas été mis en évidence de risque lors de l'EQRS sur les biogaz bruts issus de méthanisation en digesteur.
- Concernant le risque chimique lié à l'exposition aux résidus de combustion lors de la phase de cuisson :
 - L'EQRS basée sur les données bibliographiques de composition de biogaz épuré n'a pas mis en évidence de risque sanitaire selon les hypothèses adoptées.
 - L'EQRS basée sur les données bibliographiques de composition de gaz naturel met en évidence un risque lié à l'arsenic, au chrome, nickel, cadmium, formaldéhyde et benzène. Cependant ce risque, basé sur les données de composition du gaz naturel n'est pas spécifique du biogaz.
- Concernant le risque microbiologique, le GT considère qu'il n'y a pas de signaux d'alerte (qu'il s'agisse des microorganismes ou des toxines) dû au faible nombre de micro-organismes auxquels un utilisateur serait exposé (biogaz épuré libéré avant combustion).

⁴⁰ Risque sanitaire si le QD >1 ou ERI > 10⁻⁶

- Enfin, le GT a étudié les spécifications techniques émises par GDF pour l'injection de gaz autre que du gaz naturel dans le réseau. Les résultats sont résumés ci-dessous :
 - Pour les composés émis en phase d'allumage, les seuils imposés par les spécifications concernant l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, le cyanure d'hydrogène et le mercure, protègent d'un risque sanitaire ;
 - Pour les résidus de combustion et dans l'hypothèse où tout le soufre se transforme en dioxyde de soufre et tout le fluor en acide fluorhydrique, les spécifications n'apparaissent pas suffisantes pour protéger contre les risques potentiels liés au soufre et au fluor. Le GT attire l'attention sur le fait que ces spécifications n'ont pas été construites sur la base de considérations sanitaires mais qu'elles ont été établies pour protéger le réseau. La spécification du fluor a été mise en place pour protéger contre un risque de corrosion des canalisations dû à l'acide fluorhydrique ; les taux relevés dans la littérature ne présentent pas de risque à l'issue de l'EQRS. Quant au soufre, il est apporté par l'ajout de composés odorisant (THT) dans le biogaz et dans le gaz naturel pour prévenir d'un risque en cas de fuite.

Compte tenu des hypothèses retenues et des résultats de l'ERS, le GT considère que l'injection dans le réseau de biogaz épuré ne semble pas présenter de risque supplémentaire pour les usagers, comparativement au gaz naturel, à condition que :

- Les biogaz concernés soient issus de déchets non dangereux⁴¹ tels que les :
 - biogaz issus de la méthanisation en digesteur de biodéchets triés à la source ou de déchets ménagers;
 - biogaz issus de la méthanisation de déchets organiques agricoles (effluent d'élevage et déchets végétaux), de déchets de la restauration collective et déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire ;
 - biogaz issus de déchets ménagers et assimilés en installation de stockage des déchets non dangereux.

Compte tenu de la spécificité des boues de STEP et des déchets industriels, le GT considère, notamment en raison de la grande variabilité qui caractérise ces activités, qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour écarter un risque lié à l'injection dans le réseau de biogaz issu de ce type de déchets. Si les biogaz issus de tels déchets devaient faire l'objet d'une injection dans le réseau, le GT recommande qu'une nouvelle ERS fondée sur des analyses de composition de ces biogaz soit conduite préalablement à l'injection.

- L'épuration du biogaz permette de respecter les spécifications techniques de l'opérateur. En effet, les données disponibles sur la composition des biogaz épurés montrent que les procédés d'épuration (détaillé dans ce rapport), mis en œuvre pour respecter ces spécifications, sont aussi efficaces vis-à-vis des éléments traces. Ainsi, ces procédés doivent permettre de maîtriser les teneurs en éléments susceptibles de présenter un risque sanitaire (certains métaux, COV).

Le GT souligne que des modifications de ces spécifications d'injection peuvent avoir un impact sur les conditions et performances de l'épuration du biogaz et modifier de ce fait les conclusions du GT et donc justifier une nouvelle évaluation.

Par ailleurs le GT recommande, en termes d'acquisition de connaissance, la conduite d'études portant sur les thèmes suivants :

⁴¹ Décret n°2002-540 du 18-04-2002, relatif à la classification des déchets (transposition de la Décision 2001-573-CE qui établit la liste des déchets et de la Directive 91-689-CE qui définit un déchet dangereux)

- le développement de traceurs ou indicateurs pour le suivi régulier de la qualité du biogaz et l'efficacité des systèmes d'épuration. Le GT relève que les BTX sont utilisés aux Pays Bas et proposés au Canada comme indicateurs ;
- la teneur en éléments trace (notamment la teneur arsenic, chrome, nickel, cadmium, du formaldéhyde, du benzène et composés halogénés) de biogaz épurés et de gaz naturels avant et après combustion ;
- la documentation de l'efficacité des différents systèmes d'épuration sur les éléments traces ;
- l'acquisition de connaissances sur les micro-organismes, en particulier pathogènes, présents dans le gaz naturel et les biogaz.

6 Bibliographie

- AD-NETT2000. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes : information networks - technical summary on gas treatment. H0489.A0/R002/TS/GR.
- ADEME2004a. Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets : CSD - Chanceaux-près-Loches (37). COVED.
- ADEME2004b. Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets : CSD - Saint Sulpice (31). COVED.
- ADEME2006. Mesure d'émissions de polluants dans l'air et dans l'eau. Veolia Propreté.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne2006. La méthanisation des effluents industriels : retour d'expériences sur le bassin Adour-Garonne. Solagro.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, Solagro2001. La digestion anaérobie des boues urbaines sur le bassin Adour-Garonne : Etat des lieux, état de l'art. Solagro. 4ème trimestre.
- Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie2001. Gérer le gaz de décharge - techniques et recommandations. Solagro. Réf. : 3939. ADEME centre d'Angers. Collection : Connaître pour agir.
- Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie2007. Biogaz issu de la mise en décharge : comment optimiser son captage? Solagro. Réf. : 5973. Collection : Connaître pour agir.
- Allen MR, Braithwaite,A, Hills,CC1997. Trace organic compounds in landfill gas at seven U. K. waste disposal sites. Environmental Science & Technology 31(4), 1054-1061.
- Andersen A2006. Final report on the safety assessment of benzaldehyde. Int.J.Toxicol. 25 Suppl 1, 11-27.
- ASTEE2003. Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre d'une étude d'impact d'une U.I.O.M. http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/etud_impact/astee_ei52.pdf.
- ATSDR2000. Toxicological profile for Chromium. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service.
- Belin A2006. Les déterminants de l'évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz de méthanisation en réseau de gaz naturel. Université de Lille 2, Institut Lillois d'Ingénierie de la Santé.
- Berry WJ *et al.*, 2004. Predicting the toxicity of chromium in sediments. Environ.Toxicol.Chem. 23(12), 2981-2992.
- BIOCOMM2004. Interim Report- Regulation Draft of biogas Commercialisation in Gas Grid. Av. Diagonal, 453 Bis, Àtic, 08036 Barcelona, Institut Catala d'Energia.
- BIOCOMM2005. Final Report- Regulation Draft of Biogas Commercialisation in Gas Grid. http://www.icaen.net/uploads/bloc1/ambits_actuacio/Biocomm/Final%20Report.pdf.

- Culhs C2001. Schadstoffbilanzierung und emissionsminderung bei der mechanisch-biologischen abfallbehandlung. Hannover.
- Dewil R, Appels,L, Baeyens,J2006. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management* 47(13-14), 1711-1722.
- Dewil R *et al.*, 2007. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* 74(1), 14-19.
- Doornaert B, Pichard,A2003. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs): Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes: Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. www.ineris.fr/, INERIS.
- Eklund B *et al.*, 1998. Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science & Technology* 32(15), 2233-2237.
- European Collaborative Action1997. Evaluation of VOC emission from buildings products - Solid flooring materials. 18.
- Europoll1997. Centre d'enfouissement technique de Montech : analyses du biogaz. Europoll. (C171 Montech, ;Janvier 2007). Europoll SS 2 rue des amorceaux 78730 Saint Arnoult en Y.
- Feldmann J, Hirner,AV1995. Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *Intern.J.Environ.Anal.Chem* 60, 339-359. Institut of Environmental Analytical Chemistry, University of Essen, D-45117 Essen, Germany.
- Glindemann D *et al.*, 2005. Phosphine in soils, sludges, biogases and atmospheric implications--a review. *Ecological Engineering* 24(5), 457-463.
- Griffiths JF, Barnard,JA1995. High temperature and flame chemistry (T>100K). Flame and combustion. Chapman and Hall. Blackie academic and professional, an imprint of Chapman and Hall Wester Cleddens road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ. Third Edition.
- Hagmann M *et al.*, 2001. Purification of biogas - removal of volatil silicones. 8th International Waste Management and Landfill Symposium : Caligari. In Proceedings Sardinia II, 641-644.
- Hours MPY *et al.*, 2000. Etude des polluants atmosphériques émis dans deux centres de stockage des ordures ménagères : caractérisation et mesure des niveaux d'exposition- mise au point d'outils de suivi en vue de l'évaluation des risques sanitaires. *RECORD et al.*
- IEA2007. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid introduction. Task 37 - Energy from Biogas and Landfill Gas. Persson,M. ; Jonsson,O.; Wellinger, A.
- INERIS1996. Amélioration de la gestion des décharges d'ordures ménagères et assimilées sous l'angle de leur impact environnemental.
- INERIS2002. Caractérisation des biogaz : bibliographie - mesures sur sites. Poulleau, J.
- INERIS2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: BENZALDEHYDE. <http://chimie.ineris.fr/fr/lespdf/metodexpchro/benzaldehyde.pdf>.
- INERIS2006. Traceurs du risque sanitaire sur des installations de stockage – chlorure de vinyle.

- INERIS2007. Endotoxine : Eléments disponibles pour une évaluation des risques sanitaires en lien avec les émissions des installations classées pour la protection de l'environnement. L.DELERY.
- Institut de Recherche Robert Sauvé en Santé et en Sécurité au Travail (IRSST)2007. Guide sur la protection respiratoire contre les bioaérosols. IRSST - Direction des communications 505, boul. De Maisonneuve Ouest Montréal Québec H3A 3C2. Lavoie,J.; Cloutier,Y.; Lara,J.; Marchand,G.
- InVS2004. Stockage des déchets et santé publique. InVS.
- Journal Officiel de la République Française2004. Décret du 15 juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz. no 2004-555.
- Junyapoon S *et al.*, 2000. Programmed temperature vaporization injection (PTV) in the analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) of the constituents of landfill gas. Intern.J.Environ.Anal.Chem 77(4), -337. 348, School of Chemistry and Department of Fuel and Energy, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT UK; Centre for Chemical Sciences, Royal Holloway, University of London, Egham, Surrey, TW20 0EX, UK.
- Kimbrough DE *et al.*, 1999. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29(1), 1-46.
- KIWA N.V.2007. Quality Aspects of Green Gas. Sir W. Churchill-laan 273,P.O. Box 70, 2280 AB RIJSWIJK ZH, The Netherlands, Kiwa N.V.
- Li CS, Hou,PA2003. Bioaerosol characteristics in hospital clean rooms. The Science of The Total Environment 305(1-3), 169-176.
- Li WC *et al.*, 2008. Metal Loaded Zeolite Adsorbents for Phosphine Removal. Industrial & Engineering Chemistry Research 47(5), 1501-1505.
- Looney RJ *et al.*, 1998. Acute respiratory exposure of human volunteers to octamethylcyclotetrasiloxane (D4): absence of immunological effects. Toxicol.Sci. 44(2), 214-220.
- Ma L *et al.*, 2008. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon. Chemical Engineering Journal 137(3), 471-479.
- Marcogaz2006. Injection of Gases from Non-Conventional Sources into Gas Networks: Final recommendations. <http://www.marcogaz.org/>, Marcogaz.
- Moletta M2005. Caractérisation de la diversité microbienne aéroportée des biogaz. place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, Université Montpellier 2.
- Moletta M, Delgenes,JP, Godon,JJ2007. Differences in the aerosolization behavior of microorganisms as revealed through their transport by biogas. Sci.Total Environ. 379(1), 75-88.
- Moularat S2005. Etude de la contamination fongique des environnements intérieurs par la détermination et la mesure de traceurs chimiques spécifiques : application à l'hygiène de l'habitat. Université de Marne la Vallée.

- National Library of Medicine (NLM)1992. Hazardous substances data bank: Ethyl Acetate. N Bethesda, MD.
- Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem), Gastec1992. Evaluation of landfill gas upgrading project Carbiogas B.V. at Nuenen.
- Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem), Gastec1993. Evaluation of landfill gas upgrading project Cogas N.V. at Vasse.
- Niemann M1997. Characterization of Si compounds in landfill gas. 20th Annual Landfill Gas Symposium : Montrey, California. In Proceedings Solid Waste Association of North America (SWANA) .
- Parker T, Dottridge,J, Kelly,S2002. Investigation of the Composition and Emissions of Trace Components in Landfill Gas. R&D Technical Report P1-438/TR. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- Persson M2003. Evaluation of upgrading techniques for biogas. School of Environment Engineering.
- Persson M, Jönsson,O, Wellinger,A2006. Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. <http://www.iea-biogas.net/>, International Energy Agency (IEA).
- Prabucki MJ, Doczyck,W, Asmus,D2001. Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas. 8th International Waste Management and Landfill Symposium : Caligari. In Proceedings Sardinia II, 631-639.
- Rasi S, Veijanen,A, Rintala,J2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. Energy 32(8), 1375-1380.
- RECORD2002. Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables. Gourdon, R. **n°00-118/1A** .
- Roels J, Van,LH, Verstraete,W2002. Determination of phosphine in biogas and sludge at ppt-levels with gas chromatography-thermionic specific detection. J.Chromatogr.A 952(1-2), 229-237.
- Schweigkofler M, Niessner,R1999. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. Environmental Science & Technology 33(20), 3680-3685.
- Schweigkofler M, Niessner,R2001. Removal of siloxanes in biogases. Journal of Hazardous Materials 83(3), 183-196.
- Siddiqui WH *et al.*, 2007a. A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. Reproductive Toxicology 23(2), 202-215.
- Siddiqui WH *et al.*, 2007b. A two-generation reproductive toxicity study of decamethylcyclopentasiloxane (D5) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. Reproductive Toxicology 23(2), 216-225.
- Sinsheimer JE *et al.*, 1992. Genotoxicity of chryseno[4,5-bcd]thiophene and its sulfone derivative. Environ.Mol.Mutagen. 19(3), 259-264.

- Smet E, Van Langenhove,H, De Bo,I1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmospheric Environment* 33(8), 1295-1303.
- Solagro2000. Injection de gaz naturel issu de biogaz dans le réseau de transport - projet SINERG-Site de la DRIMM SA à Montech (82) : Analyses du gaz traité - note technique.
- Statheropoulos M, Agapiou,A, Pallis,G2005. A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins. *Atmospheric Environment* 39(26), 4639-4645.
- Stoddart J *et al.*, 1999. Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. 7th International Waste Management and Landfill Symposium : Caligari. In Proceedings Sardinia 99 II, 489-498.
- U.K.Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency2004. Guidance on gas treatment technologie for Landfill gas engines. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- U.S.Environmental Protection Agency1992. Guidelines for Exposure Assessment. Federal Register 57(104):22888-22938, US EPA.
- U.S.Environmental Protection Agency1997. Exposure factors - Handbook volume III. EPA/600/P-95/002Fc.
- U.S.Environmental Protection Agency1998. Emissions factor documentation for AP42 section 1.4-Natural gas combustion.
- UK Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency2004a. Guidance on gas treatment technologie for Landfill gas engines. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- UK Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency2004b. Guidance on gas treatment technologie for Landfill gas engines. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- UK Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency2004c. Guidance on gas treatment technologie for Landfill gas engines. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- Usine IDEX Environnement A2004. Prélèvement biogaz. Development Center for Chromatography and Mass Spectrometry (DCMS). (Projet IDE 040713). Amiens.
- Van Burgel M, Florisson,O, Pinchbeck,P2008. Biogas and Other Natural Gas Operation (BONGO): a project under development. Groningen, The Netherlands, Gasunie Engineering and Technology.
- Vinneras B, Schonning,C, Nordin,A2006. Identification of the microbiological community in biogas systems and evaluation of microbial risks from gas usage. *Sci.Total Environ.* 367(2-3), 606-615.
- Whysner J, Williams,GM1996. d-Limonene mechanistic data and risk assessment: Absolute species-specific cytotoxicity, enhanced cell proliferation, and tumor promotion. *Pharmacology & Therapeutics* 71(1-2), 127-136.
- Zhu XY, Lubeck,J, Kilbane,JJ2003. Characterization of microbial communities in gas industry pipelines. *Appl.Environ.Microbiol.* 69(9), 5354-5363.

ANNEXES

SOMMAIRE

Annexe 1 : Lettre de saisine.....	87
Annexe 2 : Présentation des positions divergentes	89
Annexe 3 : Suivi des mises à jour du rapport	90
Annexe 4 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine	91
Annexe 5 : Démarche de l'ERS.....	104
Annexe 6 : Présentation du Centre de Valorisation Organique de Lille Sequedin	107
Annexe 7 : Principaux procédés de méthanisation.....	110
Annexe 8 : Liste non exhaustive des projets de méthanisation de déchets ménagers en France	113
Annexe 9 : Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz	114
Annexe 10 : Dangers technologiques.....	128
Annexe 11 : Extrait des prescriptions techniques de Gaz de France.....	129
Annexe 12 : Comparatif des spécifications pour l'injection de biogaz dans différents pays européens.....	131
Annexe 13 : Avis du CSHPF sur l'injection de biogaz produit par la décharge de Montech (2000).	133
Annexe 14 : Description des études concernant les aspects physico-chimiques.....	134
Annexe 15 : Méthodes analytiques issues de la littérature pour la caractérisation des biogaz	138
Annexe 16 : Tableaux de composition des différents biogaz.....	140
Annexe 17 : Tableau de composition des résidus de combustion des biogaz	154
Annexe 18 : Sites et bases de données consultés pour la recherche de données sur la toxicité des substances dans le cadre de l'ERS -Biogaz.....	159
Annexe 19 : Développement de l'équation de modélisation	160
Annexe 20: Influence des taux de ventilation sur le calcul des QD et des ERI	161
Annexe 21 : Cohérence entre les différentes VTR chroniques retrouvées pour les composés d'intérêt.....	162
Annexe 22 : Description des études concernant les aspects microbiologiques	165

Liste des tableaux

Tableau 1 : unité de lavage et de compression [Lille Métropole Communauté Urbaine].....	108
Tableau 2 : Paramètres de certaines usines pour l'élimination de l'eau par adsorption	115
Tableau 3 : Elimination in situ du sulfure d'hydrogène dans plusieurs usines de production de biogaz	115
Tableau 4 : Paramètres d'une usine pour l'élimination du sulfure d'hydrogène utilisant le SulfaTreat	116
Tableau 5 : Paramètres d'une usine pour l'élimination du H ₂ S par adsorption sur du charbon actif	117
Tableau 6 : Comparaison des différentes techniques pour épurer le biogaz du H ₂ S	118
Tableau 7 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz par d'Adsorption par Oscillation de Pression (PSA).	118
Tableau 8 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz avec le procédé du lavage à l'eau avec régénération	120
Tableau 9 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz lavage à l'eau sans régénération.....	121
Tableau 10 : Paramètres de certaines usines valorisant le biogaz utilisant le Selexol.	122
Tableau 11 : Caractéristiques de procédés utilisant des absorbants chimiques pour valoriser le biogaz....	123
Tableau 12 : Paramètres du procédé de cryogénisation.....	125
Tableau 13 : Comparaisons entre les techniques majeures d'enrichissement du biogaz	126
Tableau 14 : Exemples d'usines ou ces types de procédés d'enrichissement sont utilisés.	126
Tableau 15 : Différentes techniques utilisées pour le suivi en continu ou discontinu du biogaz.....	127
Tableau 16 : caractéristiques pour l'injection de gaz autre que le gaz naturel dans le réseau.....	129
Tableau 17 : Impuretés Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire	130
Tableau 18 : Concentration en micro-organismes cultivables retrouvés dans les biogaz de 2 systèmes différents et du gaz naturel (Vinneras et al., 2006b)	166
Tableau 19 : Micro-organismes cultivables retrouvés dans les biogaz de 2 systèmes différents et du gaz naturel (Vinneras et al., 2006c)	166
Tableau 20 : Micro- organismes cultivables retrouvés dans les condensats de 2 systèmes différents (Vinneras et al., 2006d)	167
Tableau 21 : Identification des phylotypes bactériens présentant 95% ou plus de similarité avec la séquence la plus proche (Moletta, 2005a;Moletta et al., 2007a)	168
Tableau 22 : Affiliation des séquences du domaine Eucaryote des biogaz analysés. Les séquences sont regroupées par seuil de 97% de similarité. L'affiliation a été réalisée à l'aide des résultats des logiciels BLAST (Genbank) et Sequence match (RDPII) (Moletta, 2005b;Moletta et al., 2007b)	171

Liste des figures

Figure 1 : Démarche de l'ERS.....	104
Figure 2 : Enrichissement du biogaz avec le procédé d'Adsorption par Oscillation de Pression	119
Figure 3 : Exemple d'installation de séparation de CO ₂ par PSA, à Las Vegas, Etats-Unis.....	119
Figure 4 : Enrichissement du biogaz utilisant le procédé du lavage à l'eau sans régénération.....	121
Figure 5 : Enrichissement du biogaz utilisant le procédé au Selexol.	122
Figure 6 : Relation entre la pureté et le rendement de méthane lors de l'enrichissement du biogaz utilisant des membranes en séries (Pas de re-circulation).....	124
Figure 7 : Exemple de conduit d'évacuation des gaz de combustion corrodé	128

Annexe 1 : Lettre de saisine

**MINISTERE DE
L'ECONOMIE, DES
FINANCES ET DE
L'INDUSTRIE**
Direction générale de
l'énergie et des matières
premières

**MINISTERE DE
L'ECOLOGIE ET DU
DEVELOPPEMENT
DURABLE**
Direction de la prévention
des pollutions et des
risques

**MINISTERE DE LA
SANTE ET DES
SOLIDARITES**
Direction générale de
la santé

Paris le **15 SEP. 2006**

Le directeur général de l'énergie et des matières
premières

Le directeur de la prévention des *pollutions* et des
risques

Le directeur général de la santé

à

Madame la Directrice générale de l'Agence Française
de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
253 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort

06 09 4 4

OBJET : Evaluation des risques sanitaires liés à l'injection du biogaz dans le réseau de distribution de gaz naturel.
Copie : DGT

Dans le cadre d'une politique de valorisation de leurs déchets et de recherche d'une source d'énergie locale, plusieurs municipalités ont lancé des programmes de collecte et de traitement de leurs déchets (déchets des marchés, ordures ménagères, déchets issus de la restauration collective, etc) en vue de les traiter pour obtenir du biogaz, susceptible d'être injecté dans le réseau de distribution de gaz.

Or, si le biogaz, essentiellement composé de méthane, s'apparente au gaz naturel, il comporte toutefois un certain nombre d'autres composants qui pourraient subsister après la phase d'épuration. L'hypothèse de la présence résiduelle de composés présentant un risque pour la santé au stade de la combustion du biogaz ou de son brûlage dans une gazinière domestique ne saurait donc être écartée. Pour cette raison, la réglementation, au travers du décret du 15 juin 2004 sur les prescriptions techniques applicables aux canalisations de gaz, prévoit notamment l'expertise du biogaz par un organisme agréé dans l'hypothèse d'une injection de ce gaz dans le réseau de distribution.

Dans ce contexte général, nous sollicitons votre agence afin de procéder à une évaluation des risques liés à l'exposition à des composés toxiques entraînés par l'injection de biogaz dans le réseau pour les usagers de gaz à leur domicile, en vue de déterminer les caractéristiques, notamment en termes de composition, qui permettront de considérer qu'un biogaz est apte à l'injection dans le réseau de distribution, au regard des risques sanitaires pour l'utilisateur.

A cette fin, nous vous demandons particulièrement :

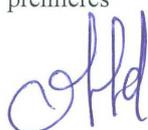
- de recueillir et d'analyser les données bibliographiques disponibles sur ce sujet, notamment dans les pays possédant une expérience dans ce domaine (la Suède en particulier) ;
- de caractériser la composition des biogaz, et notamment la teneur en certains composés potentiellement toxiques, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;
- d'évaluer les risques pour la santé humaine liés à l'exposition à des agents toxiques, avant et après la combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué ;
- de déterminer, au vu des conclusions de cette évaluation des risques, les caractéristiques attendues d'un biogaz en ce qui concerne sa composition.

Vous pourriez utilement vous rapprocher de l'INERIS qui a déjà mené plusieurs travaux centrés sur les caractéristiques physico-chimiques du biogaz. L'ADEME, et plus spécialement son département Gestion optimisée des déchets, pourra aussi vous apporter son aide dans la recherche bibliographique et dans la localisation des pôles de compétences. Vous pourrez également vous rapprocher de Gaz de France qui, en tant que membre du « Club Biogaz », a entrepris des recherches dans ce domaine.

Nous vous saurions gré de nous faire parvenir une note d'étape sur l'avancement de votre expertise pour le mois de janvier 2007 et de nous remettre votre rapport final pour novembre 2007, au plus tard.

Nos services se tiennent à votre disposition pour de plus amples renseignements.

Le Directeur général de
l'énergie et des matières
premières



Dominique Maillard

Le Directeur de la prévention
des pollutions et des risques



Laurent Michel

Le Directeur général de la
santé



Didier Houssin

Annexe 2 : Présentation des positions divergentes

Pas de positions divergentes exprimées au sein du GT.

Annexe 3 : Suivi des mises à jour du rapport

Date	Version	Page	Description de la modification
17/03/2008	01		Version intermédiaire n°1 soumise au CES « Air » du 27 mars 2008
15/05/2008	01		Version finale n°1 soumise au CES « Air » du 30 mai 2008

Annexe 4 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IP-A	Interventions ponctuelles : autres
IP-AC	Interventions ponctuelles : activités de conseil
IP-CC	Interventions ponctuelles : conférences, colloques, actions de formation
IP-RE	Interventions ponctuelles : rapports d'expertise
IP-SC	Interventions ponctuelles : travaux scientifiques, essais, etc.
LD	Liens durables ou permanents (Contrat de travail, rémunération régulière ...)
PF	Participation financière dans le capital d'une entreprise
SR	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Parents salariés dans des entreprises visées précédemment)
SR-A	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Participation à conseils d'administration, scientifiques d'une firme, société ou organisme professionnel)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'un organisme

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU CES « ÉVALUATION DES RISQUES LIES AUX MILIEUX AERIENS » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom	Date de déclaration des intérêts
Analyse Afsset :	Rubrique de la DPI Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	
ALARY	René	16 juin 2006 06 novembre 2006 06 février 2007 27 mars 2008
Analyse Afsset :	IP-CC Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) depuis 2005 Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
ANNESI-MAESANO	Isabella	25 juin 2003 08 novembre 2006 27 novembre 2007
	SR-A Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la	

	Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)	
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
BLANCHARD Olivier		09 février 2006 19 juin 2006 21 mars 2007 05 février 2008
	LD	
	Salarié de l'INERIS	
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
De BLAY de GAIX Frédéric (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » jusqu'au 14 juin 2007)		28 décembre 2005
	N'a pas participé aux travaux	
Analyse Afsset :	/	
CABANES Pierre-André		23 janvier 2006 09 février 2007 23 janvier 2008 27 mars 2008
	LD	
	Salarié d'EDF – GDF	
	Rédacteur en chef de la revue « Environnement, risques et Santé » aux Editions John Libbey (emploi complémentaire)	
Analyse Afsset :	N'a pas participé aux délibérations finales du fait de sa position de salarié chez EDF-GDF	
CAMPAGNA Dave		21 novembre 2005 08 novembre 2006 13 décembre 2006 03 décembre 2007 27 mars 2008
	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	
DELMAS Véronique		22 juin 2006 22 mars 2007 05 février 2008
	SR-A	
	Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)	
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	

ELICHEGARAY Christian	19 juin 2006 21 mars 2007 05 février 2008
LD Salarié de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) Analyse Afsset : N'a pas participé aux délibérations finales, l'ADEME étant membre du Club Biogaz	
EZRATTY Véronique (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » depuis le 15 juin 2007)	10 octobre 2007
LD Médecin au Service des Études médicales d'EDF – GDF Analyse Afsset : N'a pas participé aux délibérations finales du fait de sa position de salarié chez EDF-GDF	
FILLEUL Laurent	21 décembre 2005 16 juin 2006
Démission le 7 novembre 2006 Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
GARNIER Robert	20 octobre 2005 12 octobre 2006 20 février 2008
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
GARREC Jean-Pierre	04 février 2003
Démission le 2 novembre 2006 N'a pas participé aux travaux Analyse Afsset : /	
GLORENNEC Philippe	08 novembre 2005 23 novembre 2006 03 décembre 2007 27 mars 2008
IP-SC Réalisation d'analyses d'air donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (LÉRES-EHESP : Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé de l'École des Hautes Études en Santé Publique) Analyse Afsset : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
JUST Jocelyne	26 octobre 2005
Démission le 2 février 2007 N'a pas participé aux travaux Analyse Afsset : /	

KIRCHNER Séverine	17 juin 2003 27 mars 2008
LD Ingénieur au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) – Responsable scientifique du projet de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)	
Analyse Afsset : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
LEFRANC Agnès (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » depuis le 15 juin 2007)	10 octobre 2007 05 février 2008
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
MATHIEU Laurence	16 juin 2006 03 juillet 2007
Démission le 28 novembre 2006 N'a pas participé aux travaux	
Analyse Afsset : /	
MILLET Maurice	25 octobre 2005 06 novembre 2006 21 mars 2007 07 décembre 2007 27 mars 2008
VB Thèses et conventions de recherches scientifiques en collaboration avec TOTAL, donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (CNRS – Délégation régionale Alsace et salaire doctorante)	
Analyse Afsset : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
MORCHEOINE Alain	17 juillet 2003 27 mars 2008
LD Directeur de l'Air, du Bruit et de l'Efficacité énergétique de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)	
VB Membre du Conseil de Surveillance de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)	
Analyse Afsset : N'a pas participé aux délibérations finales, l'ADEME étant membre du Club Biogaz	
MOREL Yannick	17 juillet 2003 12 février 2007 27 mars 2008
Aucun lien déclaré	

Analyse Afsset : /		
MORIN Jean-Paul		13 juin 2006 26 février 2007 27 novembre 2007 27 mars 2008
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
NEMERY de BELLEVAUX	Benoît (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » jusqu'au 14 juin 2007)	23 avril 2004 05 octobre 2006 17 janvier 2007
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
PARIS Christophe		09 janvier 2006 27 mars 2008
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
PEUCH Vincent-Henri		24 octobre 2005 11 février 2007 29 novembre 2007
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
POINSOT Charles		18 juin 2006
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
PONS Françoise		28 juin 2004
Démission le 7 novembre 2006		
N'a pas participé aux travaux		
Analyse Afsset : /		
RAMEL Martine		24 juin 2003 05 février 2008
LD		
Responsable du Programme Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) de l'Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS)		
SR-A		
Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)		
Analyse Afsset : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.		
SLAMA Rémy	(membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » depuis le 15 juin 2007)	10 octobre 2007

	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	
SQUINAZI	Fabien (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » depuis le 15 juin 2007)	10 octobre 2007
	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	
VENDEL	Jacques (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » depuis le 15 juin 2007)	1 ^{er} juillet 2005 10 octobre 2007
	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU GT « BIOGAZ » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubrique de la DPI</i> Description de l'intérêt	Date de déclaration des intérêts
Analyse Afsset :		
ALARY	René (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »)	16 juin 2006 06 novembre 2006 06 février 2007 27 mars 2008
	IP-CC Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) depuis 2005	
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
BAJEAT	Philippe	02 février 2007
	LD Ingénieur à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)	
Analyse Afsset :	N'a pas participé aux délibérations finales du groupe de travail, l'ADEME étant membre du Club Biogaz	
BELLENFANT	Gaël	31 janvier 2007
	VB Chef du projet sur les Isotopes et le biogaz (2007-2008) financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) donnant lieu à versement à	

	l'organisme d'appartenance (0,2 % du budget du laboratoire) Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
Analyse Afsset :		
GODON	Jean-Jacques	1 ^{er} février 2007
	VB Cofinancement d'une thèse INRA-GDF donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (INRA) (2 % du budget du laboratoire) Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
Analyse Afsset :		
JAEG	Jean-Philippe	08 juin 2006 13 février 2007 14 janvier 2008
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
KECK	Gérard	27 janvier 2007
	IP-AC Membre du Directoire scientifique de l'Association RECORD (Recherche coopérative sur les déchets et l'Environnement) depuis 2002 N'a pas participé aux délibérations finales du groupe de travail, l'association RECORD regroupant 12 organisations dont Veolia, Suez, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), ...	
Analyse Afsset :		
LATTES	Armand	08 décembre 2006 14 janvier 2008
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
NAJA	Ghinwa	1 ^{er} février 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
RAMEL	Martine (membre du CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »)	24 juin 2003 05 février 2008
	LD Responsable du Programme Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) de l'Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS) SR-A Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)	

Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
WENISCH	Sandrine	02 février 2007
	LD	
	Ingénieur à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)	
Analyse Afsset :	N'a pas participé aux délibérations finales du groupe de travail, l'ADEME étant membre du Club Biogaz	

ORGANISME-EXPERT PARTICIPANT

L'INERIS, représenté par Mme Isabelle ZDANEVITCH, a signé une attestation, le 1^{er} juin 2007, garantissant l'absence de liens de nature à présenter un conflit d'intérêt avec le champ de la saisine.

Le CSTB, représenté par Mme Marina MOLETTA et M. Olivier RAMALHO, a signé une attestation, le 25 avril 2007, garantissant l'absence de liens de nature à présenter un conflit d'intérêt avec le champ de la saisine.

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU CES « ÉVALUATION DES RISQUES LIES AUX EAUX ET AUX AGENTS BIOLOGIQUES » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubrique de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Afsset :		

ABSI	Rafik	19 janvier 2007 04 mai 2007 21 juin 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
BALLET	Jean-Jacques	22 janvier 2007 04 mai 2007 20 juin 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
BERJEAUD	Jean-Marc	07 novembre 2006 04 mai 2007 20 juin 2007
	VB	

	Thèse sur la Bactériocine nati-Légionelle financée par Veolia environnement donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (CNRS)	
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
BOUDENNE	Jean-Luc	27 octobre 2006 04 mai 2007 16 juin 2007 05 juillet 2007
Analyse Afsset :	N'a pas participé aux travaux /	
BRUGÈRE-PICOUX	Jeanne	27 novembre 2005 14 décembre 2006 03 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
CABILLIC	Pierre-Jean	09 novembre 2006 04 mai 2007 25 juin 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
CAMUS	Patrick	15 décembre 2006 04 mai 2007
Analyse Afsset :	N'a pas participé aux travaux /	
CREPPY	Edmond E.	18 janvier 2007 04 mai 2007 21 juin 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
CUDENNEC	Christophe	12 décembre 2006 04 mai 2007 20 mai 2008
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
DAGOT	Christophe	09 novembre 2006 03 mai 2007
Analyse Afsset :	IP-SC Étude des boues pour Veolia donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (Université de Limoges – ENSIL : École nationale d'ingénieurs de Limoges) Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
DUKAN	Sam	30 octobre 2006

		29 juin 2007 03 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
GEHANNO	Jean-François	22 novembre 2005 21 novembre 2006 04 mai 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
GILLI	Éric	13 décembre 2006 20 juin 2007 02 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
GUT	Jean-Pierre	24 novembre 2005 28 novembre 2006 04 mai 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
HILAIRE	Didier	20 avril 2005 15 décembre 2006 04 mai 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
HUMBERT	Jean-François	10 juillet 2006 27 octobre 2006 04 mai 2007 10 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
LAKEL	Abdel	22 janvier 2007 04 mai 2007
Analyse Afsset :	LD Ingénieur recherche et développement en épuration des eaux au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
LE BÂCLE	Colette	16 janvier 2007 04 mai 2007
	Aucun lien déclaré	

Analyse Afsset : /		
LEDRU	Éric	08 janvier 2007 04 mai 2007 16 mai 2007
N'a pas participé aux travaux		
Analyse Afsset : /		
MARCHANDISE	Patrick	11 juin 2003 22 novembre 2005 16 mai 2006 27 novembre 2006 04 mai 2007 03 juillet 2007
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
MATHIEU	Laurence	03 juillet 2003 10 janvier 2005 21 octobre 2005 16 juin 2006 11 décembre 2006 03 juillet 2007
VB		
Projets (« Caractérisation de l'exposition aux aérosols de légionelles » et programmes de recherche sur le Biofilm) co-financés par, respectivement, Veolia / ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et par Veolia, donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (Université de Nancy)		
Analyse Afsset :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
MOGUEDET	Gérard	17 janvier 2007 1 ^{er} octobre 2007
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
MORIN	Anne	17 janvier 2007 04 mai 2007
Analyse Afsset : N'a pas participé aux travaux		
MOUNEYRAC	Catherine	03 janvier 2007 04 mai 2007
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
OCCHIALINI-CANTET	Alessandra	08 décembre 2006 04 mai 2007

	N'a pas participé aux travaux	19 juillet 2007
Analyse Afsset :	/	
POURCHER Anne-Marie		28 novembre 2006 27 juin 2007 03 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
RAUZY Sylvie		19 janvier 2007 04 mai 2007 02 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
RUNIGO-MAGIS Renée		16 janvier 2007 03 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
SAUVANT-ROCHAT Marie-Pierre		30 novembre 2006 04 mai 2007 05 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
TANDEAU DE MARSAC Nicole		14 novembre 2006 03 juillet 2007
VB		
Analyse Afsset :	Étude sur les Hépatotoxines (2004-2007) financée par Veolia, donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (Institut Pasteur) Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.	
TREMBLAY Michèle		16 novembre 2006 30 juin 2007 04 juillet 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
TRIBOLLET Bernard		03 janvier 2005 17 mars 2005 15 novembre 2006 04 mai 2007
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré /	
VILLENA Isabelle		08 novembre 2006 04 mai 2007

19 juillet 2007

Aucun lien déclaré

Analyse Afsset : /

Annexe 5 : Démarche de l'ERS

Rédigé par J.P. JAEG, G. KECK, H. MODELON, C. ROUSSELLE

Rappel sur la méthode d'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires

La démarche d'évaluation quantitative du risque (EQRS) a été formalisée en 1983 par le National Research Council des Etats-Unis [NRC, 1983]. La définition classiquement énoncée est « ...l'utilisation de faits scientifiques pour définir les effets sur la santé d'une exposition d'individus ou de populations à des matériaux ou à des situations dangereuses ».

Cette démarche méthodologique est structurée en quatre étapes distinctes : identification des dangers, description de la relation dose-réponse, évaluation de l'exposition et caractérisation du risque sanitaire.

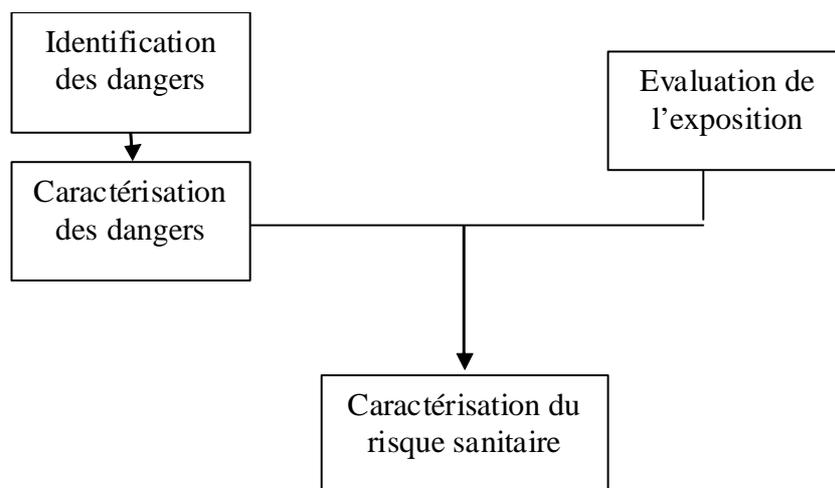


Figure 1 : Démarche de l'ERS

Elle permet de quantifier le risque attendu dans une population compte tenu de son exposition et de la toxicité de la substance mise en cause. L'évaluation ainsi réalisée dépend directement des données disponibles à la fois sur la toxicité des produits, mais aussi sur les habitudes de la population exposée à ces produits. Par conséquent, une évaluation des risques évolue et s'affine en fonction des nouvelles connaissances.

1 Identification des dangers

Cette étape consiste à répertorier les substances susceptibles de provoquer des effets adverses pour la santé et qui peuvent être présentes dans le produit évalué. Dans le cas particulier du biogaz, cette étape a consisté à faire l'inventaire de l'ensemble des composés traces qui ont été retrouvés dans différents biogaz. La donnée issue des biogaz épurés étant peu nombreuse, le groupe de travail a utilisé les données provenant des biogaz bruts.

2 Description de la relation dose-réponse et sélection des valeurs toxicologiques de référence

La caractérisation des dangers toxiques consiste à faire une évaluation qualitative et/ou quantitative de la nature des effets adverses pour la santé associés aux agents chimiques présents dans le produit évalué. Pendant cette étape, la relation dose – réponse doit être évaluée.

Vu le nombre important de substance recensées dans le cas particulier du biogaz, la caractérisation des dangers a consisté à rechercher les VTR disponibles. Les VTR sont des valeurs permettant d'établir une relation quantitative ou qualitative entre une exposition à une substance chimique et un effet sanitaire chez l'homme. Elles sont spécifiques d'une substance, d'une durée d'exposition (aiguë, de quelques minutes à une semaine ; intermédiaire, d'une semaine à plusieurs mois ; chronique, de quelques années¹ à la vie entière) et d'une voie d'exposition (voies orale et respiratoire). Leur construction diffère en fonction de l'hypothèse formulée ou des données acquises sur les mécanismes d'action toxique de la substance. En l'état actuel des connaissances et des conventions, on considère généralement qu'il n'existe pas de seuil de dose pour les effets cancérogènes génotoxiques et que la toxicité ne s'exprime qu'au-delà d'un seuil de dose pour les autres effets. Les VTR construites à partir d'un effet critique à seuil s'expriment soit en quantité de substance par kilogramme de poids corporel et par jour (par exemple, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) pour la voie orale, soit en quantité de substance par mètre cube d'air (par exemple, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) pour la voie respiratoire. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode conventionnelle pour élaborer des VTR spécifiques à la voie cutanée.

Pour les VTR construites à partir d'un effet considéré sans seuil de dose (on considère que l'effet apparaît quelle que soit la dose reçue ; la probabilité de survenue croît avec la dose mais la sévérité ne dépend pas de la dose), on considère un excès de risque, qui correspond dans ce cas à une probabilité de contracter une pathologie par unité de dose d'exposition.

Pour chacune des substances identifiées, une recherche des VTR disponibles a été faite. Les documents de référence pris en considération sont ceux publiés par les principaux organismes et institutions reconnus au niveau national ou international. Une analyse globale des VTR recensées a été faite de manière à pouvoir juger de leur pertinence. Ensuite, la VTR la plus basse a été retenue parmi celle recensées. Lorsque pour une même substance des VTR à seuil et sans seuil étaient disponibles, l'excès de risque unitaire qui permet d'exprimer des effets sans seuil a été converti en concentration dans l'air correspondant à un excès de risque acceptable de 10^{-6} et cette valeur a été comparée à la VTR à seuil de manière à retenir la plus basse.

Pour les substances identifiées mais ne disposant pas de VTR, une recherche plus spécifique de données permettant de caractériser d'un point de vue qualitatif leur toxicité a été effectuée les toxicologues du groupe de travail.

3 Etape d'évaluation de l'exposition des populations

L'objectif est de rechercher, collecter et organiser les informations pour définir ou caractériser au mieux l'exposition de la population au produit évalué. Cette partie de l'évaluation du risque conduit à l'élaboration de scénarios d'exposition qui sont construits en fonction des habitudes de la population et d'hypothèses raisonnables quand les données nécessaires ne sont pas disponibles.

Dans le cas du biogaz, il s'agit de prendre en considération les éléments capables d'influencer l'émission, la dispersion ou la propagation des polluants à l'intérieur de la cuisine pour pouvoir ensuite les discuter. On cherchera notamment à définir les différentes situations d'utilisation de biogaz au niveau d'une plaque de cuisson au domicile (et leur durée), la fréquence et les taux de renouvellement d'air. Des scénarios d'exposition ont ainsi été défini qui se sont basés notamment sur le temps passé quotidiennement dans une cuisine (2 x 2h) et le laps de ce temps consacré à la cuisson d'aliments, donc à la combustion de biogaz (2x 1h à chaque repas).

¹ Pour l'ATSDR, la notion de VTR chronique s'applique dès que l'homme est exposé quotidiennement pendant plus d'une année. Pour l'US EPA, elle s'applique dès que l'homme est exposé quotidiennement pendant plus de 7 années (correspondant au dixième de la durée de vie fixée à 70 ans).

Pour chaque substance identifiée, en fonction de sa concentration retenue dans le biogaz (données bibliographiques) et de son comportement après combustion (estimé théoriquement par les experts) un taux d'émission avant combustion et après combustion a été calculé et son devenir dans la pièce au cours de la journée a été modélisé. La seule voie d'exposition retenue pour cette étude est la voie aérienne (exposition par inhalation uniquement).

4 Etape de caractérisation du risque

4.1 Pour les composés disposant de VTR : Calcul de risques sanitaires – définition d'un quotient de danger et d'un excès de risque individuel

Pour les effets toxiques à seuil, l'expression de la survenue d'un effet toxique dépend du dépassement d'une valeur. Le niveau de risque est exprimé par le quotient de danger (QD) qui est le rapport entre la concentration inhalée (CI en mg / m³ ou en µg / m³) et la valeur toxicologique de référence (VTR) appropriée :

$$QD = CI / VTR$$

La valeur numérique de ce rapport permet de savoir si la dose reçue, ou la concentration inhalée, dépasse ou non la VTR : Un QD inférieur ou égale à 1 signifie que l'exposition humaine ne dépasse pas la VTR. Au contraire, un QD supérieur à 1 signifie que l'intensité de l'exposition avec l'agent dangereux est compatible avec l'apparition d'un effet néfaste.

Pour les effets sans seuil (cancérogènes génotoxiques pour la plupart), un excès de risque individuel (ERI) est calculé en multipliant la concentration inhalée (Cp x F avec Cp : concentration moyennée sur la durée d'exposition dans la cuisine, F fraction de temps d'exposition dans la cuisine sur 70 ans) par l'excès de risque unitaire par inhalation (ERU) :

$$ERI = Cp \times F \times ERU$$

L'ERI représente la probabilité qu'a un individu de développer l'effet associé à la substance sa vie durant. Différents excès de risque peuvent être calculés en fonction des concentrations d'exposition ; selon les cas, des excès de risque associé de 10⁻⁴ à 10⁻⁶ (ce qui signifie pour les effets cancérogènes, un cancer supplémentaire au sein d'une population exposée de 10 000 à 1000 000). Dans cette étude, le risque acceptable a été fixée à 10⁻⁶, ce qui est le plus protecteur.

Remarque : pour ce type d'effet la relation dose réponse est considérée comme linéaire ; de ce fait, l'excès de risque attribuable aux substances issues du biogaz est indépendant des niveaux de polluants rencontrés dans les autres environnements fréquentés.

4.2 Pour les composés ne disposant pas de VTR : évaluation qualitative et jugement d'experts

Une évaluation qualitative du risque a été faite sur la base des données toxicologiques disponibles et d'une discussion d'experts au sein du GT.

Annexe 6 : Présentation du Centre de Valorisation Organique de Lille Sequedin

Rédigé par G. NAJA

Le Centre de Valorisation Organique (CVO) a été dimensionné pour 108.600 tonnes de biodéchets/an (déchets de marchés, déchets de cantines, biodéchets collectés en porte-à-porte, déchets verts de déchetteries). Le procédé retenu est celui de LindeKCA, société Strabag. Le CVO est constitué des modules suivants :

■ Réception des biodéchets

En fosse étanche pour les biodéchets solides, avec alimentation automatique de la chaîne de préparation; en vrac pour les déchets verts ; en cuve étanche pour les déchets de restauration collective.

■ Chaîne de préparation automatisée :

- ▶ criblage à 55 mm / contrôle et tri manuel de la fraction grossière, puis broyage et retour en tête de criblage / fraction fine envoyée vers le pré-traitement.
- ▶ broyage et criblage des déchets verts. La fraction fine est envoyée vers le pré-traitement, la fraction grossière, ligneuse est envoyée vers le post-compostage comme structurant.
- ▶ alimentation des déchets de restauration directement vers les digesteurs via une pompe.

Les biodéchets préparés subissent un pré-traitement biologique en présence d'oxygène (pré-compostage) destiné à permettre à la matière de monter naturellement en température et ainsi d'amorcer la dégradation organique de la phase de méthanisation. Le pré-traitement s'effectue en boxes fermés, ventilés avec alimentation automatisée constituant un stock tampon avant digesteurs.

■ Module de méthanisation

Existents 3 digesteurs horizontaux en béton armé de 1.900 m³ où la matière séjourne environ 25 jours. Le fonctionnement du digesteur est de type « piston ». La méthanisation est réalisée à 57 °C.

■ Gestion du biogaz

La production de biogaz est de l'ordre de 900 Nm³/h avec une teneur en méthane comprise entre 50 et 65%. Une chaudière d'appoint permet d'assurer les besoins en chaleur de l'usine. Après traitement du biogaz afin d'obtenir un gaz à teneur en méthane > 97 %, le biométhane sera utilisé comme carburant dans la flotte d'une centaine de bus urbains. L'excédent pourra éventuellement être injecté dans le réseau sinon brûlé en torchère.

■ Post traitement du digestat :

Le digestat subit un passage (les jus obtenus sont recirculés en tête de digesteur, pour ensemencement et correction du taux de MS) puis est mélangé au structurant (mélange de broyat de déchets verts et de structurant issu de l'affinage du compost) et transporté vers le compostage composé de deux étapes successives : un compostage intensif et une maturation.

- ▶ *Le compostage intensif* est réalisé dans une ligne automatisée de 22 tunnels. L'hygiénisation du produit se fait lors de cette étape ; la matière est maintenue à une température de 60°C au moins pendant 4 jours permet tant d'éliminer l'ensemble des

germes pathogènes. La température et le taux d'oxygène sont contrôlés. Le temps de séjour dans les tunnels est d'environ 17 jours.

- *La maturation en andains* est réalisée dans une halle fermée couverte, pendant une durée de 3 semaines. Les andains sont retournés automatiquement par une machine.

Le compost sera ensuite passé à travers une *unité d'affinage* (tri densimétrique, tri aéroulique, déferrailage et trommel à 2 mailles) afin d'obtenir un produit correspondant à la demande des agriculteurs.

L'épandage agricole étant saisonnier une *halle de stockage* correspondant à 2 mois de production de compost a été prévue.

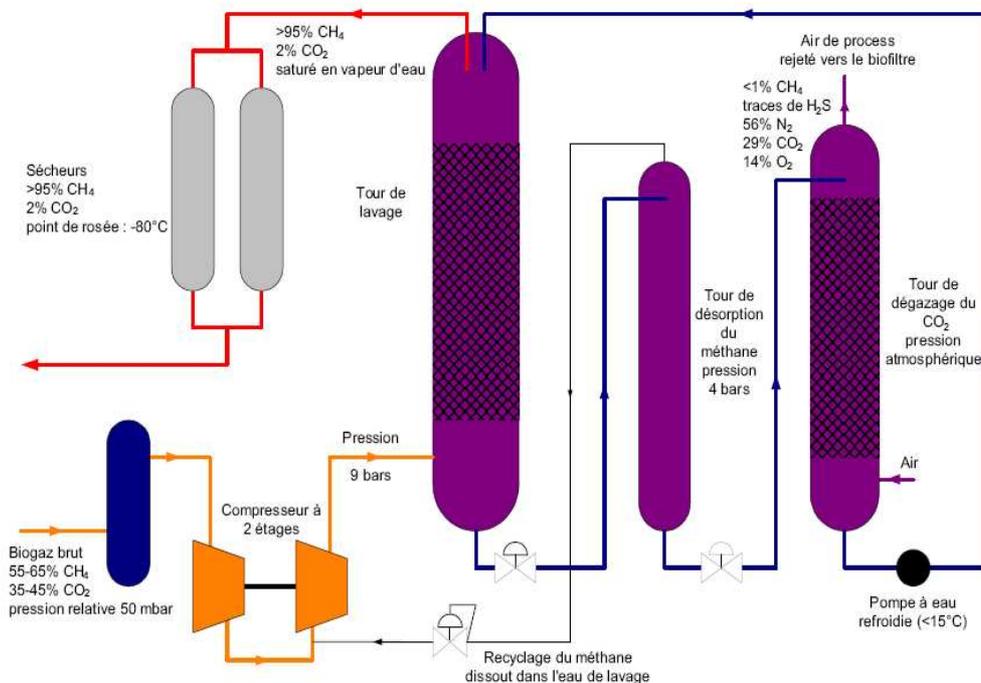
■ Lavage et traitement de l'air :

L'ensemble des bâtiments du Centre de Valorisation Organique et du Centre de Transfert, à l'exception du stockage du compost fini, dispose de réseaux de captage de l'air vicié permettant la mise en dépression des bâtiments et le transport de cet air jusqu'à la désodorisation par lavage puis par filtration en biofiltre.

■ Gestion de l'eau :

Peu d'eau sera consommée (priorité à la récupération des eaux de process, et plus de 85% des besoins assurés par la récupération des eaux de pluie).

■ Présentation du procédé d'épuration du biogaz du CVO de Lille Sequedin :



20

Procédé Flotech, Auckland, Nouvelle-Zélande

Tableau 1 : unité de lavage et de compression [Lille Métropole Communauté Urbaine]

La première étape d'épuration est une filtration du biogaz sur gravier afin d'éliminer les particules, les molécules d'huile et une partie de l'eau. Le biogaz partiellement épuré sera ensuite compressé en deux étages de 0 à 9 bars. Les techniques d'enrichissement et d'épuration (Flotech) utilisées sont : le lavage à l'eau et le tamis moléculaire.

Deux colonnes de lavage à l'eau de 14 m de hauteur et de 80 cm de diamètre remplies de boules de garnissage, permettront de désorber le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène afin d'obtenir un taux de méthane proche du gaz naturel. Ces boules de garnissage remplissent 70 à 80 % du volume total de la colonne. Les deux colonnes fonctionneront en alternance : épuration/régénération. L'eau utilisée sera celle de ruissellement des toitures en circuit fermé et traitée avec de l'eau oxygénée. Cette eau est refroidie à 10 °C pour maximiser le potentiel d'absorption du CO₂.

Le biogaz sortant des colonnes de lavage sera séché utilisant la technique du tamis moléculaire (24 x 80 cm). Une fois épuré et valorisé, le biogaz sera odorisé (25-40 mg.Nm⁻³) et compressé de 9 à 20 bars (1 seul étage) pour être injecté dans le réseau de distribution (canalisation de 20 bars, Gaz B).

L'eau utilisée dans les colonnes de lavage subira une première étape de désorption (à 4 bars) afin d'éliminer le méthane restant qui va être re-circulé pour une régénération et une deuxième étape pour désorber le gaz carbonique (à 1 bar).

Le traitement du gaz avant émission dans l'atmosphère est basé sur un lavage acide et un passage sur un bio filtre végétal.

En résumé : Le Cas de Lille

La première étape d'épuration dans ce centre est une filtration du biogaz sur gravier afin d'éliminer les particules, les molécules d'huile et une partie de l'eau. Le biogaz partiellement épuré sera ensuite compressé en deux étages jusqu'à 9 bars puis refroidi. Les techniques d'enrichissement et d'épuration (Flotech) utilisées dans ce centre sont : le lavage à l'eau et le tamis moléculaire dont les détails techniques sont présentés en annexe : Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz.

Deux colonnes de lavage à l'eau de 14 m de hauteur et de 80 cm de diamètre remplies de boules de garnissage permettront de désorber le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène afin d'obtenir un taux de méthane dans le gaz proche du gaz naturel. Ces boules de garnissage remplissent 70 à 80 % du volume total de la colonne. Les deux colonnes fonctionneront en alternance : épuration/régénération. L'eau utilisée sera celle de ruissellement des toitures en circuit fermé et traitée avec de l'eau oxygénée. Cette eau est refroidie à 10°C pour maximiser le potentiel d'absorption du CO₂.

Le biogaz sortant des colonnes de lavage sera séché utilisant la technique du tamis moléculaire (24 x 80 cm). Une fois épuré et valorisé, le biogaz sera odorisé (25-40 mg.Nm⁻³) et compressé de 9 à 20 bars (1 seul étage) pour être injecté dans le réseau de distribution (canalisation de 20 bars, Gaz B).

L'eau utilisée dans les colonnes de lavage subira une première étape de désorption (à 4 bars) afin d'éliminer le méthane restant qui va être re-circulé pour une régénération et une deuxième étape pour désorber le gaz carbonique (à 1 bar).

Le traitement du gaz à relâcher dans l'atmosphère est basé sur un lavage acide et un passage sur un biofiltre végétal.

Annexe 7 : Principaux procédés de méthanisation

Rédigé par S. WENISCH, P. BAJEAT

Sources : (ADEME, 2003; ADEME, 2004c; ADEME *et al.*, 2006; Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2006; Agence de l'Eau Adour-Garonne et Solagro, 2001; Moletta et Canselle, 2003)

■ Procédés « mono étape » voie sèche

Pour des substrats de teneur en MS élevée, une dilution (généralement avec les jus de process recirculés) peut être effectuée. Les périphériques (pompes d'introduction, systèmes d'extraction, presses) sont spécifiques de la consistance épaisse et hétérogène des matières. Les procédés se différencient principalement par la forme du digesteur (horizontal ou vertical) et le système d'homogénéisation (mécanique, pneumatique au biogaz, hydraulique par boucle externe de recirculation). On retrouve un cheminement de la matière de type « piston » : de l'entrée vers la sortie du digesteur sans mélange entre les matières fraîches et digérées. ex. Valorga, Linde, Kompogas, Dranco, ...

■ Procédés « mono étape » voie liquide

Ces procédés requièrent une étape de préparation plus importante dans le but d'obtenir à partir des déchets solides une suspension homogène avant digestion. Outre une dilution, les déchets sont réduits à une faible granulométrie et le tri des indésirables (cailloux, sable, plastiques,) doit être poussé. Cette préparation peut être réalisée dans un « pulpeur » où mis en suspension dans l'eau des inerts lourds et légers sont séparés par décantation et flottation. La dilution est le plus souvent réalisée avec l'eau de procédé excédentaire. Les digesteurs sont généralement de type *infiniment mélangé* (ou à mélange complet). ex. BTA, Linde, ...

■ Procédés batchs - voie sèche

Les procédés batchs procèdent de la façon suivante : un réacteur unitaire est rempli en 1 seule opération avec des déchets frais, éventuellement triés, et du digestat pour ensemercer. Plusieurs réacteurs unitaires fonctionnent en parallèle et en décalé, pour permettre une production de biogaz régulière. Les réacteurs sont maintenus en température et dotés d'un système de recirculation d'eau de procédé (percolat), qui permet de contrôler la digestion. Une fois la digestion achevée, le réacteur est vidé en 1 fois. Le digestat peut subir un post-traitement. Ex. Bekon en Allemagne

■ Procédés bi-étapes (voie sèche/liquide)

Les procédés bi-étapes se caractérisent par une séparation des deux étapes de la digestion : la solubilisation avec production d'acides d'une part, et la formation de méthane à partir des acides d'autre part. L'étape de solubilisation peut être faite :

- dans un réacteur aérobie
- dans un réacteur anaérobie avec un très court temps de séjour (2 à 5 jours)
- en utilisant le processus de percolation (cf § ci-dessous)

L'intérêt de la bi-étape réside dans l'utilisation pour l'étape de méthanogénèse d'un réacteur à haute performance réservé aux substrats solubles. Cela suppose une séparation liquide/solide après la solubilisation (celle-ci n'étant jamais complète). Toutefois certains procédés utilisent également pour la deuxième étape un digesteur simple de type *infiniment mélangé*. L'objectif recherché est alors de favoriser séparément chacune des étapes de la digestion. Pour des déchets solides à l'hydrolyse est limitante, comme la plupart des bio-déchets, l'avantage de la séparation des phases est très controversé dans la littérature scientifique. Par contre les procédés bi-étapes sont appliqués avec succès à des déchets « difficiles » donnant lieu à des inhibitions fréquentes dans un digesteur simple : certains déchets alimentaires riches en protéines, déchets d'industries agro-alimentaires

■ Procédés bi-étapes avec percolation (voie liquide)

Procédé développé en Allemagne s'adressant aux traitements sur OM résiduelles dans le cadre des traitements mécano-biologiques pour la stabilisation des matières organiques. Les ordures triées mécaniquement, sont solubilisées par aspersion et recirculation d'eau, en aérobiose. Le liquide effluent, enrichi en matières solubles, est appelé « percolat » et subit seul le processus de méthanisation. Ex. site de BUCHEN (procédé ISKA) en Allemagne

■ Installations à digesteur unique infiniment mélangé

Les boues sont méthanisées dans un digesteur unique de type infiniment mélangé, avec un temps de séjour généralement supérieur à 30 jours. Ce système, le plus simple, se rencontre également sur les petites STEP (< 10 000 EH). Le digesteur peut être suivi d'une cuve de stockage ou d'une phase de déshydratation. Le système de brassage peut être mécanique (simple ou multiple), pneumatique par injection de biogaz, hydraulique par recirculation des matières. Quelquefois deux systèmes de brassage sont combinés

■ Installations à 2 digesteurs infiniment mélangés en série

Ce système se retrouve généralement sur des STEP de plus grande capacité (> 10 000 EH):

- ~ un digesteur primaire, chauffé et bien homogénéisé, où est produit la majorité du biogaz
- ~ un digesteur secondaire, souvent non chauffé et peu brassé, dont le rôle est plutôt le stockage et la pré-décantation des boues, de façon à faciliter la déshydratation ultérieure.

■ Procédé infiniment mélangés et contact anaérobie

Ce procédé peut être suivi d'une recirculation de l'effluent digéré. Celui-ci passe dans un décanteur où la biomasse bactérienne ainsi que la matière en suspension est décantée avant d'être recyclée dans le réacteur : on parle alors de procédé contact anaérobie. Ces procédés s'adressent aux effluents riches en matière en suspension (MES) : plus de 10 g/l environ.

■ Filtres anaérobies ou lits fixés

Les bactéries sont fixées, sous la forme d'un biofilm, sur un support statique. Ce support peut être constitué par un matériau minéral (pierre, ...) ou plastique. Le support peut être disposé « en vrac » ou bien orienté. Ces garnissages sont caractérisés par leurs coefficients de vide et leurs surfaces spécifiques. Le flux de liquide peut être ascendant ou descendant.

■ Lits expansés, fluidisés

les bactéries sont fixées, sous la forme d'un biofilm sur un support, mais ce dernier est mobile (sable, billes ou modules de plastiques,..). Le flux ascendant de l'affluent permet au support de se maintenir dans un état expansé (vitesses ascensionnelles de 5 à 8 m/h) ou fluidisé (vitesses ascensionnelles de 20 à 30 m/h).

■ Procédé " Upflow Anaerobic Sludge Blanket « UASB "

ou procédé à lit de boues à flux ascendant, ils utilisent la propriété des bactéries à s'agréger dans certaines conditions en particules denses appelées granules. Dans la partie supérieure du réacteur un dispositif permet le piégeage du biogaz et la rétention des granules qui pourraient être entraînées. La vitesse ascensionnelle est faible : inférieure à 1 m/h. Cette technologie, mise au point à l'université de Wageningen (NL) est la technologie de méthanisation des effluents la plus répandue dans le monde.

■ Procédé à circulation interne "IC"

Ils utilisent le principe de base des réacteurs UASB, c'est à dire les granules et le flux ascendant, mais également le principe de l'« air lift » pour faire circuler l'effluent. Ces procédés sont considérés comme les plus performants actuellement.

■ **Systèmes infiniment mélangés (« pseudo » CSTR)**

C'est le type le plus répandu dans les installations agricoles. Les systèmes sont en fait brassés par intermittence. La teneur maximale en matière sèche dans le réacteur est de 6 à 10% MS. Le digesteur est une cuve en béton ou en acier, généralement cylindrique. Le système d'agitation est le plus souvent mécanique : à hélices ou à pales, fixe ou mobile. Mais il peut également être pneumatique par injection de biogaz, ou hydraulique avec une boucle de recirculation du digestat. Le stockage de biogaz peut être : dans un gazomètre séparé, ou incorporé dans le digesteur (installations dites compactes), ou encore incorporé dans le stockeur de digestat.

■ **Systèmes pistons**

Dans ce système, les matières circulent à l'intérieur du digesteur, depuis le point d'entrée vers le point de sortie. Ces digesteurs peuvent traiter des mélanges plus épais que les précédents, à base de fumiers par exemple, avec des matières sèches de 10% à 12%. Le digesteur est cylindrique horizontal, avec un système de brassage mécanique axial à pâles. Le stockage de biogaz est séparé du digesteur.

■ **Systèmes à deux étapes**

Ce système utilise deux digesteurs en série. Les deux digesteurs peuvent être infiniment mélangés ou le premier digesteur de type piston (teneur en matière sèche initiale plus élevée) et le deuxième de type infiniment mélangé (teneur en matière sèche plus faible après la première étape). Le premier digesteur est souvent thermophile et le deuxième mésophile. Le deuxième digesteur peut également servir aussi de stockage du digestat.

■ **Procédés discontinus ou « batch »**

Un digesteur unitaire est rempli en une seule opération, et vidé une fois la digestion achevée (alimentation discontinue). Plusieurs réacteurs unitaires fonctionnent en parallèle et en décalé, pour permettre une production de biogaz régulière. Ce système est destiné à traiter des fumiers et des déchets solides : jusqu'à 60% MS. Les réacteurs peuvent être dotés d'un système de recirculation d'eau de procédé (percolat), qui permet d'inoculer le contenu des réacteurs en début de digestion et de prévenir les inhibitions dues à l'accumulation d'acides. Destinés à traiter les déchets solides (fumiers pailleux, mélange à base de déchets solides), les procédés continus secs sont peu développés en agriculture du fait de leur coût élevé. La teneur en matière sèche dans le digesteur est de l'ordre de 20 à 30%. En 2007, on compte 2 projets français dotés de ce procédé.

■ **Procédés infiniment mélangés**

Ce sont les plus utilisés. On retrouve les systèmes classiques à brassage mécanique, ainsi que des systèmes pneumatiques/hydrauliques plus sophistiqués, tirant part de la pression créée par la production de biogaz (air lift) et utilisant des chambres séparées dans le réacteur.

■ **Procédés à lits de boues**

Il s'agit de digesteurs avec un gradient de sédimentation, la partie basse étant plus riche en matières en suspension particulaire, dont de la biomasse bactérienne. L'effluent est introduit dans la partie basse et l'effluent est soutiré par le haut (upflow).

■ **Procédés bi-étapes**

Ce procédé comporte deux réacteurs en série, différenciés par leurs temps de séjours respectifs, et généralement sans séparation liquide/solide entre les 2 étapes. Le but recherché est surtout d'améliorer la phase d'hydrolyse. Le réacteur de méthanisation peut être à écoulement piston.

Annexe 8 : Liste non exhaustive des projets de méthanisation de déchets ménagers en France

Rédigé par S. WENISCH, P. BAJEAT

Porteur de projet	Lieux	Type de Substrats	Devenir digestat	Process	Etat d'avancement
Amiens Métropole	Amiens	85 000 t OM r	retour au sol	Valorga – mésophile/ voie sèche/ vertical	88 Mise en service - Travaux de conformité NFU 44-051 en cours
SIVOM de l'Yerres et des Sénarts	Varennes Jarcy	60 000 t OM r 22 000 t biodéchets 10 000 t déchets verts	retour au sol	Valorga – mésophile/ voie sèche / vertical	02 Mise en service - en cours d'optimisation
SITOM du Robert	Robert - Martinique	20 000 t biodéchets	retour au sol	Kompogas - thermophile/ voie sèche / horizontal	05 Mise en service - Montée en puissance collecte sélective
SEVADEC	Calais	27 000 t biodéchets 1000 t graisse	retour au sol	Valorga – mono-étape/ thermophile/ voie sèche / vertical	02/07 : essais à blanc 03/07 : 1er m3 biogaz produit
Lille Métropole Communauté Urbaine	Lille	108 600 t biodéchets	retour au sol	Linde, Strabag – thermophile/ voie sèche / horizontal	09/07 : mise en service - montée en puissance
Montpellier Agglomération	Montpellier	170 000 t OM r 33 000 t biodéchets	retour au sol + stockage	Kompogas - mono-étape/thermophile/ voie sèche / horizontal	08 : mise en service prévisionnelle
SYDEME Moselle est	Forbach	40 000 t biodéchets	retour au sol	Kompogas - thermophile/ voie sèche / horizontal	08 : travaux prévisionnels
Syndicat Mixte du Point Fort	Saint Lô	60 000 t d'OMr	retour au sol	Kompogas - thermophile/ voie sèche / horizontal	09 : mise en service prévisionnelle
SEEDR - Roannais	Roanne	85 000 t OMr	stockage	Valorga - voie sèche / vertical	En construction
Marseille Provence Métropole	Marseille	100 000 t d'OMr	retour au sol	Valorga - voie sèche / vertical	En cours
SYCTOM de l'agglomération parisienne	Romainville	325 000 t OM r	retour au sol		09 : mise en service prévisionnelle
SYCTOM de l'agglomération parisienne	Blanc Mesnil	60 000 t/an FFOM triées mécaniq., 11 000 t de boues urbaine MS	retour au sol		09 : mise en service prévisionnelle
Angers Loire Métropole	Angers	91 000 t OMr	retour au sol		En cours
Bourg Viriat Organom - Ain	Bourg en Bresse	90 000 t OMr	retour au sol ?		En cours

Annexe 9 : Procédés d'épuration et de valorisation du biogaz

Rédigé par G. NAJA

1. Procédés d'Épuration

1.1. Elimination de l'eau

Le biogaz contient de l'eau à des teneurs variables en fonction de la température. A 35°C, le biogaz contient 5% d'eau. Celle-ci qui doit être éliminée avant l'injection du biogaz dans le réseau de distribution. Afin de retirer l'eau du biogaz, différentes méthodes sont proposées basées sur la condensation de l'eau ou le séchage du gaz. En plus de l'eau, d'autres impuretés comme la poussière ou la mousse sont aussi éliminées. Ces types de traitement peuvent s'appliquer à différents stades de l'enrichissement du biogaz selon le type de procédé de valorisation : la technique du lavage à l'eau ne nécessite aucun séchage avant l'enrichissement, en revanche la technique d'adsorption nécessite le séchage du biogaz avant l'étape d'enrichissement. En règle générale, l'eau est normalement condensée avant que le gaz ne subisse une compression.

1.1.1. Élimination de l'eau par condensation

Cette méthode est basée sur la séparation de l'eau condensée où les gouttes d'eau sont capturées puis éliminées. Des techniques manuelles ou automatiques sont utilisées pour retirer l'eau comme :

- l'utilisation d'antibuée (demister) constitué d'un treillis métallique avec des micropores;
- l'utilisation d'un séparateur cyclonique utilisant une force de centrifugation équivalente à plusieurs centaines G;
- l'utilisation de collecteurs d'humidité dans lesquels la condensation de l'eau se fait par expansion du gaz.

1.1.2. Élimination de l'eau par séchage

Cette méthode est basée sur le séchage du biogaz englobant plusieurs techniques comme :

- la réfrigération du gaz qui se sursaturera en eau dans des échangeurs thermiques afin de séparer l'eau condensée du gaz. Cette méthode ne peut diminuer le point de rosée que jusqu'à 0,5-1,0 °C à cause de problèmes de congélation sur la surface des échangeurs. Normalement, à l'entrée, le point de rosée est entre 3°C jusqu'à saturation. L'eau condensée peut être collectée avec un antibuée équipé de micropores.
- le séchage utilisant les propriétés de certains dessiccants tels que la silice, l'alumine activée ou le tamis moléculaire qui fixent ou adsorbent les molécules d'eau et assèchent l'air comprimé. Les sècheurs à tamis moléculaire sont ceux qui permettent d'atteindre les points de rosée les plus bas. Ces sècheurs sont le plus souvent constitués de deux colonnes. Le gaz est injecté dans une colonne remplie de dessiccants dans laquelle le point de rosée peut atteindre -10 ou -20 °C. La régénération du dessiccant peut être effectuée par balayage d'air sec ou par apport de chaleur dans la colonne "en repos". Le niveau de point de rosée obtenu dépend essentiellement de la qualité de la régénération et du temps de contact entre le biogaz et l'adsorbant. Le Tableau suivant indique les paramètres de certaines usines où un traitement de séchage basé sur l'adsorption est utilisé.
- Les unités de séchage utilisant le glycol, le tri-éthylène glycol ou des sels hygroscopiques qui fixent l'eau. Le point de rosée atteint est entre -5 et -15 °C.

Le glycol employé est pompé dans une unité de régénération qui s'effectue en chauffant jusqu'à 200 °C.

Le sel, remplissant un réacteur, réagit avec le gaz introduit par le bas et se dissout à fur et à mesure qu'il fixe l'eau. A la fin, le sel est retiré du réacteur et n'est pas régénéré.

Tableau 2 : Paramètres de certaines usines pour l'élimination de l'eau par adsorption

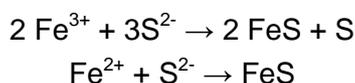
Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines	
Location			Kristianstad	Ellinge
Capacité	Kg/h	100-10000	1-1,5	1-1,5
Entrée Point de rosée	°C	-20 à saturation	Saturé à 10- 20	Saturé à 10-20
Sortie Point de rosée	°C	-30 à -70	-45 jusqu'à -60	-3 0 jusqu'à -60
Conditions du procédé				
Température	°C	Ambiante	Ambiante	Ambiante
Pression	bar	Ambiante à 260	8-10	7-10

1.2. Elimination du sulfure d'hydrogène

Les protéines et autres composés soufrés produisent du sulfure d'hydrogène durant la digestion. Les teneurs en H₂S dans le biogaz provenant de déchets animaliers peuvent atteindre 1000 à 1400 ppm. Ce composé (ainsi que les mercaptans) peut être éliminé *in situ* dans le digesteur, du biogaz avant traitement ou durant le procédé d'épuration.

1.2.1. Elimination du H₂S in situ par précipitation

Cette technique se base sur la formation de sels de sulfure de fer dans le digesteur. La réaction de précipitation du fer s'écrit comme suit:



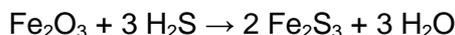
Le sulfate de fer est ajouté sous forme de chlorure ferreux ou ferrique selon les cas et la concentration de H₂S est diminuée jusqu'à des teneurs entre 100-150 ppm dans le flux gazeux à la sortie. Le Tableau suivant indique les paramètres de certaines usines où ce traitement est utilisé. Ce type de traitement nécessite peu d'investissement (opération, suivi et maintenance) sauf si les déchets organiques à fermenter contiennent des quantités importantes de soufre.

Tableau 3 : Elimination in situ du sulfure d'hydrogène dans plusieurs usines de production de biogaz

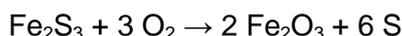
Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines			
Location			Linkoping Biogaz	Laholm Biogaz	Kalmar Biogaz	North West Scania Waste Treatment Co.
Capacité	m ³ H ₂ S/an	Non spécifique	100-10000	100-10000	100-10000	100-10000
Entrée (H ₂ S)	ppm	500-300000	<i>In situ</i>	<i>In situ</i>	<i>In situ</i>	<i>In situ</i>
Sortie (H ₂ S)	ppm	50-150	50-100	100-150	115-140	15-35
Conditions du procédé		Conditions normales	Digesteur 40°C	Digesteur 38°C	Digesteur n.a	Digesteur 36°C

1.2.2. Utilisation des oxydes et hydroxydes de métaux

Cette technique consiste à remplir un réacteur circulaire avec des oxydes de fer, hydroxydes de fer ou des oxydes de zinc. Un mélange d'oxydes de fer peut être aussi utilisé (SulfaTreat). Le biogaz est ensuite injecté dans le réacteur par le haut. Cette réaction est endothermique et la température de la réaction doit être comprise entre 25 °C et 50 °C. La réaction de régénération est exothermique et de l'eau est nécessaire afin de refroidir le solide dont la température dépend de la concentration de H₂S dans le biogaz. La réaction est la suivante :



La régénération du solide s'effectue en utilisant l'oxygène :



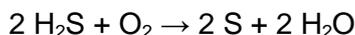
Normalement, deux réacteurs sont utilisés en parallèle. Quand le premier est en train d'épurer le biogaz, le deuxième se fait régénérer. Cette méthode est peu coûteuse et facile à maintenir. Cependant les inconvénients sont : la grande quantité de chaleur générée et l'efficacité de la méthode diminue si le biogaz contient une grande quantité d'eau. Le Tableau suivant indique les paramètres d'une usine où ce traitement est utilisé.

Tableau 4 : Paramètres d'une usine pour l'élimination du sulfure d'hydrogène utilisant le SulfaTreat

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines
Location			Laholm Biogaz
Capacité	m ³ H ₂ S/h	0-5	0-0,5
Entrée (H ₂ S)	ppm	50-2500	50-3000
Sortie (H ₂ S)	ppm	0-10	0-15
Conditions du procédé			
- Pression	bar		1050
- Température	°C		30
Coûts de l'opération	k€/an		6

1.2.3. Oxydation biologique à l'air

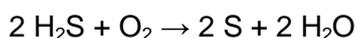
La quantité de H₂S dans le biogaz peut être réduite significativement en ajoutant 5-10% d'air (avec une pompe) au biogaz dans une unité de nettoyage après la production du biogaz (AD-NETT, 2000; U.K.Environment Agency et Scottish Environment Protection Agency, 2004). Cette méthode est basée sur une oxydation aérobie biologique du H₂S en soufre par des bactéries spécifiques (*Thiobacillus*). Afin de développer ces bactéries dans le système, une surface mouillée remplie de digestat liquide est nécessaire. Le procédé suit la réaction suivante :



Les résultats obtenus à ce jour sont très prometteurs. Les teneurs en H₂S sont réduites de 2000-3000 ppm à 50-100 ppm équivalents à une efficacité de traitement entre 80-99 % (Hagen et al., 2001). Cependant les teneurs du H₂S restant dans le biogaz sont assez élevées et nécessitent un traitement secondaire avant d'injecter le biogaz dans le réseau. Le coût de maintenance et d'opération de cette méthode est très faible et pas de produits chimiques ou équipements spécifiques sont nécessaires. L'inconvénient majeur est l'ajout d'air dans le système qui pourra réduire l'efficacité de l'enrichissement du biogaz de l'étape suivante.

1.2.4. Adsorption sur du charbon actif

Le sulfure d'hydrogène peut être adsorbé sur du charbon actif. Cette réaction d'adsorption est catalytique et le charbon réagit comme catalyseur. Souvent le charbon est imprégné d'iodure de potassium ou d'acide sulfurique afin d'accélérer la vitesse de la réaction qui est la suivante :



L'oxygène est nécessaire pour la réaction et est le plus souvent ajouté comme air. Cependant si les teneurs en H₂S sont faibles, les quantités d'air ajoutées sont minimales. Le charbon se régénère utilisant un gaz inerte et le soufre est vaporisé puis liquéfié après refroidissement. La régénération demandant un équipement compliqué donc est très souvent non effectuée. Le Tableau suivant indique les paramètres d'une usine où ce traitement est utilisé. Le charbon actif fixe en même temps l'eau et le CO₂.

Tableau 5 : Paramètres d'une usine pour l'élimination du H₂S par adsorption sur du charbon actif

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines
Location			North West Scania Waste Treatment Co.
Capacité avec régénération	m ³ biogaz/h	0-5000	15
Entrée (H ₂ S)	ppm	50-2000	15-35
Sortie (H ₂ S)	ppm	10-100	0-2
Conditions du procédé - Température - Régénération	°C °C	Ambiante 400-500	Ambiante Non

1.2.5. Autres techniques

D'autres techniques peuvent être aussi utilisées pour épurer le H₂S. Ces techniques se basent sur de l'adsorption liquide utilisant des solutions. Cependant ces techniques nécessitent des quantités importantes d'eau et des coûts élevés pour régénérer l'adsorbant. On distingue :

- l'adsorption chimique utilisant une solution diluée de NaOH. La soude réagit avec le sulfure d'hydrogène pour former le sulfite de sodium. Le sel ainsi formé ne peut pas être recyclé.
- l'adsorption chimique utilisant une solution de chlorure de fer. La formation d'un précipité à la fin de cette réaction complique le procédé puisqu'il faut le retirer du réacteur.
- l'adsorption chimique dans un système fermé où la phase d'adsorption est suivie par la régénération comme le procédé de Gluud où l'épuration du H₂S s'effectue en utilisant une solution de Fe(OH)₃ et le Fe₂S₃ formé est régénéré par l'oxygène de l'air.

On peut citer d'autres techniques plus sophistiquées comme :

- la séparation membranaire utilisant une membrane semi-perméable pour éliminer le H₂S et non pas le CO₂ ou le CH₄;
- le traitement biologique utilisant des bactéries spécifiques capables d'oxyder le H₂S qui doit subir au préalable une première étape d'absorption dans une phase liquide;
- les tamis moléculaires.

1.2.5. Evaluation des techniques

Le Tableau compare les différentes techniques pour l'élimination du H₂S du biogaz. Afin d'avoir un gaz de haute qualité, des techniques basées sur une absorption chimique doivent être appliquées. Dans ces cas là, le traitement du H₂S est combiné à celui du CO₂.

Tableau 6 : Comparaison des différentes techniques pour épurer le biogaz du H₂S

Techniques de Traitement	1	2	3	4	5	6	7
Oxydation a l'air	+	+	+	+	+	+	++
Ajout <i>in situ</i> de fer	+	+	+	+	+	+	+
Oxydes de fer	+	+	+	+/-	+	+/-	+/-
Charbon actif	-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-
Absorption chimique (NaOH)	+/-	+	+/-	+/-	+	+/-	+/-
Absorption chimique (solution de fer)	+/-	+	+/-	+/-	+	+/-	+/-
Absorption chimique (système fermé)	+/-	+	+/-	+/-	+	+/-	+/-
Séparation membranaire	-	-	-	-	+	+	-
Traitement biologique	-	+/-	+/-	+/-	+	+	+/-
Filtres moléculaires	-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-

Légende :

- | | |
|---|--|
| 1- Application à une petite échelle (+ = oui) | 5- Traitement H ₂ S dans le gaz < 250 ppm (+ = oui) |
| 2- Application à une grande échelle (+ = oui) | 6- Impact environnemental (+ = faible) |
| 3- Simplicité (+ = simple) | 7- Coûts (+ = faible) |
| 4- Opération et maintenance (+ = faible) | |

2. Procédés d'Enrichissement du Biogaz

2.1. Adsorption par Oscillation de Pression (PSA)

Ce procédé, assez coûteux, joue sur la différence d'affinité du méthane et du CO₂ avec un support de zéolithes ou de charbon actif à différents niveaux de pression. Le charbon actif ou les zéolithes adsorbent le sulfure d'hydrogène irréversiblement donc une première étape d'élimination des composés soufrés et halogénés par des charbons actifs est nécessaire. De même, ce procédé requiert un gaz sec donc le biogaz est séché avant qu'il ne soit injecté dans le système. Le tableau suivant indique les paramètres de deux usines où ce procédé est utilisé.

Tableau 7 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz par d'Adsorption par Oscillation de Pression (PSA)

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines	
Localisation			North West Scania Waste Treatment Co.	Göteborg
Capacité	m ³ biogaz/h	10-10000	20	12-15
Entrée				
- CH ₄	%	45-75	70-73	58-62
- CO ₂	%	25-55	26-29	39-41
- N ₂	%	< 1	0,5-1	0,5-1
- H ₂ S	ppm	< 2	0-2	0-2
Sortie				
- CH ₄	%	97	95-98	95-97
- CO ₂	%	3	1-4	1,5-4
- Point de rosée	°C à 4 bars	3-5	-65 a -70	-40 a -45
- H ₂ S	ppm	0	0	0
Conditions du procédé				
- Pression de l'adsorption	bar	4-5	6-10	10
- Température de l'adsorption	°C	50-60	30	30
- Pression de Régénération	mbar	100-200	100-200	100-200

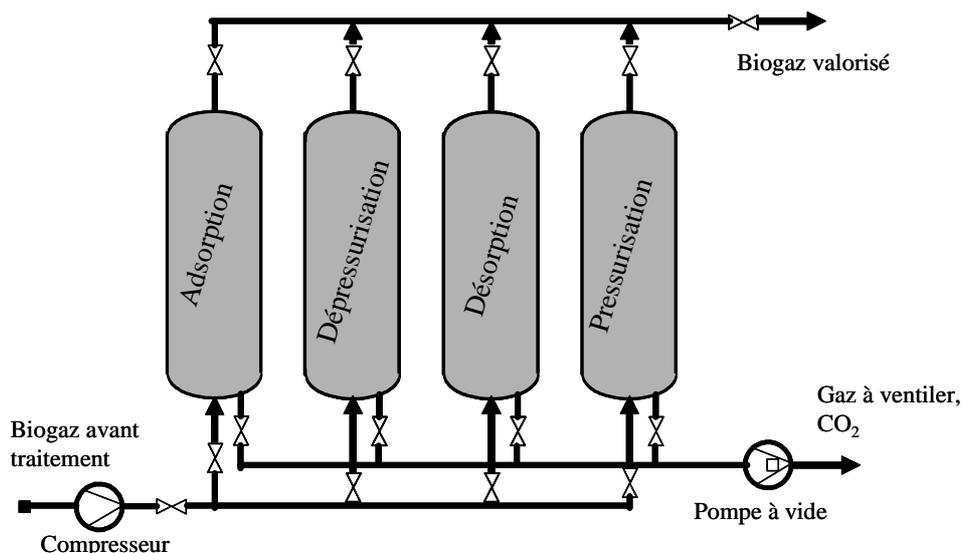


Figure 2 : Enrichissement du biogaz avec le procédé d'Adsorption par Oscillation de Pression

Le procédé d'enrichissement est constitué de 4 colonnes remplies de matériel adsorbant qui opère dans un cycle alternatif comme adsorbant, régénérant, ou pour augmenter ou diminuer la pression. La Figure 2 et la Figure 3 schématisent un système d'enrichissement du biogaz utilisant le procédé PSA. Durant la phase d'adsorption, le biogaz entre par le bas dans l'une des colonnes remplies d'adsorbant. En traversant la colonne, le biogaz se décharge du dioxyde de carbone, oxygène et nitrogène qui sont adsorbés. Dans les conditions normales d'opération, le méthane à la sortie de la première colonne (par le haut) contient > 97 % de méthane. Avant que le matériel adsorbant ne soit complètement saturé, cette phase est arrêtée et une autre colonne remplie d'adsorbant régénéré est commutée en mode adsorbant afin d'avoir un mode continu d'opération.

La régénération s'effectue en passant par une première étape de dépressurisation de la colonne à la pression atmosphérique. Durant cette étape, l'adsorbant relargue un mélange CH_4/CO_2 contenant une quantité importante de CH_4 qui va être recyclé à l'entrée du système. La deuxième étape consiste à effectuer une régénération complète en soumettant l'adsorbant à une pression proche du vide. La dernière étape est la pressurisation de l'adsorbant afin de le préparer à recevoir le biogaz.



Figure 3 : Exemple d'installation de séparation de CO_2 par PSA, à Las Vegas, États-Unis

2.2. Absorption Physique du CO_2

Ces techniques d'absorption sont basées sur le principe de la séparation du CO_2 et CH_4 utilisant un adsorbant.

2.2.1. Lavage à l'eau avec régénération

Le CO₂ (ainsi que tous les composés polaires comme le H₂S) est dissout sans aucune réaction chimique en utilisant l'eau comme absorbant qui est le plus commun solvant utilisé pour l'absorption du CO₂. La régénération de l'absorbant est possible soit par rinçage (en diminuant la pression) ou en chauffant ainsi, l'eau (qui doit être aussi propre que possible) peut-être réutilisée dans un système fermé ou utilisée pour un simple passage. La Figure suivante schématise un système d'enrichissement du biogaz utilisant le procédé du lavage à l'eau avec régénération. Le Tableau suivant indique les paramètres d'usines où ce procédé est utilisé.

Le biogaz est comprimé et injecté dans une colonne d'absorption (par le bas) alors que l'eau est mise à circuler du haut de la colonne (tour de lavage) pour avoir un contact contre-courant gaz liquide sous pression. L'eau circule de haut en bas et le biogaz de bas en haut. Cette colonne est normalement remplie de boules de garnissage (ring) afin d'augmenter le contact gaz liquide. Le CO₂ ainsi fixé par l'eau, le biogaz qui sort du haut de la colonne ne contient plus le dioxyde de carbone mais il est saturé en eau et doit être séché. Cependant, le méthane est partiellement soluble dans l'eau pressurisée et certaines pertes de méthane peuvent avoir lieu (< 2 %). Afin de minimiser ces pertes, l'eau contenant le méthane et le dioxyde de carbone est dépressurisée dans une autre colonne afin de récupérer le méthane restant qui est recirculé de nouveau. L'eau est dépressurisée à la pression atmosphérique (en deux étapes) et injectée par le haut dans une colonne de désorption dont le bas est équipé d'un souffleur d'air. Cette colonne de désorption, remplie de boules de garnissage, fonctionne de la même manière que celle d'adsorption, est nécessaire afin de régénérer l'eau. Une fois régénérée, l'eau est refroidie dans un échangeur thermique pour maintenir la température d'absorption et recyclée dans la colonne d'absorption. Le CO₂ obtenue est relâché dans l'atmosphère. Il peut aussi passer par un filtre afin de le déodoriser.

Le sulfure d'hydrogène est aussi absorbé avec le CO₂ dans la colonne d'absorption puisque la solubilité du H₂S est élevée dans l'eau. Cependant dans la colonne de désorption, tout le H₂S n'est pas désorbé et peut être transformé en soufre zéro qui peut s'accumuler dans le système et créer des problèmes de colmatage après un certain nombre de cycles. Ainsi, il est préférable d'éliminer le H₂S avant l'absorption.

Tableau 8 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz avec le procédé du lavage à l'eau avec régénération

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines		
Location			Trollhattan	Uppsala	Linkoping
Capacité	m ³ biogaz/h	10-1000	140	200	660
Entrée					
- CH ₄	%	45-75	60-70	63-70	68-69
- CO ₂	%	25-55	29-39	29-36	30-32
- N ₂	%	< 1	n.d.	n.d.	0-0,1
- H ₂ S	ppm	< 200	n.d.	n.d.	70
Sortie					
- CH ₄	%	> 98	96-97	93-97	96-98
- CO ₂	%	< 2	1,5-2	2-4	2,3
- Air	%	< 1,5	1	1-2,5	0-1
- Point de rosée	°C	20-35	-100	-80	< -80
Conditions du procédé					
- Pression de l'adsorption	bar	6-12	6-7	7,5	8-8,5
- Température de l'adsorption	°C	20-35	n.d.	n.d.	n.d.
- Pression dans la colonne de rinçage	bar	2-5	n.d.	n.d.	n.d.
- Pression de Régénération	bar	Atmosph.	Atmosph.	Atmosph.	Atmosph.
- Flux d'eau	m ³ /h	12-20	n.d.	n.d.	n.d.
Investissement	M€		n.d.	0,86	2,5

2.2.2. Lavage à l'eau sans régénération

Le même procédé utilisant la colonne d'adsorption est employé durant ce traitement sauf que cette fois-ci l'eau n'est pas re-circulée mais utilisée une seule fois. L'eau qui sert dans ce procédé peut être celle municipale ou une eau usée (moins chère). En effet, théoriquement, une eau usée traitée est suffisante pour être utilisée dans ce procédé. Une fois l'eau dépressurisée, elle retourne dans l'usine de traitement des eaux usées.

L'eau usée peut à la longue faire développer des algues et des bactéries sur les boules de garnissage utilisées à l'intérieur des colonnes d'adsorption et de désorption (IEA, 1999; Persson, 2003). Le nettoyage de ces boules (une ou deux fois par an) serait donc nécessaire.

Tableau 9 : Paramètres d'usines valorisant le biogaz lavage à l'eau sans régénération.

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines		
Location			Ellinge	Bromma	Kristianstad
Capacité	m ³ biogaz/h	10-1000	70	55	175
Entrée					
- CH ₄	%	45-75	58-60	61-66	60
- CO ₂	%	25-55	40-42	33-38	40
- N ₂	%	< 1	0	0,4-1,6	0
- H ₂ S	ppm	< 1000	< 10	< 0,5	n.d.
Sortie					
- CH ₄	%	> 98	96-90	96-97	97-98
- CO ₂	%	< 2	0,5-3	2-3	1,5-2
- Air	%	< 1	0,8	1	0-0,5
- Point de rosée	°C	20-35	-60	-50	< -20
Conditions du procédé					
- Pression de l'adsorption	bar	6-12	7-11	11	8-10
- Température de l'adsorption	°C	10-25	10-25	10-25	10-25
- Pression dans la colonne de rinçage	bar	2-5	n.d.	n.d.	1,5-2
- Flux d'eau	m ³ /h	10-15	8-20	5-15	20-25

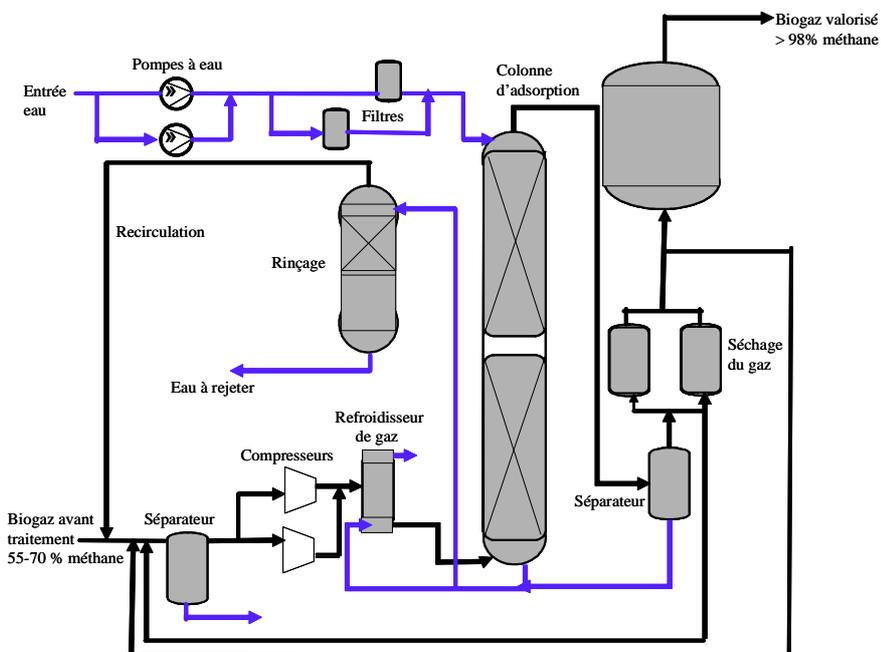


Figure 4 : Enrichissement du biogaz utilisant le procédé du lavage à l'eau sans régénération.

Ce procédé à la différence du précédent n'est pas sensible à la présence du H₂S puisque l'eau n'est utilisée qu'une fois. La Figure ci-dessus schématise un système d'enrichissement du biogaz

utilisant le procédé du lavage à l'eau sans régénération. Le Tableau précédent indique les paramètres d'usines où ce procédé est utilisé.

2.2.3. Elimination du CO₂ utilisant le Selexol

Le Selexol est une marque déposée pour le polyglycol ether qui est un produit chimique ayant une faible pression de vapeur ainsi les pertes sont très faibles durant le procédé. Le Selexol peut éliminer le CO₂, l'H₂S ainsi que l'eau simultanément avec une grande sélectivité vis-à-vis du H₂S dont la récupération nécessite cependant une grande énergie.

Tableau 10 : Paramètres de certaines usines valorisant le biogaz utilisant le Selexol.

Paramètre	Unité	Procédé	Exemples d'usines
Location			Laholm
Capacité	m ³ biogaz/h	100-10000	250
Entrée			
- CH ₄	%	45-75	69-72
- CO ₂	%	25-55	28-31
- N ₂	%	< 1	0-0,2
- H ₂ S	ppm	< 10	0-15
Sortie			
- CH ₄	%	> 98	95-98
- CO ₂	%	< 2	2-5
- Air	%	< 1	0-0,5
- Point de rosée	°C	< -20	< -60
- H ₂ S	ppm	0	0
Conditions du procédé			
- Pression de l'adsorption	bar	10-12	7-9
- Température de l'adsorption	°C	20-35	7
- Pression dans la colonne de rinçage	bar	2-5	1,5-2
- Pression de désorption	mbar	Atmosph.-200	950
- Flux de Selexol	m ³ /h	3-6	10-15

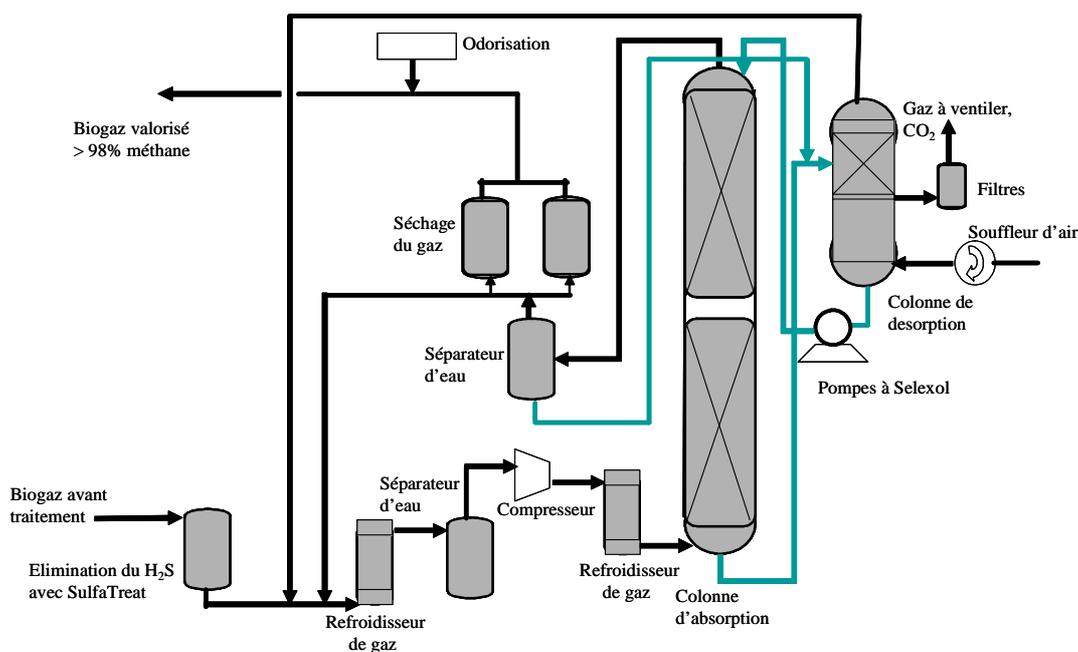


Figure 5 : Enrichissement du biogaz utilisant le procédé au Selexol.

Le procédé est identique à l'élimination du CO₂ utilisant l'eau avec régénération. Une colonne d'absorption, remplie de boules de garnissage est aussi utilisée : le Selexol est introduit par le haut et le biogaz comprimé par le bas. Le dioxyde de carbone est absorbé par le Selexol et le biogaz qui sort ne contient plus le CO₂. La régénération du Selexol s'effectue de la même manière que l'eau dans une colonne de désorption après dépressurisation pour d'une part récupérer le méthane et d'autre part nettoyer le Selexol du CO₂. La seule différence entre l'eau et le Selexol est que le H₂S ne peut pas être récupéré dans la colonne de désorption : un système chauffant est nécessaire. Il est recommandé que le H₂S soit éliminé avant l'absorption ou bien considérer le Selexol comme un moyen d'éliminer le H₂S. Puisque le Selexol élimine aussi l'eau, un séchage supplémentaire n'est pas nécessaire. La Figure ci-dessus schématise un système d'enrichissement du biogaz utilisant le Selexol. Le Tableau précédent indique les paramètres d'usines où ce procédé est utilisé.

2.3. Adsorption Chimique du CO₂

Ce procédé est basé sur le même principe que l'absorption physique sauf que cette fois-ci l'absorption se fait avec une réaction chimique. Le biogaz est injecté à haute pression et température dans une colonne remplie d'un certain liquide qui réagit chimiquement avec le gaz afin d'éliminer les composés comme le CO₂ et H₂S. A cause des coûts élevés de l'absorbant, ce dernier est toujours régénéré avec une réaction chimique inverse durant laquelle le CO₂ absorbé est désorbé. Les alcanamines comme la mono-éthanol amine (MEA), la diéthanolamine (DEA) sont souvent employées à cet effet. Ainsi par exemple, le MEA est une base organique incolore qui n'élimine pas l'eau mais qui a un rendement de purification de méthane proche des 100 %. Ces composés ne sont compétitifs du point de vue coûts que dans les usines à grande échelle. Le Tableau suivant indique les inconvénients et avantages lors de l'utilisation de ces absorbants chimiques. Aucun de ces procédés n'a la capacité d'éliminer les mercaptans (Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem), 1997). Le principe du procédé repose sur la réaction suivante:



Tableau 11 : Caractéristiques de procédés utilisant des absorbants chimiques pour valoriser le biogaz

Nom du procédé/Absorbant	Temp. °C//pression bar	Méthode de Régénération	Avantages	Inconvénients
Amine-guard Mono-éthanol-amine (MEA)	50//Elevée	Re-bouillir Faible pression	Grande efficacité, prix du solvant modéré	Investissement élevé. Des inhibiteurs de la corrosion, agents contre la mousse sont nécessaires
SNPA-DEA Diéthanolamine (DEA)	50//> 34	Chauffage Faible pression	Grande efficacité, non corrosif, pas de formation de mousse	Investissement et prix du solvant élevés
Econamine Hydroxyamino-éthylester	Jusqu'à 50//> 34	Chauffage Faible pression	Coûts d'investissement et d'opération modérés	Prix du solvant élevé. Des inhibiteurs de la corrosion sont nécessaires
Benfield Carbonate de potassium	115// 7-138	Vapeur	Grande efficacité, prix du solvant faible	Investissement élevé. Des agents contre la mousse et des inhibiteurs de la corrosion sont nécessaires
Catacarb Carbonate de potassium + borate d'amines	15-230//7-69	Vapeur	Grande efficacité, prix du solvant faible,	Investissement élevé. Des agents contre la mousse et des inhibiteurs de la corrosion sont nécessaires

2.4. Séparation par Membranes

Le principe de la séparation par membranes est basé sur le fait que certains composés du biogaz avant traitement sont retenus par une membrane fine ($< 100 \mu\text{m}$) alors que d'autres ne le sont pas. Cependant, en pratique un certain pourcentage de tous les composés ne sera pas retenu. Le transport de chaque molécule est contrôlé par la différence de pression partielle à travers la membrane et dépend de sa perméabilité vis-à-vis des composantes de la membrane. Afin d'obtenir un biogaz riche en méthane, la membrane doit être très sélective donc la différence de perméabilité entre le CO_2 et le CH_4 doit être élevée. Ces membranes peuvent être constituées de modules de fibres vides (grande surface par volume) ou de polymères comme l'acétate de cellulose. Le CO_2 a une perméabilité dans l'acétate de cellulose 20 fois plus élevée que le CH_4 , et le H_2S 60 fois plus élevée que le CH_4 (Commission of the European Communities, 1992; Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem), 1997). Ainsi le CO_2 et le H_2S passeront à travers la membrane alors que le CH_4 va être retenu. Le biogaz contenant une teneur réduite en CO_2 est retenu dans la membrane, est récupéré à pression élevée (25-40 bars) et peut être directement injecté dans le réseau de distribution.

Ce procédé doit être optimisé du point de vue rendement en méthane et pureté puisque ces deux notions ne sont pas équivalentes. La pureté du biogaz peut être améliorée en augmentant les dimensions et le nombre des modules des membranes. Cependant ceci aura un effet négatif sur le rendement puisque plus de molécules de méthane vont passer à travers les membranes (Figure ci-dessous).

Pour accroître le rendement, le gaz qui traverse les membranes peut être re-circulé (Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem) et Gastec, 1992). Une autre méthode à faibles coûts d'investissement et d'opération pour augmenter le rendement, est d'ajouter du propane afin d'atteindre les spécifications requises (Commission of the European Communities, 1992). Autres types de membranes liquides peuvent aussi être utilisées et sont, d'après la littérature, d'une grande sélectivité et opèrent à faible pression (AD-NETT, 2000; Dutch Landfill Gas Advisory Centre, 1993).

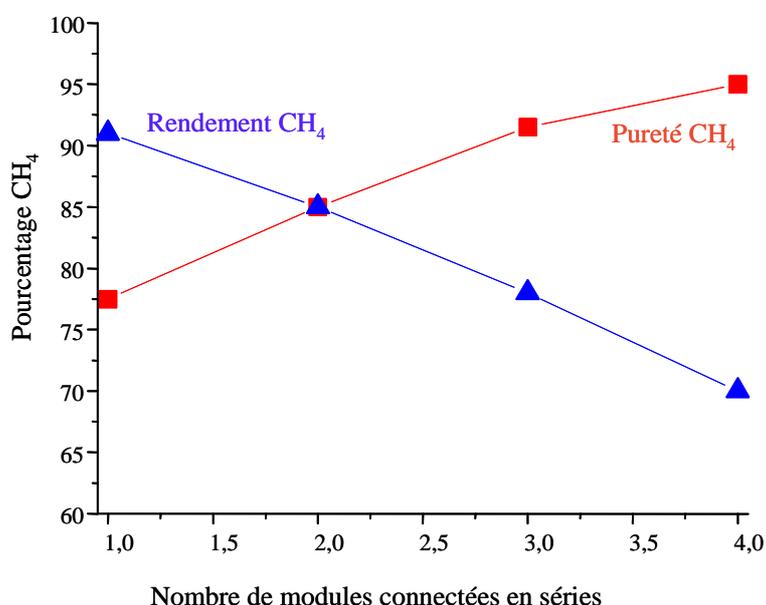


Figure 6 : Relation entre la pureté et le rendement de méthane lors de l'enrichissement du biogaz utilisant des membranes en séries (Pas de re-circulation).

2.5. Elimination du CO₂ par cryogénisation

Le dioxyde de carbone peut être séparé du méthane par cryogénisation à pression élevée et éliminé sous forme de CO₂ liquide.

Cette méthode a été étudiée comme un projet de recherche (Lund Institute of Technology) et n'a pas été appliquée pour un usage commercial. Le biogaz avant traitement est comprimé progressivement jusqu'à 80 bars en refroidissant entre les étapes. Le gaz comprimé est séché afin d'éviter sa congélation durant l'étape de refroidissement suivante à -45 °C. Le CO₂ condensé est éliminé du séparateur et acheminé pour le recyclage du méthane.

Tableau 12 : Paramètres du procédé de cryogénisation.

Paramètre	Unité	Procédé
Capacité	m ³ biogaz/h	100-20000
Entrée		
- CH ₄	%	45-75
- CO ₂	%	25-55
- N ₂	%	< 1
- H ₂ S	ppm	< 5
Sortie		
- CH ₄	%	> 97
- CO ₂	%	< 3
- Point de rosée	°C a 8 bars	-110
Conditions du procédé		
- Pression après compression	bar	80
- Pression lors de l'expansion	bar	8-10
- Température de condensation	°C	-110

Le biogaz obtenu est re-refroidi jusqu'à -55 °C et mis en expansion (Pression = 8-10 bar, Température = -110 °C) où un équilibre gaz solide s'établit, le solide étant le gaz carbonique et la phase gazeuse est le biogaz. Le biogaz ainsi valorisé contient plus de 97 % de méthane et peut être injecté. Le Tableau 12 indique les paramètres du procédé établi par les chercheurs au Lund Institute of Technology.

2.6. Ajout de propane

Du propane ou du gaz liquéfié (mélange propane et butane) peuvent être ajoutés à la fin du procédé pour atteindre les spécifications requises. Ces deux composés ont une valeur calorifique et un indice de *Wobbe* assez élevés. Ainsi par exemple le LGP contenant 70 % de propane et 30 % de butane a une valeur calorifique de 103 MJ/m³ et un indice de *Wobbe* de 85 MJ/m³. L'ajout du propane ou du LGP ne doit être considéré que comme une méthode complémentaire et doit être combinée avec une autre méthode d'enrichissement du biogaz. Cet ajout peut être utilisé pour régler la qualité du gaz à la sortie de la méthode d'enrichissement et dépend de la qualité du biogaz et de la méthode d'enrichissement. Ainsi par exemple, combinée avec la méthode d'enrichissement par membrane, l'énergie estimée du LGP ajoutée est autour de 8 % du flux total du gaz (Commission of the European Communities, 1992). Le coût de cette méthode est estimé à 10 % de l'investissement total de l'usine d'enrichissement.

2.7. Comparaison entre les techniques d'enrichissement du biogaz

Les trois techniques majeures d'enrichissement du biogaz sont comparées et les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 13 : Comparaisons entre les techniques majeures d'enrichissement du biogaz

Enrichissement par PSA	
Application	Usine à grande échelle
Stade de Développement	Technique qui a fait ses preuves
Expérience (années)	12 ans
Emission dans l'air	Produits hydrocarbonés fluorés et chlorés
Efficacité énergétique	Energie entrée / sortie = 1:15
Pré-traitement du gaz	Séchage de l'air, Elimination du H ₂ S
Enrichissement par séparation avec des membranes	
Application	Usine à grande échelle
Stade de Développement	Technique qui a fait ses preuves (à pression élevée)
Expérience (années)	10 ans
Emission dans l'air	Produits hydrocarbonés fluorés et chlorés
Efficacité énergétique	Energie entrée / sortie = 1:10
Pré-traitement du gaz	Séchage de l'air, Elimination du H ₂ S
Enrichissement par absorption chimique ou physique	
Application	Usine à grande échelle
Stade de Développement	Technique qui a fait ses preuves
Expérience (années)	10 ans
Emission dans l'air	Produits hydrocarbonés fluorés et chlorés
Efficacité énergétique	n.d.
Pré-traitement du gaz	Séchage de l'air, Elimination du H ₂ S

Ces techniques d'enrichissement du biogaz sont utilisées de par le monde dans plusieurs usines (Tableau suivant).

Tableau 14 : Exemples d'usines où ces types de procédés d'enrichissement sont utilisés.

Type du procédé	Usine	Dimensions (m ³ /h)	Coût Investissement (M€)	Coûts /an O&M (M€)
Lavage avec solvant				
Depogas	Berlin-Wansee, Allemagne	4000	2,35	0,16
Phytec	Allemagne	600	0,28	0,015
Herbst	Allemagne	600	1,33	0,07
Selexol	Fresh Kills, Etats Unis	-	-	-
MDEA	Pompano, Etats Unis	-	-	-
DEA	Scranton, Etats Unis	-	-	-
Lavage à l'eau				
SMB	Tilburg, Pays-Bas	2000	6,10	1,32
Adsorption par Oscillation de Pression PSA				
NSR Biogas	Filborna, Suede	15	0,19	-
Carbiogas	Neunen, Pays-Bas	1200	3,19	0,57
Oxygen-sulfuric	Wijster-Beilen, Pays-Bas	1000	2,92	0,58
AC (batch)	Etats Unis	600	0,44	-
Séparation par membranes				
Polyamide	Vasse, Pays Bas	350	0,63	0,22
Separex	Puente Hills, Etats-Unis	420	-	-
Monsanto Prism	Florence, Etats-Unis	60	-	-
Tamis moléculaire				
GSF Zeolite	Palos Verdes, Etats-Unis	-	-	-
Système multiple				
Lavage eau + PSA	Montebro, Italie	2000	5,1	0,64
PSA + membrane	Kiverstone, Angleterre	1000	0,7-1,4	-
	Coxhoe, Angleterre	1000	0,7-1,4	2,3

4. Analyses du Biogaz

Le Tableau suivant résume les techniques utilisées.

Tableau 15 : Différentes techniques utilisées pour le suivi en continu ou discontinu du biogaz.

Méthode de mesure	Unité	Exactitude	Remarques
Mesure en continue de l'index de <i>Wobbe</i>	MJ/m ³	0,4 %	Ces appareils combinés avec une mesure de densité fournissent les valeurs calorifiques
Mesure en continue de la valeur calorifique	MJ/m ³	0,4 %	De larges tuyaux de transport sont souvent équipés d'un calorimètre pour une analyse directe
Mesure en continue de la densité relative	-	0,4 %	Des appareils de mesure de densité sont disponibles sur le marché et interchangeables
Analyses Infrarouges : Composition, valeur calorifique, densité, méthane	mol %	2% (dépend de la composition)	Les composés mesurés sont : CH ₄ , CO, CO ₂ Les composés non mesurés sont: H ₂ , N ₂ , O ₂
Analyses Chromatographie en phase gazeuse : Composition, valeur calorifique, densité, méthane	mol %	1% (dépend de la composition)	Analyses quantitatives et qualitatives fréquentes mais discontinues
Oxygène	mol %	10% (dépend de la composition)	Analyses essentielles pour le contrôle de certains procédés
Point de rosée	°C	+/- 2%	Exactitude essentielle proche des valeurs limites (-8°C à 4 bars)
Tubes de détection pour le sulfure d'hydrogène, mercaptans, ammoniac, les composés hydrocarbonés halogénés	mg/m ³	50%	Mesures semi-quantitatives
Analyses GC pour les produits sulfurés	mg/m ³	25%	Mesures détaillées au démarrage de l'usine et dans le cas d'incidents ou problèmes
Analyses GC pour les produits contenant des halogènes	mg/m ³	50%	Mesures détaillées au démarrage de l'usine et dans le cas d'incidents ou problèmes
Analyses Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de masse des siloxanes		qualitative	Mesures effectuées si plaintes
Odeur et organoleptique		qualitative	Mesures effectuées lors d'incidents et en complément d'un système d'odorisation adéquat

Annexe 10 : Dangers technologiques

Rédigé par R. ALARY et A. LATTES

Les dangers technologiques issus de la combustion d'un biogaz peuvent être identifiés suite à la présence et à l'émission de produits corrosifs, avec pour conséquence, en usage domestique, un risque sanitaire indirect d'intoxication oxycarbonée.

La dégradation rapide de moteurs thermiques due à la présence de certains composés agressifs (silice issues des siloxanes, acides...) pourrait provoquer un dysfonctionnement des appareils par corrosion et abrasion (moteurs thermiques, appareils de chauffage). Toutefois, il y a lieu de noter que le traitement d'épuration devrait éliminer les siloxanes.

En ce qui concerne le risque en milieu domestique lors de la combustion, si le point de rosée est atteint, les condensats enrichis en HCl et HF vont créer des points de corrosion sur les matériaux mis en contact, en particulier sur le corps de chauffe des chaudières et les conduits d'évacuation des gaz de combustion en acier inoxydable ou en aluminium. La concentration critique permettant la corrosion des matériaux en contact n'a pas été déterminée. A noter que les chaudières à haut rendement actuellement mises sur le marché sont « à condensation » afin d'augmenter le rendement de la combustion par récupération des calories de différence entre le PCI et le PCS. La dégradation des corps de chauffe des chaudières affecte la qualité de la combustion par accroissement du pourcentage de CO. De plus, les conduits d'évacuation des gaz de combustion détériorés ne sont plus étanches. L'ensemble a pour conséquence une augmentation sensible du risque grave d'intoxication oxycarbonée.

Dans cet exemple Figure 7 : Exemple de conduit d'évacuation des gaz de combustion corrodé l'atmosphère de la chaufferie était contaminée par des émanations de perchloréthylène suite à une pollution du sol. Ce danger résulte de la combustion de molécules halogénées (Chlorés et Fluorés) présentes dans le gaz distribué. En effet les gaz de combustion issus des appareils de chauffage et de production d'eau chaude vont contenir de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'acide chlorhydrique (HCl).



Figure 7 : Exemple de conduit d'évacuation des gaz de combustion corrodé

Annexe 11 : Extrait des prescriptions techniques de Gaz de France

Prescriptions techniques du distributeur Gaz de France

prises en application du décret n° 2004-555 du 15 juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz

5.1.3 Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel

Dans le but :

- de préserver l'intégrité des ouvrages du Distributeur vis-à-vis des risques de réaction chimique et de modification des caractéristiques physiques de ses matériaux constitutifs,
- de garantir l'acheminement vers les clients d'un gaz apte à la combustion et conforme à la réglementation en vigueur,

tout gaz autre que le gaz naturel doit être systématiquement odorisé avant injection sur le réseau du Distributeur conformément à l'Arrêté du 13 juillet 2000 et au cahier des charges relatif à l'odorisation qui lui est associé,

tout gaz autre que du gaz naturel introduit sur le réseau du Distributeur par un Opérateur Amont doit respecter les caractéristiques suivantes, sans préjudice des obligations qui pourraient être faites par la réglementation :

Tableau 16 : caractéristiques pour l'injection de gaz autre que le gaz naturel dans le réseau

Caractéristique	Spécification
Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions combustion 0 °C et 1,01325 bar)	Gaz de type H ⁽¹⁾ : 10,7 à 12,8 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 10,67 à 12,77)
	Gaz de type B(1) : 9,5 à 10,5 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe (conditions combustion 0 °C et 1,01325 bar) ⁽²⁾	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C:13,6 à 15,66)
	Gaz de type B : 12.01 ^(1bis) à 13,0 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 11,97 à 12,97)
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement ⁽³⁾
Point de rosée hydrocarbures ⁽⁴⁾	Inférieur à -2°C de 1 à 70 bar
Teneur en soufre total	Inférieure à 30 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/m ³ (n)
Teneur en soufre de H ₂ S + COS	Inférieure à 5 mgS/m ³ (n)
Teneur en CO ₂	Inférieure à 2,5 % (molaire)
Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/m ³ (n)
Teneur en O ₂	Inférieure à 100 ppmv

Tableau 17 : Impuretés Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire	
Hg	Inférieur à 1 µg/m ³ (n)
Cl	Inférieur à 1 mg/m ³ (n)
F	Inférieur à 10 mg/m ³ (n)
H ₂	Inférieur à 6 %
CO %	Inférieur à 2

Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique.

Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.

(1) Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique. Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.

(Ibis) Gaz de type B : dans l'attente d'évolutions, le Distributeur peut accepter du gaz ayant un indice de Wobbe compris entre 11.89 et 12.01 kWh/m³(n), dans des conditions similaires à celles évoquées au § 5.1.4.

(2) Ces valeurs sont celles discutées dans le cadre de l'association Easee-gas. Concernant la limite supérieure pour l'indice de Wobbe, des vérifications sont en cours pour déterminer à quelle date la valeur de 15.85 kWh/m³(n) (au lieu de 15.7) discutée au sein d'Easee-gas serait acceptable en France.

(3) La conversion du point de rosée eau en teneur en eau et inversement est effectuée selon la norme ISO 18 453 « Natural gas – Correlation between water content and water dew point. » (Corrélation de Gergwater).

(4) Il s'agit d'une spécification applicable au gaz naturel qui ne couvre que les hydrocarbures et pas les huiles.

Les conditions de livraison du gaz autre que le gaz naturel par l'Opérateur Amont au raccordement avec le Distributeur font l'objet d'un contrat. Les caractéristiques (spécifications et procédures) de l'odorisation du gaz autre que le gaz naturel injecté sur le réseau du Distributeur seront spécifiées dans le contrat entre les deux opérateurs. Selon la nature du gaz à injecter, la teneur maximale d'autres composés pourra être spécifiée en fonction du risque de détérioration des ouvrages du Distributeur.

En outre, le Distributeur peut demander à recueillir l'avis favorable d'une autorité compétente et légitime sur le territoire du point d'injection, attestant que ce gaz ne présente pas de risque pour la santé publique, l'environnement et la sécurité des installations. L'obtention de cet avis est à la charge de l'Opérateur Amont.

En cas de remise en cause de cet avis par l'autorité précitée, le Distributeur devra être informé dans les quinze jours par lettre recommandée avec accusé de réception. Cette remise en cause est une clause suspensive de l'acceptation par le Distributeur du gaz à injecter et entraîne la suspension immédiate de l'injection.

Contraintes sur le PCS

Compte tenu du risque de variations importantes du PCS des gaz autres que du gaz naturel, l'Opérateur Amont présentera au Distributeur les dispositions retenues pour éviter les fluctuations du PCS de nature à perturber le fonctionnement des installations des clients connectés à son réseau.

Pression et température du gaz autre que le gaz naturel

Le contrat mentionne la pression minimale et la pression maximale, la température minimale et la température maximale entre lesquelles le gaz naturel sera livré.

Le gaz à injecter doit être à une pression inférieure à la pression maximale de service (MOP) du réseau du Distributeur auquel il est intégré et compatible avec la pression d'exploitation du réseau du Distributeur.

Annexe 12 : Comparatif des spécifications pour l'injection de biogaz dans différents pays européens

F : France, A : Autriche, CH : Suisse, S : Suède, D : Allemagne, NL : Pays Bas

Ces données sont issues du rapport : Kiwa N.V., Quality Aspects of Green Gas. (2007) 21p.

Physical properties	F	A	CH	S	D	NL	Unit
Calorific upper value	38.5-46.1 (H) 34.2-47.8 (L)	38.5-46.1	38.5-47.2	39.6-43.2	30.2-47.2	31.6-38.7	MJ/m3
Wobbe-index	49.1-56.5 (H) 43.2-46.8 (L)	47.9-56.5	47.9-56.5	45.4-48.6	37.8-46.8 (L) 46.1-56.5 (H)	43.46-44.41	MJ/m3
Qualities	F	A	CH	S	D	NL	Unit
Water dew point	<5	<-8 (40 bar)	60% humidity	<-60	Ground temp	<-10 (8bar)	°C
Water				<32 mg/m3			
Temperature (in the injection gas)				-20 +20		0-40	°C
Sulphur (in total)	30	10	30	23	30	45	mg/m3
Inorganically bonded sulphur (H ₂ S)	5	5	5	10	5	5	mg/m3
Mercaptans	6	6			15	10	mg/m3
THT	15-40		15-25		good	> 10 nominal 18	mg/m3
Ammonia		none		20		3	mg/m3
Chlorine containing compounds	1	none			none	50	mg/m3

Qualities	F	A	CH	S	D	NL	Unit
Fluorine containing compounds	10	none			geen	25	mg/m3
HCl		none				1	ppm
HCN		none				10	ppm
Hg	1						µg/m3
CO	2					1	% mol
CO2 in dry gas networks (max)	2.5	3	6	3	6	6	% mol
CO2 in gas networks						n.a.	% mol
BTX						500	ppm
Aromatic hydrocabons						1	% mol
O in dry gas networks	0.01	0.5	0.5	1	0.5	0.5	% mol
Hydrogen	6	4	5	0.5	5	12	% mol
Methane number						> 80	
Methane		> 96	> 96	> 97		-	% mol
Dust		Techn. free		< 1 µm	Techn. free	Techn. free	
siloxans		< 10 (mg/m3)				5 ppm	

Annexe 13 : Avis du CSHPF sur l'injection de biogaz produit par la décharge de Montech (2000).

CONSEIL SUPERIEUR D'HYGIENE PUBLIQUE DE FRANCE

Section des milieux de vie

Avis sur l'injection du biogaz produit par la décharge de MONTECH dans le réseau gazier

Séance du 4 juillet 2000

Considérant les incertitudes sur les toxiques présents dans le biogaz (composés halogénés, métaux lourds, ...) et sur les produits susceptibles de se former après combustion ;

Considérant la variabilité spatiale et temporelle du biogaz dont la composition fluctue en fonction du type de déchets ;

Considérant les difficultés pour réaliser et maîtriser la dilution du biogaz, selon la dynamique du réseau gazier, avec pour conséquence l'éventualité d'une arrivée de biogaz non dilué jusqu'au consommateur final ;

Considérant l'impossibilité d'effectuer des contrôles chez l'utilisateur, tant au niveau de la qualité de l'air que des problèmes de corrosion et d'encrassement ;

Considérant les premiers résultats de l'évaluation des risques conduite par le Service des Etudes Médicales de EDF/GDF sur le phosgène et le chlorure de vinyle ;

Considérant le nombre très limité d'expériences étrangères d'injection de biogaz issu de décharge dans le réseau de gaz ;

Considérant l'existence d'autres filières de valorisation du biogaz ;

Le Conseil :

Se prononce, dans l'état actuel des connaissances, contre l'injection du biogaz produit par la décharge de MONTECH dans le réseau gazier.

Cet avis ne peut être diffusé que dans sa totalité, sans suppression ni ajout.

Annexe 14 : Description des études concernant les aspects physico-chimiques

Rédigé par I. ZDANEVITCH, M. RAMEL, C. LEROUX

Une méthode de notation des données bibliographiques a été appliquée. Pour chaque étude est attribuée une note sur la fiabilité des données ainsi qu'une note sur la pertinence des données par rapport au contexte de l'étude. Cette méthode d'évaluation a permis d'écarter les études inappropriées au traitement de la saisine sans négliger les données d'ordre qualitatif qui peuvent apporter des informations importantes.

Fiabilité : La fiabilité d'une étude est évaluée en fonction de deux principaux paramètres : la source bibliographique et la méthodologie d'analyse. Ces informations sont détaillées pour chaque étude dans leur résumé.

Pertinence : L'évaluation de la pertinence des données par rapport au traitement de la saisine permet de définir les informations qui seront utilisées pour la démarche d'évaluation des risques et / ou pour la discussion. Elle porte sur : la nature de la source du biogaz pour la partie composition chimique du biogaz ; la source et le procédé de combustion lorsqu'il s'agit de la composition chimique des résidus de combustion.

Les études sont résumées ci-dessous :

- Biogas Upgrading to vehicle fuel standards and grid (IEA, 2007).

Il s'agit d'un rapport rédigé dans le cadre du groupe de travail Bioenergy - task 37 de l'AIE dont le président est Arthur WELLINGER. L'objectif du rapport est de présenter les différentes techniques d'épuration du biogaz. Un état de l'art des différentes usines production de biogaz à travers le monde est annexé au rapport. L'étude apporte également des données bibliographiques sur la composition de biogaz issu de décharge [1a] ainsi que sur le biogaz de digestion anaérobie [1b].

- A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins (Statheropoulos et al., 2005)

L'étude de Statheropoulos mesure les COV émis par les déchets ménagers urbains (gaz de décharges) dans différentes conditions :

- Prélèvement dans des conteneurs pleins, après 7 jours, automne [2a] ;
- Prélèvements dans les mêmes conteneurs que précédemment mais vides, automne [2b] ;
- Prélèvements lors du ramassage quotidiens sur des conteneurs vides [2c] ;
- Prélèvements sur conteneurs partiellement remplis, hiver [2d].
- L'analyse des COV a permis d'identifier plus de 150 composés dont les 30 plus abondants ont été quantifiés.

- Caractérisation des Biogaz- Bibliographie – Mesure sur site (INERIS, 2002)

Le projet donne accès à la composition chimique de biogaz provenant de STEP, d'ISDND, d'industrie papetière, d'élevage porcins ou encore de centre de tri et de compostage.

Il s'agit d'une étude très complète d'un point de vue de la bibliographie et de la description des mesures. Les sites étudiés sont français mais les analyses ne sont pas très récentes. Les données sur les produits de combustion datent de 1999, les autres sont encore antérieures.

- The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste (Smet et al., 1999)

L'étude de Smet, compare deux techniques de compostage en fonction de leurs émissions de COV lors de la période active du compostage : aerobic composting process et combined aerobic/anaerobic composting process.

Il s'agit de biogaz issu de déchets de ville de 1996 collectés sélectivement. Ils sont composés à 70 % de déchets verts, à 20% déchets de cuisine et à 10% papier non recyclable. L'étude présente également des résultats d'analyse d'un biogaz épuré issu d'une technique de compostage combinée aérobie/anaérobie.

- Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases (Feldmann et Hirner, 1995).

L'étude fournit des informations sur la composition en composés organométalliques identifiés, et sur les métaux mesurés dans les biogaz d'un centre d'enfouissement technique allemand ainsi que sur une station d'épuration traitant les eaux de 850 000 équivalents habitants. Les données sont relativement anciennes. La méthodologie d'analyse et de prélèvement des échantillons est parfaitement décrite dans le document.

- Analyses du biogaz de la décharge de Montech (Europoll, 1997). (INERIS, 2002)

Il s'agit de mesures sur le biogaz brut de Montech. Toutes les informations relatives à la méthodologie sont détaillées dans le document.

- Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas, 7th international waste management and landfill symposium (Stoddart et al., 1999)..

L'étude compare 2 techniques d'épuration de biogaz en laboratoires (charbon actif (CA) et absorption dans l'huile), mais qui diffèrent de celles utilisées en usine pour l'épuration du biogaz avant injection. L'efficacité est donnée vis-à-vis des chlorés : 8% d'abattement par l'absorption dans l'huile, 95% dans le CA mais cette technique est jugée trop lourde et onéreuse. Par ailleurs il devrait y avoir très peu de chlorés dans le biogaz de biodéchets... Méthodologie : toutes les informations sont disponibles.

- Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis (Schweigkofler et Niessner, 1999).

L'étude fournit des données sur la composition de biogaz issus de deux décharges et 2 stations de traitements de boues en Allemagne (Augsburg et Munich) ; les résultats sont proches des composés que l'on est susceptible de retrouver lors de la méthanisation. Méthodologie : Dosage de siloxanes par GC/MS/AES, analyse de tous les COV en traces, bien décrite.

- Programmed temperature vaporization injection (PVT) in the analysis by GC-MS of the constituents of landfill gas (Junyapoon et al., 2000).

Analyse du biogaz d'une décharge contrôlée d'ordures ménagères recevant quelques déchets chimiques. La décharge était recouverte depuis 5 ans au moment des analyses. Concentrations de 8 COV données, y compris les concentrations faibles ou les composés absents. Méthodologie détaillée.

- Metals emissions from landfill gas combustion, Annual meeting and exhibition, Canada (Carpenter et Gammie, 1997).

Données : CET OM de 280 000 m² (Connecticut) exploité depuis 50 ans. Ce centre accepte depuis 1980 des déchets volumineux, cendres résidus industriels de décharges municipales. L'étude rapporte les émissions de métaux en sortie de torchère de biogaz qui devraient ressembler

à celle attendues lors de la combustion de biométhane. Pas de comparaison avec les teneurs du biogaz avant combustion. Méthodologie : Bien décrite.

■ Etude de Cuhls, Allemagne, 2001 (Cuhls, 2001) : Hanovre

Les analyses ont été effectuées sur le biogaz d'une usine de méthanisation en 1997 [20a] et 1999 [20b]. Les déchets utilisés pour la méthanisation ne sont pas triés car, dans ce cas, la méthanisation est destinée à stabiliser les déchets et non à produire du biogaz pour l'injection dans le réseau.

■ Mesure d'émissions de polluants dans l'air et dans l'eau (ADEME, 2006)

Etude récente de 2004-2005 sur des déchets français. Le rapport de EPER/ADEME traite de 4 sites Veolia Propreté : 3 installations de stockage de déchets ménagers de classe II et 1 centre technique de déchets ultimes (non pris en compte).

Il comprend une partie bibliographie et une partie sur l'analyse des polluants émis dans le biogaz et des résidus de combustion en torchère.

■ Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets, Chanceaux-Près-Loches (37) (ADEME, 2004a).

Etude récente sur des déchets français. Méthodologie détaillée et adaptée. L'objectif du rapport est de caractériser les émissions dans l'air et dans l'eau émises par l'unité de stockage de déchets ultimes de Chanceaux-Près-Loches (37). Le rapport traite donc des analyses de biogaz brut et des rejets issus de torchères de cette installation de stockage.

■ Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets, Saint Sulpice (31) (ADEME, 2004b).

Etude récente sur des déchets français. Méthodologie détaillée et adaptée. Le rapport porte sur l'installation de stockage des déchets de Saint Sulpice (31) et les analyses ont été réalisées à partir de prélèvements de biogaz brut et de rejets de torchères.

Le but est de caractériser les émissions dans l'air et dans l'eau émises par les unités de stockages des déchets ménagers et assimilés.

■ Injection de gaz naturel issu de biogaz dans le réseau de transport projet SINERG - site de la DRIMM SA à Montech - Analyses du gaz traité (Solagro, 2000)

Bien que peu récentes, les données sont adaptées à la saisine car il s'agit de biogaz épuré provenant du site de Montech. Les analyses ont été réalisées par un laboratoire indépendant EUROPOLL.

■ Traceur du risque sanitaire sur des installations de stockage - chlorure de vinyle (INERIS, 2006)

Etude qualitative et semi quantitative des composés chlorés dans 2 sites de stockage des déchets (stockage récent : déchets prétraités et triés ; site ancien : déchets de 1970). Les résultats ont permis de constater l'absence de chlorure de vinyle dans les 2 sites. En revanche, les analyses ont mis en évidence d'autres COV présents en quantité plus faibles dans le site récent que dans le site réhabilité. Il semblerait donc que le traitement ait un intérêt non négligeable sur la réduction des COV. Les COV retrouvés restent sensiblement les mêmes: hydrocarbures d'origine anthropique, composés biogéniques de la famille des terpènes, quelques éléments traces (composés soufrés ou siliconés, alcools, cétones et aldéhydes, fréons).

- Etude des polluants atmosphériques émis dans deux centres de stockage des ordures ménagères : caractérisation et mesure des niveaux d'exposition, mise au point d'outils de suivi en vue de l'évaluation des risques sanitaires (Hours et al., 2000).

Nombreuses données sur les biogaz brut de décharges et sur les résidus de combustion en torchères. Ces dernières n'ont pas été exploitées. Méthodologie : adaptée et décrite précisément dans le rapport.

- Amélioration de la gestion des décharges d'OM et assimilées sous l'angle de leur impact environnemental,(INERIS, 1996).

Les données sont peu nombreuses et dans le rapport elles sont essentiellement fournies en ppm, nous avons conservé les données citées par l'INVS car c'est la démarche que le GT a choisi d'adopter pour la bibliographie. Méthodologie décrites et adaptée.

- Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid waste landfill (Eklund et al., 1998).

Données moyennes des analyses réalisées sur la plus grosse décharges des Etats-Unis.

- Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal (Allen et al., 1997).

Données portant sur 7 sites de déchets ménagers (pas de déchets industriels) de Grande-Bretagne. Uniquement sur le biogaz brut de décharge.

- Analyse du biogaz de décharge issu de l'usine de méthanisation d'Amiens (Usine IDEX Environnement, 2004)

Ces données ont été fournies par le site d'Amiens (méthanisation d'ordures grises). Il s'agit de données de composition du biogaz brut produit par l'usine de méthanisation d'Amiens à partir d'ordures grises. Elles apportent notamment des informations sur les quantités de siloxanes retrouvés sur ce site.

Annexe 15 : Méthodes analytiques issues de la littérature pour la caractérisation des biogaz

Rédigé par I. ZDANEVITCH, C. LEROUX

COMPOSES	METHODE	REFERENCES (exemples)
CH ₄ , oxygène	Chromatographie avec micro-catharomètre ² , DéTECTEUR infrarouge du site	EUROPOLL 1997
HCT (hydrocarbures totaux)	DéTECTEUR à ionisation de flamme	EUROPOLL 1997
CH ₄ , CO ₂ , oxygène	Prélèvement en sac Tedlar et analyse sur site par analyseur IR (infra-rouge)	Eklund 1998
CH ₄ , CO ₂	Prélèvement en sac Tedlar ou ampoule en verre, analyse par chromatographie sur polymère poreux avec catharomètre ²	INERIS, 2002
CO	Infra-rouge non dispersif	INERIS, 2002
CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂ , H ₂ , N ₂ O, H ₂ S	Analyse en continu sur site avec un micro-GC (chromatographe en phase gazeuse)	ADEME 2004, ADEME 2006
Oxygène, CO ₂	Prélèvement à la seringue et analyse par chromatographie gazeuse/catharomètre	Smet, 1999
CO, O ₂ , NOx en sortie de torchère	Analyseurs spécifiques : IR, paramagnétique, chimiluminescence respectivement	ADEME 2004
H ₂ , N ₂	Chromatographie sur tamis moléculaire, catharomètre	INERIS, 2002
H ₂ S	Prélèvement en sac Tedlar et analyse sur site sur un analyseur Jerome à film d'or	Eklund, 1998
H ₂ S, NH ₃	Tubes Draeger/Gastech (mesure à 25 % près en hygiène industrielle)	Smet, 1999
H ₂ S	Barbotage en solution spécifique et analyse colorimétrique, micro-GC pour les fortes teneurs	ADEME 2004, ADEME 2006
NH ₃	Barbotage en solution spécifique et analyse colorimétrique	ADEME 2004, ADEME 2006
SO ₂ , HCl	Barbotage en solution spécifique et analyse par chromatographie ionique	ADEME 2004, ADEME 2006
HCN	Barbotage en solution spécifique et analyse en flux continu	ADEME 2004, ADEME 2006
COV	Prélèvement sur tube d'adsorbant ou en canister inox, analyse par CG/MS, CG/FID, GC/ECD ³	Allen 1997, Eklund 1998, Smet 1999, ADEME, 2006
CONM : composés organiques non méthaniques (indice global)	Ionisation de flamme	ADEME, 2006
HAP	Prélèvement sur résine XAD-2, analyse par HPLC et fluorimétrie ou spectro UV	INERIS, 2002
HAP	Prélèvement sur filtre en fibre de quartz et résine XAD-2, analyse par HPLC (chromatographie liquide haute	ADEME, 2006

² Catharomètre = détecteur à conductibilité thermique

³ GC/MS : chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse, GC/FID : chromatographie gazeuse/détection par ionisation de flamme (hydrocarbures), GC/ECD : chromatographie gazeuse/détecteur à capture d'électrons (composés chlorés)

COMPOSES	METHODE	REFERENCES (exemples)
CH ₄ , oxygène	Chromatographie avec micro-catharomètre ² , DéTECTEUR infrarouge du site performance)	EUROPOLL 1997
Métaux	GC-ICP-MS (gas chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry)	Feldman 1995
Mercure	Prélèvement par barbotage dans une solution spécifique et analyse par absorption atomique de vapeur froide	Carpenter 1997, INERIS 2002
Métaux	Métaux lourds et éléments minéraux principaux : prélèvement sur filtre abs., Attaque acide puis dosage par ICP	Hours, 2000
Métaux	Prélèvement par barbotage, analyse par ICP optique ou ICP- MS	INERIS, 2002
Métaux	Prélèvement par barbotage en solution spécifique et filtre en fibre de quartz, analyse par ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy)	ADEME, 2006

Annexe 16 : Tableaux de composition des différents biogaz

Réalisé par I. ZDANEVITCH, C. LEROUX, H. MODELON

Légende :

- « - » : composés non recherchés
- « < » : inférieur à la limite de détection (valeur chiffrée ou « <ld » quand elle n'est pas précisée)

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
		n=4	n=1	n=1	n=4	n=1	n=25	n=2				
CH ₄ (%)	74-82-8	6,8E+01	6,5E+01	7,9E+01	7,0E+01	4,9E+01	6,5E+01	9,4E+01				
CO ₂ (%)	124-38-9	3,5E+01	2,5E+01	1,5E+01	4,7E+01	4,9E+01	5,1E+01	-				
O ₂ (%)	7782-44-7	< 1	-	-	6,0E-01	-	6,5E+00	3,3E-01				
N ₂ (%)	7727-37-9	3,2E+00	5,6E+00	3,8E+00	2,6E+00	4,1E-01	4,3E+01	-				
H ₂ (%)	1333-74-0	-	< 0,002	-	0,0E+00	5,0E-02	3,0E+00	-				
H ₂ O (%)	7732-18-5	1,6E+01	1,4E+01	1,4E+01	-	1,4E+01	1,5E+01	37 mg/m3				
Cl ⁻ (mg/m ³)	7782-50-5	8,0E+01	2,5E+01	2,5E+01	5,0E+00	4,0E+01	8,5E+02	2,1E-02	-	-	-	-
CO (mg/m ³)	630-08-0	2,9E+01	2,8E+01	1,4E+01	-	1,1E+01	1,4E+01	-	OUI	-	OUI	-
COV (mg C/m3)		-	-	-	-	-	3,0E+03	-	-	-	-	-
F ⁻ (mg/m ³)	7782-41-4	3,0E+01	2,3E+01	2,3E+01	-	<20	2,0E+01	-	OUI	-	-	-
H ₂ S (mg/m ³)	7783-06-4	3,2E+03	1,5E+03	1,0E+03	5,2E+03	3,9E+02	6,1E+02	< 0,0002	OUI	-	OUI	-
HCl (mg/m ³)	7647-01-0	-	-	-	-	-	< 0,075	-	OUI	-	-	-
HCN (mg/m3)	74-90-8	-	-	-	-	-	< 0,252	-	OUI	-	-	-
N ₂ O (mg/m3)	10024-97-2	-	-	-	-	-	<36	-	OUI	-	OUI	-
NF3 (µg/m3)	7783-54-2	-	-	-	-	-	< 512	-	-	-	-	OUI

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
NH ₃ (mg/m ³)	7664-41-7	-	-	-	<69	-	2,3E+02	-	OUI	-	OUI	-
NOx (mg/m ³)		-	-	-	-	-	6,2E+00	< 0,0023	-	-	-	-
S (mg/m ³)	7704-34-9	3,8E+03	2,0E+03	9,8E+02	4,9E+03	3,7E+02	2,0E+02	-	-	-	-	-
SF ₆ (µg/m ³)	2551-62-4	-	-	-	-	-	< 512	-	-	-	-	OUI
SO ₂ (mg/m ³)	7446-09-5	-	-	-	-	-	1,1E+01	-	OUI	-	OUI	-
SOx (mg/m ³)		-	-	-	-	-	2,4E+00	-	-	-	-	-
Alcools (mg/m³)												
1-Butanol	71-36-3	-	-	-	5,3E-02	-	1,0E+01	-	-	-	-	-
1-Propanol	71-23-8	-	-	-	2,8E-01	-	6,5E+00	-	-	-	-	OUI
1-Propanol, 2 méthyl	78-83-1	-	-	-	6,9E-02	-	1,5E+01	-	-	-	-	OUI
2-Butanol	78-92-2	-	-	-	1,6E+00	-	1,7E+01	<ld	-	-	-	OUI
2-Propanol	67-63-0	-	-	-	1,1E+00	-	9,5E+01	<ld	-	-	-	-
Ethanol	64-17-5	-	-	-	-	-	1,9E+02	2,0E-01	-	-	-	NON
Méthanol	67-56-1	-	-	-	-	-	3,6E+02	-	OUI	-	OUI	-
Phénol, pentachloro	87-86-5	-	-	-	-	-	2,3E+00	-	-	OUI	-	-
Aldéhydes (mg/m³)												
Butanal, 3 methyl	590-86-3	-	-	-	-	-	4,0E+00	5,5E+00	-	-	-	OUI
Acétaldéhyde	75-07-0	-	-	-	-	-	2,9E+02	-	NON	OUI	-	-
Hexanal	66-25-1	-	-	-	-	-	3,6E-03	-	-	-	-	OUI
Formaldéhyde	50-00-0	-	-	-	-	-	7,5E+01	-	OUI	OUI	OUI	-
Benzaldéhyde	100-52-7	-	-	-	-	-	6,2E+02	-	-	-	-	OUI
Cétones (mg/m³)												

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
2-Heptanone	110-43-0	-	-	-	1,4E+00	-	3,6E+00	7,0E-01	-	-	-	OUI
2-Hexanone	591-78-16	-	-	-	2,6E-01	-	2,6E+00	-	OUI	-	-	
3-Pentanone	96-22-0	-	-	-	4,8E-01	-	2,9E+00	-	OUI	-	OUI	
Acetone	67-64-1	-	-	-	1,1E+01	-	1,1E+02	1,9E+01	OUI	-	OUI	
Butanone	78-93-3	-	-	-	3,0E+01	-	6,1E+01	8,3E+00	OUI	-	-	
Alcènes/Terpènes (mg/m³)												
Limonene	138-86-3	-	-	-	2,2E+02	-	6,8E+02	3,4E+00	-	-	-	-
Limonène, di	5989-27-5	1,4E+01	-	-	-	-	7,6E-01	-	-	-	-	-
Pinene, alpha	80-56-8	4,4E+00	-	-	5,0E+01	-	7,7E+01	2,7E+00	OUI	-	-	-
Camphène	127-91-3	4,3E+00	-	-	4,5E+00	-	2,6E+02	-	-	-	-	-
Thujone	79-92-5	-	-	-	-	-	1,2E+01	2,0E+00	-	-	-	-
Cymene, P	99-87-6	-	-	-	-	-	2,3E+01	5,1E+00	-	-	-	-
Pinène, bêta	99-87-6	-	-	-	1,1E+01	-	1,2E+03	-	-	-	-	-
Pinène, 2 bêta	99-85-4	-	-	-	-	-	1,3E-01	-	-	-	-	-
Terpinène, gamma	99-85-4	1,5E+00	-	-	-	-	1,1E+02	-	-	-	-	-
Autres terpènes		-	-	-	-	-	2,0E+01	-	-	-	-	-
Acides (mg/m³)												
Acide acétique	64-19-7	-	-	-	1,6E+00	-	8,6E+02	-				
Esters (mg/m³)												
Acétate, ethyl	141-78-6	-	-	-	4,4E-01	-	6,6E+01	4,0E-01	-	-	-	OUI
Acétate, methyl	79-20-9	-	-	-	4,1E-02	-	2,4E+01	<ld	-	-	-	OUI
Propanoate, methyl	554-12-1	-	-	-	< 0,01	-	5,9E+00	<ld	-	-	-	-
Propanoate, propyl	106-36-5	-	-	-	< 0,01	-	2,7E+00	<ld	-	-	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Butanoate, ethyl	105-54-4	-	-	-	< 0,01	-	-	-	-	-	-	OUI
Acétate, butyl	123-86-3	-	-	-	1,3E-01	-	3,3E-01	-	-	-	-	-
Acétate, propyl	109-60-4	-	-	-	-	-	1,9E-01	-	-	-	-	OUI
Composés S (mg/m³)												
Sulfure, dimethyl ou methyl	75-18-3	-	-	-	2,2E+00	-	3,0E+01	6,0E-01	-	-	-	OUI
Disulfure, dimethyl ou méthyl	624-92-0	-	-	-	1,0E-01	-	5,4E+00	1,3E+00	-	-	-	-
Disulfure de carbone	75-15-0	-	-	-	-	-	4,3E+00	1,0E-01	OUI	-	OUI	-
Disulfure, methyl propyl	2179-60-4	-	-	-	-	-	4,2E+00	1,0E-01	-	-	-	-
Benzothiazole	95-16-9	-	-	-	-	-	1,2E+00	-	-	-	-	-
Benzothiophène, diméthyl (non précisé)		-	-	-	-	-	4,8E-01	-	-	-	-	-
Benzothiophène, 2 méthyl	1195-14-8	-	-	-	-	-	5,9E-01	-	-	-	-	-
Butanethiol	109-79-5	-	-	-	1,3E+00	-	5,5E+00	-	-	-	-	OUI
Oxysulfure de carbone	463-58-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Disulfure, diethyl	110-81-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methanethiol	74-93-1	-	-	-	7,7E-01	-	<lq	-	-	-	-	-
Thiophène	110-02-1	-	-	-	1,2E-01	-	5,8E-01	-	-	-	-	-
Thiophène, 2-méthyl	554-14-3	-	-	-	-	-	6,7E-01	-	-	-	-	-
Ethanethiol	75-08-1	-	-	-	3,0E-01	-	<lq	-	-	-	-	-
1-Propanthiol	107-03-9	-	-	-	4,0E+00	-	-	-	-	-	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
2-Propanethiol	75-33-2	-	-	-	1,2E+00	-	2,0E-01	-	-	-	-	-
Propane, 2 Méthylthiol (non précisé)		-	-	-	-	-	3,1E-01	-	-	-	-	-
1-Propanéthio, 2 méthyl	513-44-0	-	-	-	3,2E-02	-	-	-	-	-	-	-
2-Propanethiol, 2 methyl	75-66-1	-	-	-	3,5E-01	-	-	-	-	-	-	-
Ethers et Furanes (mg/m³)												
Furane, 2 ethyl	3208-16-0	-	-	-	-	-	4,0E+00	1,0E-01	-	-	-	-
Furane, 2 methyl	534-22-5	-	-	-	-	-	1,9E+00	2,0E-01	-	-	-	-
Ether, diethyl	60-29-7	-	-	-	-	-	1,4E+00	<ld	-	-	-	OUI
Furane	110-00-9	-	-	-	2,3E-02	-	1,3E+00	-	-	-	-	-
Furane, tétraHydro	109-99-9	-	-	-	4,9E-01	-	2,2E+00	-	OUI	-	-	-
Halogénés												
Cl (mg/m³)												
Méthane, dichloro	75-09-2	<0,33	<0,33	<0,33	2,1E+00	<0,33	8,5E+01	-	NON	OUI	OUI	-
Méthane, trichloro (chloroforme)	67-66-3	-	-	-	<0,003	-	2,8E-02	-	NON	OUI	OUI	-
Ethylène, 1,2 dichloro	540-59-0	<0,08	<0,08	<0,08	1,8E-01	<0,08	1,8E+02	-	OUI	-	-	-
Ethylene, 1,1 dichloro	75-34-4	-	-	-	5,0E-03	-	6,0E+00	6,3E-01	OUI	-	-	-
Ethylène, trichloro	79-01-6	1,2E+02	3,5E+01	3,5E+01	1,3E+00	5,3E+01	1,5E+02	2,8E-02	NON	OUI	OUI	-
Ethylène, tetrachloro	127-18-4	7,4E+01	1,5E+01	1,5E+01	5,2E-01	7,4E+00	2,6E+02	1,1E-02	NON	OUI	OUI	-
Ethane, 1,1,1 trichloro	71-55-6	-	-	-	1,0E-01	-	1,8E+01	-	OUI	-	OUI	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Méthane, tétrachloro	56-23-5	-	-	-	<0,003	-	2,1E+01	-	NON	OUI	OUI	-
Ethane, dichloro	107-06-2	-	-	-	3,0E-02	-	-	-	NON	OUI	-	-
Ethylène, chloro (chlorure de vinyl)	75-01-4	-	-	-	2,0E-02	-	8,7E+01	-	NON	OUI	OUI	-
Ethane, 1,1,2 trichloro	79-00-5	-	-	-	<0,006	-	<0,005	-	-	OUI	-	-
Ethane, 1,1,1,2 tetrachloro	630-20-6	-	-	-	<0,006	-	-	-	-	OUI	-	-
Propane, 1,2 dichloro	78-87-5	-	-	-	2,8E-02	-	2,1E-01	-	OUI	-	OUI	-
Propane, 1,3 dichloro	142-28-9	-	-	-	<0,006	-	-	-	-	-	-	-
Propane, 2,2 dichloro	594-20-7	-	-	-	<0,006	-	-	-	-	-	-	-
Propène, 1,3 dichloro	542-75-6	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	OUI	-	-
Benzène, chloro	108-90-7	-	-	-	8,1E-02	-	1,6E+01	9,2E-02	OUI	-	-	-
Ethane, chloro	75-00-3	-	-	-	<0,005	-	8,0E+00	-	OUI	-	OUI	-
Méthane, chloro	74-87-3	-	-	-	-	-	4,0E+02	-	OUI	-	OUI	-
Benzène, dichloro (non précisé)	25321-22-6	-	-	-	-	-	4,3E+01	-	-	-	-	-
Benzène, 1,2 dichloro	95-50-1	-	-	-	-	-	1,4E+01	6,5E-02	-	OUI	-	-
Benzène, 1,3 dichloro	541-73-1	-	-	-	-	-	1,2E+01	4,2E-02	-	-	-	-
Benzène, 1,4 dichloro	106-46-7	-	-	-	3,6E+00	-	9,2E+01	1,5E-01	NON	OUI	OUI	-
Ethane, 1,1 dichloro	75-34-3	-	-	-	2,0E-02	-	6,2E+01	1,3E-02	NON	OUI	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Ethane, 1,2 dichloro	107-06-2	-	-	-	1,0E-02	-	7,0E+00	-	NON	OUI	-	-
Ethane, 1,1,2,2 tétrachloro	79-34-5	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	OUI	-	-
Benzène, trichloro (non précisé)	12002-48-1	-	-	-	-	-	9,7E-01	-	-	-	-	-
Benzène, 1,2,4 trichloro	120-82-1	-	-	-	-	-	1,5E-01	2,6E-02	OUI	-	-	-
Ethane, 1,1,1 trichloro	71-55-6	-	-	-	-	-	1,4E-01	5,6E-02	OUI	-	OUI	-
Ethane, trichloro (non précisé)		-	-	-	-	-	1,1E+01	-	-	-	-	-
Benzène, hexachloro	118-74-1	-	-	-	-	-	<0,0018	-	-	OUI	-	-
Cyclohexane, hexachloro	608-73-1	-	-	-	-	-	<0,00252	-	-	OUI	-	-
Butadiène, hexachloro	87-68-3	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	OUI	-	-
Benzonitrile, 2 chloro	873-32-5	-	-	-	-	-	-	1,2 ^E -01	-	-	-	-
Benzonitrile, 4 chloro	623-03-0	-	-	-	-	-	-	1,6 ^E -02	-	-	-	-
Cl + F (CFC) (mg/m³)												
Methane, difluoro - chloro R22	75-45-6	-	-	-	1,6E-01	-	8,0E+00	-	OUI	-	-	-
Méthane, dichloro-difluoro R12	75-71-8	-	-	-	1,8E+00	-	2,3E+02	-	-	-	-	OUI
Ethane, 1,2 dichloro 1,1,2,2 tetrafluoro R114	76-14-2	-	-	-	8,2E-01	-	2,1E+01	-	-	-	-	OUI
Methane, dichloro	75-43-4	-	-	-	1,7E-01	-	1,1E+02	-	-	-	-	OUI

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
-fluoro R21												
Méthane, trichloro-fluoro R11	75-69-4	-	-	-	4,4E-01	-	7,5E+01	-	-	-	-	OUI
Ethylène, 1, 1, 2 dichloro -fluoro	359-02-4	-	-	-	6,1E-02	-	-	-	-	-	-	-
Ethane, chloro – difluoro	75-68-3	-	-	-	-	-	2,8E+01	-	OUI	-	-	-
Ethane, 1,2 dichloro 1,1,2 trifluoro	354-23-4	-	-	-	<0,005	-	4,0E+00	-	-	-	-	-
Ethane, 1,1,1 trichloro (2,2,2) trifluoro	354-58-5	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, 1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoro R113	76-13-1	-	-	-	5,0E-03	-	1,7E-01	-	-	-	-	OUI
Méthane, chloro-fluoro	593-70-4	-	-	-	8,0E-03	-	1,8E-01	-	-	-	-	-
F (HFC) (mg/m³)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Méthane, trifluoro (HFC-23)	75-46-7	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Méthane, difluoro (HFC-32)	75-10-5	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Méthane, fluoro (HFC-41)	593-53-3	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Pentane, décafluoro (HCF 4310-mee)	678-26-2	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, pentafluoro (HCF-115)	354-33-6	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, 1,1,2,2 tétrafluoro (HFC-	359-35-3	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
134)												
Ethane, 1,1,1,2 tétrafluoro (HFC-134a)	811-97-2	-	-	-	-	-	<0,005	-	OUI	-	-	-
Ethane, 1,1,2 trifluoro (HCF 143)	430-66-0	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, 1,1,1 trifluoro (HCF 143a)	420-46-2	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, 1,1 difluoro (HFC-152a)	75-37-6	-	-	-	-	-	<0,005	-	OUI	-	-	-
F (PFC) (mg/m³)												
Méthane, tétrafluoro	75-73-0	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Ethane, hexafluoro	76-16-4	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Butane, perfluoro	355-25-9	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Cyclobutane C, perfluoro	115-25-3	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Pentane, perfluoro	678-26-2	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Hexane, perfluoro	355-42-0	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	-	-	-
Br (mg/m3)												
Ethane, 1,2 dibromo	106-93-4	-	-	-	-	-	<0,005	-	-	OUI	-	-
Méthane, bromo	74-83-9	-	-	-	-	-	<0,005	-	OUI	-	-	-
Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m³)												
Benzène	71-43-2	1,0E-01	<ld	<0,17	2,1E+00	<0,17	3,9E+01	-	NON	OUI	OUI	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Toluène	108-88-3	2,6E+00	<ld	8,2E+00	5,3E+01	4,1E+01	2,9E+02	-	OUI	-	OUI	-
Toluène, isopropyl	103-65-1	1,8E+01	-	-	-	-	7,4E+01	-	-	-	-	-
Benzène, Ethyl	100-41-1	6,3E+00	<ld	9,5E+00	5,9E+01	<0,24	7,6E+01	-	OUI	-	-	-
Xylènes (m/p+o)	1330-20-7	8,0E-01	<ld	<0,23	1,6E+02	<0,23	4,4E+02	-	OUI	-	OUI	-
m-Xylène	108-38-3	-	-	-	-	-	1,0E-02	-	-	-	-	-
o-Xylène	95-47-6	-	-	-	-	-	1,1E+01	-	-	-	-	-
Styrène	100-42-5	-	-	-	-	-	3,7E+02	-	OUI	-	OUI	-
Benzène, 1,3 diéthyl	141-93-5	-	-	-	-	-	8,7E+00	-	-	-	-	-
Benzène, 1,4 diéthyl	105-05-5	-	-	-	2,4E+00	-	1,6E+01	-	-	-	-	-
Benzène, triméthyl	1,2,3 (526-73-8) ou 1,2,4 (95-63-6) ou 1,3,5 (108-67-8)	9,0E-01	-	-	-	-	1,9E+02	-	-	-	-	OUI
Benzène, isopropyl (cumène)	98-82-8	-	-	-	1,2E+00	-	-	-	OUI	-	-	-
Benzène, 1,3,5 triméthyl	108-67-8	-	-	-	7,2E+00	-	4,5E+00	-	-	-	-	-
Benzène, 1,2,4 triméthyl	25551-13-7	-	-	-	-	-	1,3E+01	-	-	-	-	-
Benzène, 1,2,4,5 tetraméthyl	95-93-2	-	-	-	3,4E+00	-	-	-	-	-	-	-
Benzène, 1ethyl 2 methyl	611-14-3	-	-	-	3,8E+00	-	5,6E-02	-	-	-	-	-
Benzène, 1 ethyl 4 methy	622-96-8	-	-	-	7,3E+00	-	5,0E-02	-	-	-	-	-
Benzène, 2 methyl 1 propenyl	768-49-0	-	-	-	-	-	3,6E-01	-	-	-	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Benzène, 1ethyl 3 methyl	620-14-4	-	-	-	2,6E+00	-	1,3E-01	-	-	-	-	-
Benzène, propyl	103-65-1	-	-	-	2,6E+00	-	1,1E+01	-	-	-	-	-
Benzène, n-butyl	104-51-8	-	-	-	-	-	9,0E+00	-	-	-	-	-
Benzène, t-butyl	98-06-6	-	-	-	-	-	3,0E+01	-	-	-	-	-
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (µg/m³)												
Naphtalène	91-20-3	3,3E+01	1,2E+00	5,6E-01	1,3E+02	1,0E+01	2,0E+02	-	NON	OUI	-	-
Acénaphthylène	208-96-8	4,6E+00	1,1E+00	1,5E+00	-	3,3E+00	2,2E+01	-	-	OUI	-	-
Acénaphthène	83-32-9	3,3E-01	<0,0254	<0,0234	-	1,0E-01	3,9E+00	-	-	OUI	-	-
Fluorène	86-73-7	3,8E-02	1,4E-02	<0,0117	-	1,7E-02	1,6E+00	-	-	OUI	-	-
Phénanthrène	85-01-8	2,7E-01	1,5E-01	2,5E-01	-	2,4E-01	7,5E-01	-	-	OUI	-	-
Anthracène	120-12-7	5,6E-01	1,4E-01	1,5E-01	-	<0,0422	3,9E+00	-	-	OUI	-	-
Fluoranthène	206-44-0	5,5E-02	4,2E-02	7,5E-02	-	8,9E-02	8,0E-02	-	-	OUI	-	-
Pyrène	129-00-0	<0,0526	<0,0635	<0,0585	-	<0,0527	2,0E-02	-	-	OUI	-	-
Benzo-a-Anthracène	56-55-3	<0,0063	<0,0076	<0,007	-	9,3E-03	<0,01	-	-	OUI	-	-
Chrysène	218-01-9	2,6E-02	3,4E-02	3,1E-02	-	5,9E-03	1,1E-02	-	-	OUI	-	-
Benzo-b-Fluoranthène	205-99-2	<0,0105	<0,0127	<0,0117	-	<0,0105	4,0E-02	-	-	OUI	-	-
Benzo-k-	207-8-9	<0,0004	<0,0005	<0,0005	-	<0,0004	6,0E-04	-	-	OUI	-	-
Benzo-a-Pyrène	50-32-8	<0,0042	<0,0051	<0,0047	-	<0,0042	3,0E-02	-	-	OUI	-	-
Dibenzo-a,h-Anthracène	53-70-3	<0,0063	<0,0076	<0,007	-	<0,0063	<0,01	-	-	OUI	-	-
Benzo-g,h,i-pérylène	191-24-2	<0,0126	<0,0153	<0,014	-	<0,0126	4,0E-02	-	-	OUI	-	-

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Indéno-1,2,3,c,d-pyrène	193-39-5	<0,0421	<0,0508	<0,0468	-	<0,00422	3,0E-02	-	-	OUI	-	-
Naphtalène, méthyl	1321-94-4	-	-	-	-	-	5,8E+02	-	-	-	-	-
Naphtalène, diméthyl (non précisé)		-	-	-	-	-	6,6E+02	-	-	-	-	-
Métaux (µg/m³)												
Cd	7440-43-9	7,0E-03	<ld	<0,2	-	<ld	4,7E+01	-	NON	OUI	-	-
Tl	7440-28-0	<0,4	<ld	<0,2	-	<ld	<0,3	-	-	-	-	OUI
As	7440-38-2	3,0E+01	<ld	<2,2	-	3,4E+01	4,9E+01	-	NON	OUI	OUI	-
Se	7782-49-2	<4	<ld	<2,2	-	<3,6	1,7E+00	-	OUI	-	-	-
Sb	7440-36-0	6,0E+01	<ld	<2,2	-	4,8E+00	7,2E+01	-	OUI	-	-	-
Cu	7440-50-8	4,5E+00	1,3E+00	1,8E+00	-	1,4E+00	4,4E+01	-	OUI	-	OUI	-
Co	7440-48-4	6,0E-01	<ld	<0,2	-	<0,4	<0,4	-	OUI	-	-	-
Cr	7440-47-3	1,2E+02	8,1E+00	<3,4	-	2,5E+01	9,1E+01	-	NON	OUI	-	-
Sn	7440-31-5	<1	<ld	<0,2	-	<0,4	5,0E+01	-	-	-	-	OUI
Mn	7439-96-5	6,2E+00	2,2E+00	1,3E+00	-	2,7E+00	5,9E+01	-	OUI	-	-	-
Ni	7440-02-0	6,5E+00	1,7E+00	1,8E+00	-	2,9E+00	1,0E+01	-	NON	OUI	OUI	-
Pb	7439-92-1	7,8E+00	<ld	2,6E+00	-	<3,4	7,2E+01	-	NON	OUI	-	-
V	7440-62-2	<0,8	<ld	<0,4	-	<0,7	<0,6	-	OUI	-	OUI	-
Te	13494-80-9	3,0E+00	4,0E-01	2,0E-01	-	1,2E+00	6,0E-01	-	-	-	-	OUI
Hg	7439-97-6	4,4E+00	<ld	4,9E+00	-	<3,1	3,7E+01	1,8E+01	OUI	-	OUI	-
Ge	7440-56-4	<ld	-	-	-	-	<ld	-	-	-	-	OUI
Ar	7440-37-1	-	-	-	-	-	3,0E+00	-	-	-	-	-
Bi	7440-69-9	1,1E+00	-	-	-	-	8,9E-01	-	-	-	-	OUI

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aigue retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Ba	7440-39-3	-	-	-	-	-	1,7E+03	-	OUI	-	-	-
Li	7439-93-2	-	-	-	-	-	<0,5	-	-	-	-	OUI
Al	7429-90-5	-	-	-	-	-	1,1E+03	-	-	-	-	OUI
Ag	7440-22-4	-	-	-	-	-	1,2E+01	-	-	-	-	OUI
Mo	7439-98-7	-	-	-	-	-	7,0E+00	-	OUI	-	--	
Fe	7439-89-6	-	-	-	-	-	8,1E+01	-	-	-	-	OUI
Zn	7440-66-6	-	-	non mesuré	-	-	1,3E+03	-	-	-	-	OUI
Hydrocarbures Aliphatiques (µg/m³)												
Ethane	74-84-0	-	-	-	-	-	3,0E+05	-	-	-	-	-
Butane	106-97-8	-	-	-	5,9E+03	-	9,9E+03	-	-	-	-	OUI
Butane, iso	75-28-5	-	-	-	8,3E+02	-	2,1E+04	-	-	-	-	-
Propane	74-98-6	-	-	-	-	-	2,6E+04	-	-	-	-	-
Hexane	110-54-3	-	-	-	4,3E+02	-	2,7E+04	-	OUI	-	-	-
Hexane, 2-méthyl	591-76-4	-	-	-	8,7E+02	-	-	-	-	-	-	-
Hexane, 3-méthyl	78918-91-9	-	-	-	1,4E+03	-	-	-	-	-	-	-
Décane	124-18-5	5,4E+03	-	-	7,7E+04	-	1,2E+05	-	-	-	-	OUI
Octane	11-65-9	1,4E+03	-	-	3,2E+03	-	1,7E+04	-	-	-	-	OUI
Nonane	111-84-2	1,3E+00	-	-	2,0E+04	-	5,6E+04	-	-	-	-	OUI
Undécane	1120-21-4	5,7E+03	-	-	3,8E+04	-	4,1E+04	-	-	-	-	-
Butane, 2methyl	78-78-4	-	-	-	8,0E+03	-	1,2E+04	-	-	-	-	OUI
Octane, 3 methyl	2216-33-3	-	-	-	-	-	3,3E+01	-	-	-	-	-
Pentane	109-66-0	-	-	-	6,9E+03	-	4,4E+04	-	-	-	-	OUI
Pentane, 3 méthyl	96-14-0	-	-	-	5,9E+02	-	3,0E+04	-	-	-	-	OUI

Composés	N° Cas	Méthanisation					Biogaz décharge		VTR chronique retenue		VTR aiguë retenue	VLEP
		Boues de STEP	Déchets Agricoles	Déchets Industriels	OM	Biodéchets	Brut	Epuré	A seuil	Sans seuil		
Pentane, 2 methyl	107-83-5	-	-	-	1,2E+03	-	9,2E+00	-	-	-	-	-
Heptane	142-82-5	-	-	-	2,4E+03	-	2,9E+04	-	-	-	-	OUI
Dodecane	112-40-3	3,7E+03	-	-	4,4E+03	-	4,9E+03	-	-	-	-	-
Hexadecane	544-76-3	1,1E+04	-	-	-	-	<100	-	-	-	-	-
Hydrocarbures cycliques (µg/m3)												
Cyclohexane	110-82-7	-	-	-	2,0E+03	-	-	-	OUI	-	-	-
Cyclohexane, méthyl	108-87-2	-	-	-	1,5E+03	-	-	-	-	-	-	-
Cyclopentane, méthyl	96-37-7	-	-	-	3,3E+03	-	-	-	-	-	-	-
Cyclohexane, 1ethyl 4methyl	6236-88-0	-	-	-	-	-	2,0E+01	-	-	-	-	-

Annexe 17 : Tableau de composition des résidus de combustion des biogaz

Réalisé par A ; LATTES, R. ALARY

Quantité de gaz consommé selon le scénario (1h) soit 0,1 m3

Molécule présente dans les gaz de combustion	Hypothèses sur les teneurs	Source	Teneur (µg/m3)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion du biogaz (150l/h)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion d'un GN
HCl (mg/m3)	tout le Cl transformé en HCl	spécifications GDF	1000 µg/m3 de Cl	153	pas de spécifications
HF (mg/m3)	tout le Cl transformé en HCl	Montech 2000	772 µg/m3 de Cl	118,95	pas de spécifications
	tout le F transformé en HF	spécifications GDF	10000 µg/m3 de F	1578,9	pas de spécifications
SO2 (mg/m3)	tout le S transformé en SO2	spécifications GDF	30000 µg/m3 de S	8556	5704
Aldéhydes (mg/m3)	tout le S transformé en SO2	Montech 2000	2,3 µg/m3 de S	0,645	
formaldéhyde	Identique étude EPA GN	EPA		180	120
Halogénés (mg/m3)					
Cl					
dichloroéthylène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	631	11,83125	non documenté ou non détectable
trichloroéthylène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	28,1	0,526875	non documenté ou non détectable
tetrachloroéthylène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	11,3	0,211875	non documenté ou non détectable

Molécule présente dans les gaz de combustion	Hypothèses sur les teneurs	Source	Teneur (µg/m3)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion du biogaz (150l/h)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion d'un GN
1,1,1 trichloroethane	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	56,3	1,055625	non documenté ou non détectable
dichloroethane	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	12,5 µg/m3	0,234375	non documenté ou non détectable
chlorobenzène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	91,7	1,719375	non documenté ou non détectable
dichlorobenzène	Identique etude EPA GN	EPA		2,88	1,92
1,2 dichlorobenzène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	65,1	1,220625	non documenté ou non détectable
1,3 dichlorobenzène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	42	0,7875	non documenté ou non détectable
1,4 dichlorobenzène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	146,2	2,74125	non documenté ou non détectable
1,1 dichloroéthane	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	12,5	0,234375	non documenté ou non détectable
1,2,4 trichlorobenzène	Teneur gaz de combustion = teneur biogaz/8	Montech 2000 et Pouleau	26,3	0,493125	non documenté ou non détectable
Phosgène	tout le Cl transformé en phosgène	spécifications GDF	1000 µg/m3 de Cl	189	pas de spécifications
Aromatiques (µg/m3)					
Benzène	Identique etude EPA GN	EPA		5,04	3,36

Molécule présente dans les gaz de combustion	Hypothèses sur les teneurs	Source	Teneur (µg/m ³)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion du biogaz (150l/h)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion d'un GN
Toluène	Identique étude EPA GN	EPA		8,16	5,44
HAP (µg/m ³)					
Naphtalène	Identique étude EPA GN	EPA		1,455	0,97
Acénaphthylène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Acenaphthène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Fluorène	Identique étude EPA GN	EPA		0,006	0,004
Phénanthrène	Identique étude EPA GN	EPA		0,0405	0,027
Anthracène					
Fluoranthène	Identique étude EPA GN	EPA		0,0075	0,005
Pyrène	Identique étude EPA GN	EPA		0,012	0,008
Benzo-a-Anthracène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Chrysène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Benzo-b-Fluoranthène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Benzo-k-fluoranthène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Benzo-a-Pyrène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,002 µg/h	< 0,002 µg/h
Dibenzo-a,h-Anthracène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
Benzo-g,h,i-pérylène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,002 µg/h	< 0,002 µg/h

Molécule présente dans les gaz de combustion	Hypothèses sur les teneurs	Source	Teneur (µg/m3)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion du biogaz (150l/h)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion d'un GN
Indéno-1,2,3,c,d-pérylène	Identique étude EPA GN	EPA		< 0,003 µg/h	< 0,003 µg/h
méthyl naphtalène	Identique étude EPA GN	EPA		0,057	0,038
Métaux (µg/m3)					
Cd	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Tl	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
As	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Se	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Sb	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Cu	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Co	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Cr	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Sn	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Mn	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Ni	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
Pb	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■
V	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	■	■	■

Molécule présente dans les gaz de combustion	Hypothèses sur les teneurs	Source	Teneur (µg/m3)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion du biogaz (150l/h)	Débit d'émission dans les Gaz de combustion d'un GN
Hg	<1 µg/m3	Spécifications GDF	1 µg/m3	0,15	0,1 µg/h
Al	identique teneur maxi GN ou LD	Montech 2000	17,8 µg/m3	2,67	
	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	█	█	█
Bi	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	█	█	█
Ba	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	█	█	█
Zn	identique teneur maxi GN ou LD	GDF	█	█	█
Alcanes (µg/m3)					
Ethane	Identique étude EPA GN	EPA		7440	4960
Butane	Identique étude EPA GN	EPA		5040	3360
propane	Identique étude EPA GN	EPA		3840	2560
Hexane	Identique étude EPA GN	EPA		4320	2880
Pentane	Identique étude EPA GN	EPA		6240	4160

Annexe 18 : Sites et bases de données consultés pour la recherche de données sur la toxicité des substances dans le cadre de l'ERS -Biogaz

■ Pour le profil toxicologique et données générales :

- ▶ Base toxicologique HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- ▶ Fiche de données de sécurité internationale (notamment produits de combustion) : <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html> (base toxicologique NIOSH)
- ▶ Classification Européenne : base ESIS (<http://ecb.jrc.it/esis/>)
- ▶ Fiche toxicologique de l'INERIS (<http://chimie.ineris.fr/fr/>) et de l'INRS (<http://www.inrs.fr/>)

■ Pour les VGAI

- ▶ OMS: http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4 (Valeurs guides OMS)

■ Pour les VTR

- ▶ US – EPA : <http://www.epa.gov/iris/index.html> (Base toxicologique IRIS)
- ▶ Base ITER (US-EPA, Santé Canada, ATSDR, RIVM) : <http://www.tera.org/> (Base toxicologique ITER),
- ▶ RIVM <http://www.rivm.nl/>
- ▶ ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.html>

Santé Canada: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/existsub/hbct-iact/summary-resume_e.html

- ▶ Base OEHHA : (bases toxicologiques de l'OEHHA)
- ▶ REL chroniques : http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/AllChrels.html
- ▶ Valeurs cancers ERU : http://www.oehha.ca.gov/air/cancer_guide/index.html et <http://www.oehha.ca.gov/risk/ChemicalDB/index.asp>
- ▶ Les données ont été croisées et vérifiées par la consultation du moteur Furetox (moteur de recherche de VTR) <http://www.furetox.fr/>

■ Pour les valeurs limites professionnelles

- ▶ Note documentaire INRS 2098 : <http://www.inrs.fr/>
- ▶ Guide ACGIH 2006 (Valeur toxicologiques ACGIH)
- ▶ Base de données GESTIS pour valeurs professionnelles (http://www.hvbq.de/e/bia/gestis/limit_values/index.html)

Annexe 19 : Développement de l'équation de modélisation

Réalisé par G. BELLENFANT, O. RAMALHO

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{E}{V} - \lambda C_t$$

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{E}{V} - \lambda C_t$$

$$\frac{dC_t}{\left(\frac{E}{V} - \lambda C_t\right)} = dt$$

$$\text{Ln}\left(\frac{E}{V} - \lambda C_t\right) = -\lambda t + \text{Ln}\left(\frac{E}{V} - \lambda C_0\right)$$

$$\text{Ln}\frac{\left(\frac{E}{V} - \lambda C_t\right)}{\left(\frac{E}{V} - \lambda C_0\right)} = -\lambda t$$

$$\frac{\left(\frac{E}{V} - \lambda C_t\right)}{\left(\frac{E}{V} - \lambda C_0\right)} = \exp(-\lambda t)$$

$$\left(\frac{E}{V} - \lambda C_t\right) = \left(\frac{E}{V} - \lambda C_0\right) \exp(-\lambda t)$$

$$\lambda C_t = \frac{E}{V} - \left(\frac{E}{V} - \lambda C_0\right) \exp(-\lambda t)$$

$$C_t = \frac{E}{\lambda V} (1 - \exp(-\lambda t)) + C_0 \cdot \exp(-\lambda t)$$

Annexe 20: Influence des taux de ventilation sur le calcul des QD et des ERI

Les valeurs suivantes (ERI et QD) illustrent l'influence du taux de ventilation sur les résultats de l'ERS pour différents composés d'intérêt.

Taux de ventilation (Volume/heure)	ERI ou QD à 0,5	ERI ou QD à 1	ERI ou QD à 3	Exposition chronique /aigüe
Composés				
Résidus issus du gaz naturel (EPA et GDF)				
HCl	0,5	0,4	0,2	Chronique
SO₂	5,4	3,9	1,7	Chronique
	0,8	0,6	0,3	Aigüe
HF	3,6	2,6	1,1	Chronique
	0,3	0,2	0,1	Aigu
Formaldéhyde	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	Chronique
	0,6	0,4	0,2	Chronique
Phosgène	19,8	14,2	6,1	Chronique
	2,3	1,8	0,9	Aigüe
Arsenic	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	Chronique
Chrome	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Chronique
Hexane	0,2	0,1	0,1	Chronique
Données issues de Montech				
Mercure	0,9	0,7	0,3	Chronique
HCl	0,4	0,3	0,1	Chronique

Annexe 21 : Cohérence entre les différentes VTR chroniques retrouvées pour les composés d'intérêt

Réalisé par H. MODELON, C. ROUSSELLE

Molécule	CAS	Afsset	OMS	US-EPA	OEHHA	Santé CANADA	RIVM	ATSDR	IARC	CMR
		ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	CT _{0,05} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CR _{inh} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹						
		[ERI à 10 ⁻⁶] $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	RfC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhREL $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TCA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhMRL $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Acétaldéhyde	75-07-0			2,0E-06	2,7E-06	86000			2B	C3
				0,5	0,4	2				
				9	9	390				
Formaldéhyde	50-00-0			6,00E-06	1,30E-05	9500			1	C3
				0,2	0,08	0,2				
		10			3			10		
Trichloroéthylène	79-01-6		4,3E-07		2,0E-06	82000			2A	C2M3
			4,3		0,5	1,6				
					600		200			
Chlorure de vinyle (chloroéthylène)	75-01-4		1,0E-06	4,4E-06	7,8E-05		3,6		1 (en prep)	C1
			1	0,2	0,01		0,04			
				0,1						
Tetrachloroéthylène	127-18-4				5,90E-06				2A	C3
					0,2					
			250	10		360	250	280		
Tetrachloromethane	56-23-5			1,5E-05	4,2E-05				2B	C3
				0,07	0,02					
					40		60	190		
1,4 dichlorobenzène	106-46-				1,0E-05				2B	C3

Molécule	CAS	Afsset	OMS	US-EPA	OEHHA	Santé CANADA	RIVM	ATSDR	IARC	CMR
		ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	CT _{0,05} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CR _{inh} ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$			
		[ERI à 10 ⁻⁶] $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	RfC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhREL $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TCA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhMRL $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
	7				0,1					
				800	800	95	670	120		
Benzène	71-43-2	6,0E-06	6,0E-06	7,8E-06	2,9E-05	15000	20		1	C1M2
		0,2	0,2	0,1	0,03	0,3	0,2			
				30	60			9,7		
Chrome VI	18540-29-9		0,04	0,012	0,15	0,66	0,0025		1	-
			0,000025	0,00008	0,000007	0,00001	0,000025			
				0,008	0,2					
Arsenic	7440-38-2		1,5E-03	4,3E-03	3,3E-03	8			1	-
			0,00066	0,0002	0,0003	0,0002				
					0,03		1			
Nickel	7440-02-0		4,0E-04	2,6E-04					2B	C3
			0,0025	0,004						
					0,05	0,018	0,05	0,09		
Cadmium	7440-43-9			1,8E-03	4,2E-03	5,1			1	-
				0,0006	0,0002	0,00005				
			0,005		0,02					
Mercure	7439-97-6								3	-
			1	0,3	0,09		0,2	0,2		
Hydrogène sulfuré (H ₂ S)	7783-06-4								-	-
				2	10					

Molécule	CAS	Afsset	OMS	US-EPA	OEHHA	Santé CANADA	RIVM	ATSDR	IARC	CMR
		ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	CT _{0,05} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CR _{inh} ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$			
		[ERI à 10 ⁻⁶] $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VG en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	RfC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhREL $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TCA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	cinhMRL $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
Chlorure d'hydrogène (HCl)	7647-01-0								3	-
				20	9					
Phosgène	75-44-5								-	-
				0,3	4					
Acide fluorhydrique (HF)	7664-39-3								-	-
					14					

[ERI à 10⁻⁶] correspond à la concentration en composés calculée à partir de l'ERU pour avoir une valeur équivalente à un ERI de 10⁻⁶

Les valeurs en gras correspondent aux valeurs qui ont été retenues dans l'EQRS.

Pour le CT_{0,05} de Santé Canada, un facteur de 50000 a été appliqué pour obtenir une valeur comparable à la concentration correspondant à un ERI de 10⁻⁶

Le Cr_{inh} du RIVM correspond à la concentration associée à un ERI de 10⁻⁴.

IARC : Classement de l'IARC et CMR : Classement de la Communauté Européenne

Annexe 22 : Description des études concernant les aspects microbiologiques

Rédigé par M. MOLETTA, J.J. GODON

- Characterization of microbial communities in gas industry pipelines (Zhu et al., 2003)

L'étude consiste en l'analyse moléculaire de 6 échantillons liquides de gaz naturel (condensation dans le réseau) et de 2 échantillons de biofilm après une mise en culture en condition de laboratoire.

- Assessing genetic structure and diversity of airborne bacterial communities by DNA fingerprint and 16S rDNA clone library. (Maron et al., 2005)

Grâce à des méthodes moléculaires, cette étude présente la totalité des bactéries d'échantillons d'air provenant de sources différentes (pièces blanches, porcherie ...). Les résultats mettent en évidence une très grande diversité de bactéries dans l'air qui rend difficile la comparaison entre les échantillons.

- Endotoxines : Eléments disponibles pour une évaluation des risques sanitaires en lien avec les émissions d'installations classées pour la protection de l'environnement (INERIS, 2007).

Ce rapport synthétise les données disponibles sur les endotoxines dans le contexte d'études des risques sanitaires des installations classées pour la protection de l'environnement en visant des secteurs d'origine industrielle et agricole.

- Etude de la contamination fongique des environnements intérieurs par la détermination et la mesure de traceurs chimiques spécifiques (Moularat, 2005).

Cette thèse appliquée à l'hygiène de l'habitat apporte des éléments sur les mycotoxines.

- Identification of the microbiological community in biogas systems and evaluation of microbial risk from gas usage (Vinneras et al., 2006)

L'étude traite de la composition microbiologique cultivable de différents biogaz et de la fraction liquide ou condensat. La méthode de détection utilisée est la méthode pasteurienne. Des données sur le gaz naturel prélevé au niveau des consommateurs sont également présentées dans l'étude. Les micro-organismes recherchés sont les bactéries, les champignons et les virus d'E. Coli (coliphage) uniquement dans des échantillons de biogaz brut, produit à partir de boues de station d'épuration puis à différentes étapes de l'épuration.

Tableau 18 : Concentration en micro-organismes cultivables retrouvés dans les biogaz de 2 systèmes différents et du gaz naturel (Vinneras *et al.*, 2006)

Origine	Point de piquage	Débit (L/min)	Concentration (ufc/m ³)	Pourcentage de bactérie
Système 1	G1	50	2	100
		50	34	100
	G1SL	30-70	20	80
		30-70	18	90
	G2	60	14	45
		60	47	65
	G3	55	65	60
		55	11	65
		55	51	85
Système 2	G1	10	0	-
		50	0	-
	G2	50	12	60
	G2	50	4	100
Gaz naturel		20	65	90
		20	25	90

Tableau 19 : Micro-organismes cultivables retrouvés dans les biogaz de 2 systèmes différents et du gaz naturel (Vinneras *et al.*, 2006)

Point de piquage	Espèce	Caractéristiques	Informations complémentaires
G3	<i>Aerococcus spp.</i>	Coque G+, catalase +	Pathogène opportuniste
G1SL, G3	<i>Micrococcus spp.</i>	Coque G+	Pathogène opportuniste
G1, G1SL, G3, Gaz naturel	<i>Bacillus spp.</i>	Bacille G+, formation d'endospores	Pathogène opportuniste
G1,G2,G3, Gaz naturel	Non identifié	Bacille G+	
G2	Non identifié	Bacille G-	
G1SL,G3	Non identifié	Coque G+	
G1,G1SL,G2,G3	Non identifié	Champignon filamenteux	

Tableau 20 : Micro- organismes cultivables retrouvés dans les condensats de 2 systèmes différents (Vinneras *et al.*, 2006)

Concentration (cfu/ml)	Espèce	Caractéristiques	Informations complémentaires
10	<i>Clostridium spp.</i>	Anaérobie, bacille G+, sporulant	Production de toxine, pathogène opportuniste
	<i>Clostridium perfringens</i>		
10	<i>Aeromonas hydrophila/caviae</i>	Bacille G-	Pathogène opportuniste (gastroenterite)
10	<i>Enterobacteriaceae spp.</i>	Bacille G-, oxydase -	Certaines espèces du groupe sont pathogènes
	<i>Klebsiella pneumonia</i>	Bacille G-, oxydase -	Pathogène opportuniste, flore commensale intestinale
10	<i>Enterococcus spp.</i>	Coque G+	Flore commensale intestinale
10 ³	<i>Burkholderia cepacia</i>	Bacille G-	Pathogène opportuniste
10 ³	<i>Micrococcus spp.</i>	Coque G+, catalase +	Pathogène opportuniste
10 ²	<i>Bacillus spp.</i>	Bacille G+, formation d'endospores	Potentiellement pathogène, production enterotoxines
	<i>Bacillus cereus</i>	Bacille G+, formation d'endospores	
10	<i>Corynebacterium spp.</i>	Bacille G+, formation d'endospores	Certaines espèces du groupe sont pathogènes
10 ³	<i>Pseudomonas sp.</i>	Bacille G-	
10 ³	<i>Pseudomonas veronii</i>	Bacille G-	
10 ²	<i>Leucobacter acridicollis</i>	Bacille G+, formation d'endospores	
	<i>Leucobacter komagatae</i>		
	<i>Leucobacter albus</i>		
	<i>Leucobacter chomii</i>		
10 ²	<i>Fusarium spp.</i>	Champignon filamenteux	Pathogène opportuniste
10 ²	<i>Mucor spp.</i>	Champignon filamenteux	Pathogène opportuniste
1	Coliphages	Virus	
10 ²	<i>Enterobacteriaceae spp.</i>	Bacille G-, oxydase -	Certaines espèces du groupe sont pathogènes
1	<i>Chitrobacter freundii</i>	Bacille G-, oxydase -	Flore commensale intestinale, pathogène opportuniste
10 ²	<i>Escherichia coli</i>	Bacille G-	Flore commensale intestinale
10	<i>Leukobacter spp.</i>	Bacille G+	
10 ³	<i>Alcaligenes xylos-oxidans</i>	Bacille G-	Pathogène opportuniste
10 ³	<i>Streptococcus sp.</i>	Coque G+	Pathogène opportuniste
10 ³	<i>Micrococcus sp.</i>	Coque G+, catalase +	Pathogène opportuniste
10 ³	<i>Pseudomonas veronii</i>	Bacille G-	Pathogène opportuniste
10 ⁴	<i>Fusarium sp.</i>	Champignon filamenteux	Pathogène opportuniste

- Caractérisation de la diversité microbienne aéroportée des biogaz et Differences in the aerosolization behavior of microorganisms as revealed through their transport by biogas (Moletta, 2005; Moletta *et al.*, 2007)

Ces travaux donnent une vision assez exhaustive par des méthodes moléculaires de la composante bactérienne des biogaz bruts provenant d'origine variées (tableaux suivants).

Tableau 21 : Identification des phylotypes bactériens présentant 95% ou plus de similarité avec la séquence la plus proche (Moletta, 2005; Moletta et al., 2007)

Le numéro d'accèsion, indiqué entre parenthèses, permet de retrouver la séquence et les informations associées à partir des bases de données Genbank et EMBL.

^a A Espèces strictement aérobies (d'après Bergey's Manual (1984).

^b D séquence la plus proche retrouvée dans un écosystème anaérobie.

^c T séquence la plus proche retrouvée dans un écosystème thermophile.

^d Colonne N pour Nombre de séquences dans la banque.

^e Colonne s pour pourcentage de similarité de la séquence la plus proche dans la base de données GenBank.

^f nd pour non-déterminé.

Clone		Plus proche séquence				
		N ^d	% ^e	Phylum	Nom	Information
DM2-b49		18	100	Firmicutes	SSU orna <i>Staphylococcus</i> sp. (AY587794)	Saucisses sèches
DM2-b13		10	100	Firmicutes	<i>Staphylococcus warneri</i> (AY275502)	Sève d'Erable
DM2-b14		7	100	Actinobacteria	<i>Corynebacterium</i> sp. 61720 (AF234634)	nd ^f
DM2-b61		5	95	Firmicutes	<i>Thermoactinomyces</i> sp. (AB088364)	Compost
DM2-b55		2	100	Epsilonproteo	SSU rRNA <i>Epsilonproteo</i> 1025 (AB030611)	Eau contaminée
DM2-b18		2	100	Firmicutes	<i>Staphylococcus epidermidis</i> (AY030317)	Pièce blanche
DM2-b87	A	2	97	Gammaproteo	<i>Pseudomonas denitrificans</i> (AB021419)	nd
DM2-b86		2	97	TM7	SSU rRNA clone Blgi18 (AJ318136)	Biofiltre
DM2-b58	T	2	96	Firmicutes	SSU rRNA <i>Clostridiales</i> (AJ272422)	Mer
DM2-b34		2	95	Firmicutes	<i>Clostridium straminisolvens</i> (AB125279)	nd
DM2-b32		1	100	Actinobacteria	<i>Propionibacterium acnes</i> (AE017283)	Sang humain
DM2-b39	A ^a	1	100	Betaproteo	<i>Burkholderia cepacia</i> (AY297787)	Rhizosphère marais
DM2-b41		1	100	Firmicutes	<i>Streptococcus thermophilus</i> (AY188354)	Echantillon clinique
DM2-b73	A	1	99	Actinobacteria	<i>Rhodococcus erythropolis</i> (AF501364)	Aquifère contaminé
DM2-b36		1	99	Firmicutes	<i>Thermoactinomyces thalophilus</i> (AF138738)	nd
DM2-b60		1	98	Deltaproteo	<i>Pelobacter acetylenicus</i> (X70955)	Réductrice de fer
DM2-b47		1	97	Actinobacteria	<i>Saccharopolyspora rectivirgula</i> (X53194)	nd
DM2-b17	D ^b , T ^c	1		Firmicutes	SSU rRNA <i>Clostridiales</i> (U81761.2)	Digesteur aérobie
DM2-b51	D	1	96	Firmicutes	<i>Ruminococcus flavefaciens</i> (AF030446)	Ecosystème digestif
DM2-b52		1	95	Bacteroidetes	SSU rRNA <i>Bacteroidetes</i> (AJ306787)	Culture
DM2-b82	A	1	95	Firmicutes	<i>Aneurinibacillus migulanus</i> (D78462)	nd
DM1-b41	A	7	100	Gammaproteo	<i>Stenotrophomonas rhizophila</i> (AJ293463)	nd
DM1-b27		6	99	Bacteroidetes	<i>Sphingobacterium faecium</i> (AJ438176)	Glacier alpin
DM1-b39		3	100	Actinobacteria	<i>Propionibacterium acnes</i> (AB042291)	Ecosystème humain
DM1-b79		3	99	WS06	SSU rRNA clone WS06_481 (AY617103)	Sol
DM1-b08	A	2	100	Alphaproteo	<i>Sphingomonas</i> sp. (AY336550)	Rhizosphère
DM1-b46		2	99	Actinobacteria	<i>Brachybacterium arcticum</i> (AF434185)	nd
DM1-b30		2	98	Firmicutes	SSU rRNA <i>Bacillaceae</i> (AB034711)	Compost
DM1-b75		2	98	Firmicutes	SSU rRNA <i>Bacillaceae</i> 4-57 (AB034715)	Compost
DM1-b97	A	2	98	Alphaproteo	<i>Sphingomonas suberifaciens</i> (D13737)	Réductrice de fer
DM1-b90		2	96	Firmicutes	<i>Bacillus infernus</i> TH-23 (U20385)	nd
DM1-b06	D	1	100	Firmicutes	<i>Lactobacillus sakei</i> (AB124845)	Ecos. digestif humain
DM1-b108	A	1	100	Betaproteo	<i>Comamonas testosteroni</i> (AF345907)	nd
DM1-b17		1	100	Firmicutes	<i>Facklamia</i> sp. (Y17820)	Tabac en poudre
DM1-b28		1	99	Alphaproteo	<i>Ochrobactrum</i> sp. (AY332201)	Sédiments marins
DM1-b66	A	1	98	Alphaproteo	<i>Sphingomonas</i> sp. SIA181-1A1 (AF395032)	Glacier

Plus proche séquence						
Clone		N ^d	% ^e	Phylum	Nom	Information
DM1-b32	A	1	97	Betaproteo	<i>Aquaspirillum autotrophicum</i> (AB074524)	nd
DM1-b38		1	97	Actinobacteria	Streptosporangiaceae (AF345861)	Compost
DM1-b59		1	97	Betaproteo	SSU rRNA <i>Methylophilus</i> sp. (AB069809)	nd
DM1-b89		1	97	Firmicutes	<i>Aerococcus viridans</i> (M58797)	nd
DM1-b24		1	96	Actinobacteria	<i>Microbispora bispora</i> (U83911)	nd
DM1-b62	A	1	96	Actinobacteria	<i>Plantibacter</i> sp. iRIII11 (AY358003)	Plante à fleurs
DM1-b92		1	96	Actinobacteria	Micrococcineae str. Ellin124 (AF408966)	Sol

Plus proche séquence						
Clone		N	% s	Phylum	Nom	Information
DI-b54		7	100	Betaproteo	<i>Thiomonas</i> sp. (AJ549220)	Tabac en poudre
DI-b7	D	6	99	Gammaproteo	Bisgaard Taxon 10 (AF024528)	Rumen
DI-b14		5	98	Fusobacteria	<i>Fusobacterium nucleatum</i> (AJ810281)	Ecos. buccal humain
DI-b66		4	100	Bacteroidetes	<i>Porphyromonas gulae</i> (AF287986)	Ecos. buccal humain
DI-b73		4	100	Epsilonproteo	SSU rRNA <i>Sulfurospirillum</i> sp. (AJ488095)	Eau douce
DI-b21		3	97	Bacteroidetes	<i>Porphyromonas gulae</i> (AF208290)	Ecos. buccal humain
DI-b16		2	98	Bacteroidetes	<i>Prevotella heparinolytica</i> (L16487)	Ecos. buccal humain
DI-b19		1	100	Actinobacteria	<i>Propionibacterium acnes</i> (AE017283)	Humain (peau)
DI-b33	A	1	100	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Sphingomonas</i> sp. (AJ290027)	Ecos. buccal humain
DI-b70	D	1	99	Firmicutes	<i>Enterococcus</i> sp. (AB075683)	Ecos. digestif
DI-b11	D	1	98	Deltaproteo	SSU rRNA clone PD-UASB-8 (AY261808)	Digesteur anaérobie
DI-b50	A	1	98	Firmicutes	<i>Planococcus</i> sp. 'Mali 17' (AY211111)	Poussière désert Africain
DI-b67	D	1	97	Firmicutes	<i>Streptococcus pleomorphus</i> (M23730)	Ecos. digestif (oiseau)
DI-b76		1	97	Firmicutes	<i>Acidaminococcus fermentans</i> (X78017)	Ecos. digestif
DT-b12	A	24	98	Gammaproteo	<i>Psychrobacter</i> sp. (AY383045)	nd
DT-b32	A	6	98	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Sphingomonas</i> sp. (AF408323)	Pièce blanche
DT-b86	A	6	98	Gammaproteo	<i>Moraxella phenylpyruvica</i> (AF005192)	nd
DT-b9	T	5	97	Cyanobacteria	SSU rRNA clone (AF445656)	Courant chaud
DT-b50		4	98	Bacteroidetes	<i>Chryseobacterium</i> sp. (AJ495802)	Antarctic sol
DT-b89		3	98	Betaproteo	SSU rRNA <i>Massilia</i> sp. (AJ252639)	Sol
DT-b19		3	96	TM7	SSU rRNA clone TRE14 (AJ232811)	Rhizosphère
DT-b33		3	96	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Rhodobacteraceae</i> (AY494630)	Saumon (branchies)
DT-b57	A	2	100	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Sphingomonas</i> sp. (AB126358)	Réservoir (pétrole)
DT-b5	A	2	99	Alphaproteo	<i>Sphingomonas suberifaciens</i> (D13737)	nd
DT-b70	A	2	99	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Aquaspirillum</i> sp. (AY177773)	Sol (pâturage)
DT-b78	A T	2	99	Firmicutes	SSU rRNA <i>Planococcus</i> sp. (AY145668)	Mammot hot springs
DT-b52	T	2	98	Deinococcus-Thermus	SSU rRNA <i>Thermaceae</i> (AY494700)	Saumon (branchies)
DT-b30		1	100	Alphaproteo	<i>Roseomonas</i> sp. (AY167826)	Pièce blanche
DT-b31		1	100	Actinobacteria	SSU rRNA <i>Microbacterium</i> sp. (AB015562)	Sédiments marin
DT-b21	D	1	98	Actinobacteria	<i>Ornitinimicrobium</i> sp. (AB188211)	Digesteur anaérobie
DT-b61		1	98	Gammaproteo	SSU rRNA <i>Thermomonas</i> sp. (AF538773)	Réacteur aérobie
DT-b18		1	97	Betaproteo	SSU rRNA <i>Variovorax</i> sp. (AY177771)	Sol
DT-b35	D T	1	97	Firmicutes	SSU rRNA <i>Bacillaceae</i> (AY147274)	Digesteur anaérobie
DT-b17	T	1	96	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Alphaproteo</i> (AY345392)	Hot spot
DT-b77		1	96	Firmicutes	<i>Globicatella sanguis</i> (S50214)	Humain

Closest sequence						
Clone		N	% s	Phylum	Name	Information
LD-b88	A	22	100	Alphaproteo	<i>Acetobacter peroxydans</i> (AJ419836)	nd
LD-b79	A	8	100	Gammaproteo	SSU rRNA <i>Pseudomonas</i> sp. (AJ715501)	Biofilm
LD-b6	A	4	96	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Sphingomonas</i> sp. (AF390907)	Réacteur aérobie
LD-b23		2	100	Actinobacteria	SSU rRNA <i>Propionibacterium</i> sp. (AF443577)	Sol (semiarid)
LD-b36	A	2	99	Betaproteo	SSU rRNA <i>Ralstonia</i> sp. (AF469365)	Sol (mer peu profonde)
LD-b17	A	1	99	Betaproteo	<i>Ralstonia</i> sp. (AY191853)	Sédiments (lac)
LD-b74		1	99	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Azospirillum</i> sp. (AY129799)	Grotte oligotrophe
LD-b85		1	98	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Paracraurococcus</i> sp. (AF443585)	Sol (semiarid)
LD-b20	T	1	97	Cyanobacteria	SSU rRNA clone FL10D01 (AY145636)	Hot springs
LD-b84	A	1	96	Alphaproteo	<i>Novosphingobium hassiacum</i> (AJ416411)	Réacteur aérobie
LD-b35		1	90	Alphaproteo	<i>Acetobacter pasteurianus</i> (X71863)	nd
DE-b36		8	100	Actinobacteria	SSU rRNA <i>Rothia</i> sp. (AY275518)	Sève d'érable
DE-b69		4	100	Actinobacteria	<i>Propionibacterium acnes</i> (AB042291)	Humain (sang)
DE-b29	A	4	99	Betaproteo	<i>Delftia acidovorans</i> (AB074256)	Process
DE-b25	A	4	96	Bacteroidetes	<i>Taxeobacter gelurpurascens</i> (Y18836)	Sol (antarctic)
DE-b15		3	100	Firmicutes	<i>Bacillus</i> sp. (AY608966)	nd
DE-b39	A	3	99	Gammaproteo	<i>Moraxella osloensis</i> (AJ508366)	Biofilm
DE-b83	A	3	99	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Sphingomonas</i> sp. (AJ252691)	Rhizosphère
DE-b79	D	3	98	Firmicutes	SSU rRNA <i>Clostridium</i> sp. (AJ409003)	Humain (Colon)
DE-b32		2	99	Actinobacteria	<i>Thermomonospora fusca</i> (AF002264)	nd
DE-b68	A	2	98	Actinobacteria	<i>Nocardioides</i> sp. (AY370624)	Sédiments marins
DE-b26		2	97	Alphaproteo	<i>Paracoccus</i> sp. (AB012914)	Ecosystème marin
DE-b56		2	96	Firmicutes	<i>Clostridium aerotolerans</i> (X76163)	nd
DE-b82		2	95	Firmicutes	<i>Clostridium glycolicum</i> (AY007244)	Effluents grassex
DE-b20		1	100	Betaproteo	<i>Diaphorobacter nitroreducens</i> (AB076856)	Boues activées
DE-b84		1	100	Betaproteo	<i>Acidovorax</i> sp. (AY093698)	Phytopathogène
DE-b06		1	99	Actinobacteria	<i>Rubrobacter xylanophilus</i> (AJ243871)	Résistance radiation
DE-b08		1	99	Firmicutes	<i>Streptococcus</i> sp. (AB028364)	Humain (buccal)
DE-b35	A	1	99	Gammaproteo	SSU rRNA <i>Stenotrophomonas</i> sp. (AY162068)	Mer des Sargasses
DE-b73		1	99	Alphaproteo	SSU rRNA <i>Rhizobium</i> sp. (X86602)	Sédiments marins
DE-b77	D,T	1	99	Firmicutes	<i>Coprothermobacter</i> sp. P1 (AB162803)	Digesteur anaérobie
DE-b97	A	1	99	Firmicutes	<i>Bacillus coagulans</i> (AF466695)	nd
DE-b01		1	97	Acidobacteria	SSU rRNA <i>Acidobacterium</i> sp. (AJ244321)	Rhizosphère
DE-b02		1	97	Acidobacteria	SSU rRNA <i>Acidobacterium</i> sp. (Z95737)	Sol
DE-b22		1	97	Firmicutes	<i>Clostridium</i> sp. (AY188849)	Eau douce
DE-b40		1	97	Firmicutes	SSU rRNA <i>Caloraerobacter</i> sp. (AY466715)	Compost
DE-b31	D	1	95	Synergistes	SSU rRNA clone DCE29 (AJ249260)	Culture anaérobie
DE-b54		1	95	Firmicutes	<i>Bacillus</i> sp. (AF432251)	Sol

Tableau 22 : Affiliation des séquences du domaine Eucaryote des biogaz analysés. Les séquences sont regroupées par seuil de 97% de similarité. L'affiliation a été réalisée à l'aide des résultats des logiciels BLAST (Genbank) et Sequence match (RDPII) (Moletta, 2005; Moletta *et al.*, 2007)

^a Colonne N pour Nombre de séquences dans la banque.

^b Colonne s pour pourcentage de similarité de la séquence la plus proche dans la base de données GenBank.

^c nd pour non-déterminé.

Plus proche séquence						
Clone	N ^a	% s ^b	Numéro d'accèsion	Phylum	Nom	Information
DM1-e13	9	100	AF331935	Levure	<i>Yarrowia sp.</i>	Ecosystème buccal
DM1-e12	7	99	AF206910	Plante	<i>Fagus grandifolia</i>	Hêtre
DM1-e5	6	100	D38246	Plante	<i>Pinus luchuensis</i>	Pin
DM1-e10	2	99	AY357266	Hymenomycotina	<i>Anguillospora rubescens</i>	eau
DM1-e25	2	99	AJ272181	Plante	<i>Triticum aestivum</i>	Blé
DM1-e32	2	99	AB003947	Pezizomycotina	<i>Talaromyces luteus</i>	nd ^c
DM1-e20	1	98	AF242258	Pezizomycotina	<i>Acrospermum compressum</i>	nd
DM1-e27	1	99	D16445	Plante	<i>Taxus mairei</i>	If
DM1-e3	1	100	AB001756	Hymenomycete	<i>Trichosporon gracile</i>	nd
DM1-e6	1	99	AY357273	Pezizomycotina	<i>Dimorphospora foliicola</i>	nd
DM2-e25	28	99	AK059783	Plante	<i>Oryza sativa</i>	Riz
DM2-e17	3	99	U41501	Plante	<i>Abobra tenuifolia</i>	Cucurbitacée
DM2-e23	1	100	AF548071	Pezizomycotina	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Air
DE-e27	13	98	AB008409	Pezizomycotina	<i>Aspergillus terreus</i>	Pathogène opportuniste
DE-e34	7	100	AF206910	Plante	<i>Fagus grandifolia</i>	Hêtre
DE-e9	4	99	AY337712	Ascomycota	<i>Phoma herbarum</i>	Phytopathogène
DE-e11	2	99	AK059783	Plante	<i>Oryza sativa</i>	Riz
DE-e10	1	100	NR_002170	Metazoa	<i>Sus scrofa</i>	Cochon domestique
DE-e17	1	100	AF164240	Chytridiomycota	<i>Powellomyces hirtus</i>	nd
DE-e22	1	99	AF026593	Hymenomycotina	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Champignon lignivore
DE-e25	1	100	AY016345	Pezizomycotina	<i>Letendraea helminthicola</i>	nd
DE-e5	1	95	AF026612	Hymenomycete	<i>Schizopora paradoxa</i>	Champignon lignivore
DT-e10	13	100	D16446	Plante	<i>Pinus luchuensis</i>	Pin
DT-e1	3	100	AF206912	Plante	<i>Flacourtia jangomas</i>	Prunier d'Inde
DT-e29	2	99	Y18700	Pezizomycotina	<i>Hortaea werneckii</i>	Agent de la Tinea nigra
DT-e5	2	99	AB058305	Algae	<i>Chlorella sp.</i>	nd
DT-e19	1	93	AJ272181	Plante	<i>Triticum aestivum</i>	Blé
DT-e30	1	88	AF168844	Plante	<i>Festuca rubra</i>	Fétuque (graminée)
DT-e33	1	100	AB032665	Hymenomycete	<i>Mrakia frigida</i>	Levure Psychrophile

Bibliographie

- AD-NETT2000. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes : information networks - technical summary on gas treatment. H0489.A0/R002/TS/GR.
- ADEME2003. Référentiel technico-économique des unités de méthanisation de produits organique agricoles et non agricoles à grande échelle en Europe.
- ADEME2004a. Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets : CSD - Chanceaux-près-Loches (37). COVED.
- ADEME2004b. Prélèvements et analyses d'effluents liquides et gazeux de centre de stockage de déchets : CSD - Saint Sulpice (31). COVED.
- ADEME2004c. Référentiel technico-économique des unités de méthanisation de produits organiques agricoles et non agricoles à petite échelle en Europe.
- ADEME2006. Mesure d'émissions de polluants dans l'air et dans l'eau. Veolia Propreté.
- ADEME *et al.*, 2006. La méthanisation à la ferme.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne2006. La méthanisation des effluents industriels : retour d'expériences sur le bassin Adour-Garonne. Solagro.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, Solagro2001. La digestion anaérobie des boues urbaines sur le bassin Adour-Garonne : Etat des lieux, état de l'art. Solagro. 4ème trimestre.
- Allen MR, Braithwaite,A, Hills,CC1997. Trace organic compounds in landfill gas at seven U. K. waste disposal sites. *Environmental Science & Technology* 31(4), 1054-1061.
- Carpenter JE, Gammie,LA1997. Metals emissions from landfill gas. Environmental Risk limited, 120 mountain avenue Bloomfield CT 06002. For presentation at the Air and Waste MAnagement Association's 90th Annual Meeting and Exhibition, Toronto, Ontario, Canada. 97-TA49A.05.
- Commission of the European Communities1992. Landfill gas. From environment to energy. Commission of the European Communities, Directorate General Telecommunications Information Industries and Innovation Luxembourg LUX Luxembourg LUX OPOCE. Gendebien, A. ; Pauwels, M. ; Constant, M. ; Ledrut Damanet, M.J. ; Nyns, E.J. ; Willumsen, H.C. ; Butson, J. ; Fabry, R. ; Ferrero, G.L.
- Culhs C2001. Schadstoffbilanzierung und emissionsminderung bei der mechanisch-biologischen abfallbehandlung. Hannover.
- Dutch Landfill Gas Advisory Centre1993. Listing of Dutch landfill gas projects (1983-1991).
- Eklund B *et al.*, 1998. Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science & Technology* 32(15), 2233-2237.

- Europoll1997. Centre d'enfouissement technique de Montech : analyses du biogaz. Europoll. (C171 Montech, ;Janvier 2007). Europoll SS 2 rue des amorceaux 78730 Saint Arnoult en Y.
- Feldmann J, Hirner,AV1995. Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. Intern.J.Environ.Anal.Chem 60, 339-359. Institut of Environmental Analytical Chemistry, University of Essen, D-45117 Essen, Germany.
- Hagen M *et al.*, 2001. Adding gas from biomass to the gas grid. Final report. UVE;EU-ALTENER. Contract ENS-51161/99-0034; ALTENER-XVII/4.1030/Z/99-412. GASTEC NV, AC Apeldoorn (NL); Dansk Gasteknisk Center A/S, Hørsholm (DK); Svenskt Gastekniskt Center, Malmö (SE).
- Hours MPY *et al.*, 2000. Etude des polluants atmosphériques émis dans deux centres de stockage des ordures ménagères : caractérisation et mesure des niveaux d'exposition- mise au point d'outils de suivi en vue de l'évaluation des risques sanitaires. RECORD *et al.*.
- IEA1999. Biogas upgrading and utilisation. Task 24: Energy from biological conversion of organic waste.
- IEA2007. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid introduction. Task 37 - Energy from Biogas and Landfill Gas. Persson,M. ; Jonsson,O.; Wellinger, A.
- INERIS1996. Amélioration de la gestion des décharges d'ordures ménagères et assimilées sous l'angle de leur impact environnemental.
- INERIS2002. Caractérisation des biogaz : bibliographie - mesures sur sites. Poulleau, J.
- INERIS2006. Traceurs du risque sanitaire sur des installations de stockage – chlorure de vinyle.
- INERIS2007. Endotoxine : Eléments disponibles pour une évaluation des risques sanitaires en lien avec les émissions des installations classées pour la protection de l'environnement. L.DELERY.
- Junyapoon S *et al.*, 2000. Programmed temperature vaporization injection (PTV) in the analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) of the constituents of landfill gas. Intern.J.Environ.Anal.Chem 77(4), -337. 348, School of Chemistry and Department of Fuel and Energy, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT UK; Centre for Chemical Sciences, Royal Holloway, University of London, Egham, Surrey, TW20 0EX, UK.
- Maron PA *et al.*, 2005. Assessing genetic structure and diversity of airborne bacterial communities by DNA fingerprinting and 16S rDNA clone library. Atmospheric Environment 39(20), 3687-3695. Elsevier.
- Moletta M2005. Caractérisation de la diversité microbienne aéroportée des biogaz. place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, Université Montpellier 2.
- Moletta M, Delgenes,JP, Godon,JJ2007. Differences in the aerosolization behavior of microorganisms as revealed through their transport by biogas. Sci.Total Environ. 379(1), 75-88.
- Moletta R, Canselle,F2003. Méthanisation des déchets organiques - étude bibliographique. RECORD. RECORD 01-0408/1A.

- Moularat S2005. Etude de la contamination fongique des environnements intérieurs par la détermination et la mesure de traceurs chimiques spécifiques : application à l'hygiène de l'habitat. Université de Marne la Vallée.
- Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem)1997. Feasibility study low pressure (8 bar) landfill gas separation system.
- Netherlands Agency for Energy and the Environment (Novem), Gastec1992. Evaluation of landfill gas upgrading project Carbiogas B.V. at Nuenen.
- Persson M2003. Evaluation of upgrading techniques for biogas. School of Environment Engineering.
- Schweigkofler M, Niessner,R1999. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. Environmental Science & Technology 33(20), 3680-3685.
- Smet E, Van Langenhove,H, De Bo,I1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. Atmospheric Environment 33(8), 1295-1303.
- Solagro2000. Injection de gaz naturel issu de biogaz dans le réseau de transport - projet SINERG-Site de la DRIMM SA à Montech (82) : Analyses du gaz traité - note technique.
- Statheropoulos M, Agapiou,A, Pallis,G2005. A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins. Atmospheric Environment 39(26), 4639-4645.
- Stoddart J *et al.*, 1999. Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. 7th International Waste Management and Landfill Symposium : Caligari. In Proceedings Sardinia 99 II, 489-498.
- U.K.Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency2004. Guidance on gas treatment technologies for Landfill gas engines. Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD, Environment Agency.
- Usine IDEX Environnement A2004. Prélèvement biogaz. Development Center for Chromatography and Mass Spectrometry (DCMS). (Projet IDE 040713). Amiens.
- Vinneras B, Schonning,C, Nordin,A2006. Identification of the microbiological community in biogas systems and evaluation of microbial risks from gas usage. Sci.Total Environ. 367(2-3), 606-615.
- Zhu XY, Lubeck,J, Kilbane,JJ2003. Characterization of microbial communities in gas industry pipelines. Appl.Environ.Microbiol. 69(9), 5354-5363.



))) **afsset** .)))

agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

253, avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél. +33 1 56 29 19 30
afsset@afsset.fr
www.afsset.fr

ISBN 978-2-11-097836-3

