

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail

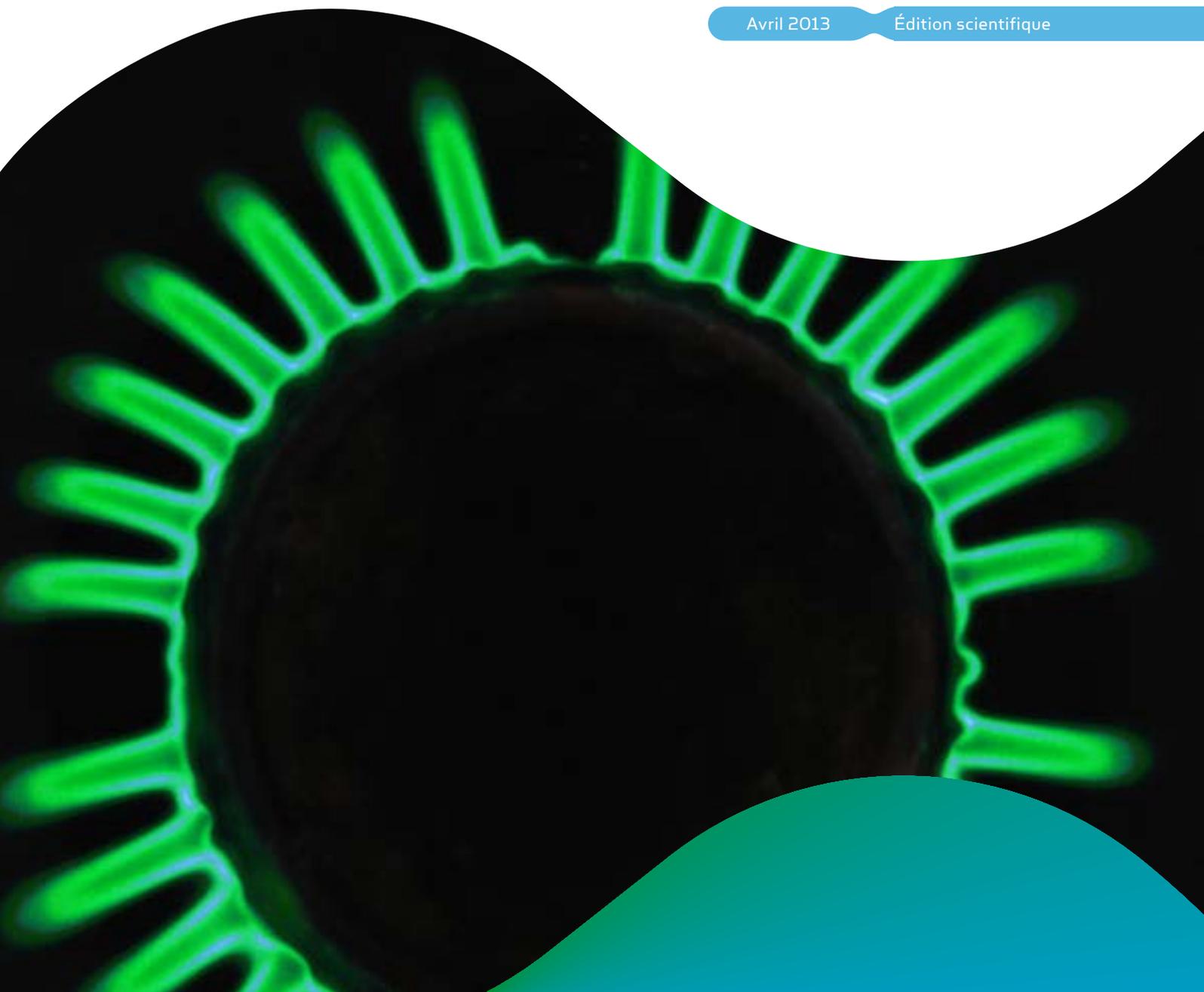


L'injection de biométhane issu de boues de STEP dans le réseau de distribution de gaz naturel en France

Rapport d'appui scientifique et technique

Avril 2013

Édition scientifique



**Appui scientifique et technique relatif à la problématique
de l'injection de biométhane issu de boues de STEP dans
le réseau de distribution de gaz naturel en France**

Saisine « 2009-SA-0035 Biogaz »

RAPPORT
d'appui scientifique et technique

Avril 2013

Mots clés

Biogaz, risques sanitaires, résidus de combustion, gaz naturel, boues, station d'épuration, STEP

Présentation des intervenants

RAPPORTEURS

Mme Isabelle ZDANEVITCH – INERIS Ingénieur de recherches, responsable de projets sur la caractérisation des impacts de la gestion des déchets fermentescibles, et sur la qualité des produits sortants (biogaz, composts, digestats)

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

PARTICIPATION ANSES

Coordination et contribution scientifique

Mme Carole LEROUX – Chargée de projet scientifique

Mme Valérie PERNELET- JOLY – Chef d'unité

Mme Cécilia SOLAL – Chef de projet scientifique

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI – Anses

AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES

M. Christophe MANDEREAU – Membre du Bureau national du Gaz (BNG) et de la délégation française au Comité européen de normalisation (CEN TC/408) : *Biomethane for use in transport and injection in the natural gas grid/ DECISION 38/2012. Homework on values – Health criteria values*).

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine.....	10
1.1 Contexte.....	10
1.2 Objet de la saisine	11
1.3 Etat de l'art et redéfinition des priorités	11
1.3.1 Données disponibles et générées	11
1.3.2 Discussion et redéfinition des priorités	12
1.4 Modalités de traitement.....	13
2 Rappel des travaux de la première expertise	15
2.1 Démarche d'évaluation quantitative des risques chimiques	15
2.1.1 Identification des dangers.....	15
2.1.2 Description de la relation dose-réponse et sélection des valeurs toxicologiques de référence	16
2.1.3 Évaluation de l'exposition des populations	16
2.1.4 Évaluation quantitative des risques sanitaires.....	17
2.1.5 Résultats	18
2.1.5.1 Phase d'allumage (exposition au biogaz brut/biométhane) :	18
2.1.5.2 Phase de combustion.....	18
2.1.5.3 Prescriptions techniques	18
2.2 Démarche d'évaluation des risques microbiologiques	19
2.3 Conclusions de la première expertise.....	19
3 Recueil des données	20
3.1 Recueil des données de composition de biogaz bruts et biométhane issus de boues de STEP.....	20
3.1.1 Données issues de la bibliographie et données non publiées fournies par les industriels : biogaz bruts.....	20
3.1.2 Campagne de mesures sur le site de Lille-Marquette : biogaz brut et biométhane	20
3.1.3 Recueil de données de composition microbiologique de biogaz bruts et biométhane issus de boues de STEP	21
3.2 Recueil de données de composition chimique des résidus de combustion du biométhane de STEP.....	21
3.3 Recueil de données de composition du gaz naturel.....	22
4 Données de caractérisation de biogaz bruts et d'un biométhane issus de boues de STEP et de gaz naturel.....	23
4.1 Description des données disponibles	23
4.1.1 Données transmises par les industriels	23
4.1.2 Résultats de la campagne de mesure de Lille-Marquette.....	23
4.2 Données de caractérisation des biogaz bruts de STEP	24
4.2.1 Les composés majeurs.....	25
4.2.2 Les composés soufrés.....	25
4.2.3 Les alcanes	26
4.2.4 Les hydrocarbures aromatiques	27
4.2.5 Les alcènes et les terpènes.....	29
4.2.6 Les composés halogénés.....	29
4.2.7 Les siloxanes.....	30
4.2.8 Les éléments traces métalliques (ETM)	30
4.2.9 Autres composés.....	31
4.2.10 Discussion sur les données de composition de biogaz brut de STEP disponibles.....	31

4.3	Données de caractérisation du biométhane de boues de STEP – Lille Marquette	32
4.3.1	Les composés majeurs	32
4.3.2	Les composés soufrés	32
4.3.3	Les hydrocarbures	33
4.3.4	Les composés chlorés	35
4.3.5	Les éléments traces métalliques	35
4.3.6	Les aldéhydes et cétones	36
4.3.7	Les alcènes et les terpènes	36
4.3.8	Les siloxanes	37
4.3.9	Autres composés	37
4.3.10	Discussion	37
4.4	Données de caractérisation du gaz naturel	37
5	Comparaison des données de composition et sélection des composés d'intérêt pour une identification de risque	40
5.1	Substances communes entre biogaz de STEP et autres biogaz bruts	40
5.2	Substances recensées uniquement dans biogaz bruts de STEP	41
6	Exercice d'identification de risque	42
6.1	Préambule	42
6.2	Démarche	42
6.3	Identification du risque : Approche quantitative	43
6.3.1	Identification des données toxicologiques	43
6.3.1.1	Choix des valeurs	43
6.3.1.2	Tableau des VTR	44
6.3.2	Estimation des niveaux d'exposition pour la population générale	45
6.3.3	Résultats de l'identification de risques pour l'approche quantitative	47
6.4	Identification des risques : approche qualitative	51
7	Eléments d'information relatifs à l'exposition des travailleurs	56
8	Discussion et perspectives	59
9	Bibliographie	62
ANNEXES		65
Annexe 1 : Lettre de saisine		66
Annexe 2 : Liens mentionnés dans les déclarations publiques d'intérêts des experts		68
Annexe 3 : Tableaux des substances retenues pour l'identification des risques		70

Sigles et abréviations

AEGLs	Acute Exposure Guideline Levels
Afsset	Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
Anses	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AST	Appui scientifique et technique
CES	Comité d'experts spécialisés
CI	Concentration inhalée
CLI	Concentration limite d'intérêt
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
COV	Composé organique volatil
CSTB	Centre scientifique et technique du bâtiment
CVO	Centre de valorisation organique de Lille
DGPR	Direction générale de la prévention des risques
DGS	Direction générale de la santé
DGT	Direction générale du travail
DL ₅₀	Dose létale 50%
ENVT	Ecole nationale vétérinaire de Toulouse
ERI	Excès de risque individuel
ERS/EQRS	Evaluation des risque sanitaire/Evaluation quantitative des risques sanitaires
ERU	Excès de risque unitaire
ETM	Eléments traces métalliques
GDF	Gaz de France
GT	Groupe de travail
HAM	Hydrocarbures aromatiques monocycliques
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
ISDND	Installation de stockage des déchets non dangereux
LCPP	Laboratoire central de la Préfecture de police
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level (dose maximale sans effet néfaste observé)
OEHHA	Office of environmental health hazard assessment
OMS	Organisation mondiale de la santé
PCB	Polychlorobiphényles
QD	Quotient de danger
RIVM	Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu (Institut national hollandais pour la santé publique et l'environnement)
STEP	Station d'épuration

US EPA	United States Environmental Protection Agency (agence américaine de protection de l'environnement)
VGAI	Valeur guide air intérieur
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
VTR	Valeur toxicologique de référence

Définitions

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 de station d'épuration : Déchet boueux résultant du traitement des eaux usées.

CLI : Une CLI est considérée comme une concentration limite et a pour objectif de prévenir la survenue d'effets sanitaires lors d'une exposition à long terme à des émissions de matériaux de construction et de décoration. Une CLI est construite pour chaque composé individuel suivant les valeurs de référence disponibles : valeurs guides de qualité d'air, valeurs toxicologiques de référence (VTR), valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP). Selon les cas, un facteur de sécurité peut être appliqué à la valeur de référence retenue. La CLI d'une substance n'a pas pour objectif d'être utilisée comme valeur de référence pour la qualité d'air intérieur en tant que telle, même si les valeurs guides de qualité d'air constituent le premier niveau de choix de l'arbre décisionnel décrit dans la méthode de construction ci-dessous. La CLI constitue davantage un outil permettant de situer les niveaux d'émissions de composés volatils par les produits de construction et de décoration.

VGAI : les VGAI sont définies pour protéger la population générale des effets néfastes sur la santé de polluants rencontrés plus spécifiquement dans les environnements intérieurs (logements, écoles, bureaux...) à l'exclusion des locaux à pollution spécifique. Elles sont élaborées exclusivement selon des critères sanitaires pour protéger des effets par voie aérienne (synthèses bibliographiques des données toxicologiques les plus récentes, VG sanitaires et VTR existantes).

Liste des tableaux

Tableau I: Exemple de composés soufrés dans du biogaz brut de STEP	26
Tableau II : Exemples d'alcènes dans du biogaz brut de STEP	26
Tableau III : Exemples de cycloalcènes dans du biogaz brut de STEP	27
Tableau IV : Exemples d'hydrocarbures aromatiques monocycliques dans du biogaz brut de STEP	27
Tableau V : Exemples de HAP dans du biogaz brut de STEP	28
Tableau VI : Exemples d'alcènes/terpènes dans du biogaz brut de STEP	29
Tableau VII : Exemples de composés halogénés dans du biogaz brut de STEP	29
Tableau VIII : Exemples d'ETM dans du biogaz brut de STEP	31
Tableau IX : Autres composés présents dans du biogaz brut de STEP	31
Tableau X : Composés majeurs présents dans le biométhane de STEP de Lille-Marquette (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c)	32
Tableau XI : Composés soufrés présents dans le biométhane de STEP (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c)	32
Tableau XII : Abattement des HAM entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette.....	33
Tableau XIII : Abattement des HAM entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette	33
Tableau XIV : Abattement des hydrocarbures cycliques entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette	34
Tableau XV : Abattement des HAP entre biogaz brut et biométhane de Lille-Marquette	34
Tableau XVI : Abattement des alcènes et terpènes entre biogaz brut et biométhane de Lille-Marquette	36
Tableau XVII : Comparaison de 6 HAP entre biogaz, biométhane et gaz naturel	37
Tableau XVIII : Comparaison de quelques HAM entre biogaz, biométhane et gaz naturel.....	39
Tableau XIX : Composés d'intérêt pour l'identification des risques et ratio de concentrations entre les biogaz de STEP et autres biogaz	40
Tableau XX : Substances d'intérêt pour l'identification des risques.....	41
Tableau XXI : Valeurs toxicologiques de référence aiguës et chroniques, par inhalation, retenues pour l'analyse du risque	44
Tableau XXII : Récapitulatif des scénarios d'émissions retenus (Afsset, 2008)	46
Tableau XXIII : Résultats de l'analyse quantitative	49
Tableau XXIV : Substances d'intérêts pour l'étude de l'exposition des travailleurs sur les installations des traitements des déchets (RECORD, 2012).....	57

Liste des figures

Figure 1: Exemple de composés majeurs dans du biogaz brut de STEP	25
Figure 2 : Abattement des composés chlorés entre biogaz brut et biométhane	35
Figure 3 : Abattement des ETM entre biogaz brut et biométhane	36
Figure 4 : Comparaison de 7 ETM entre biogaz, biométhane et gaz naturel.....	38
Figure 5 : Démarche	43
Figure 6 : Evolution de la concentration en fonction du temps, scénario d'émission lors de la phase d'allumage.....	46

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte

En 2006, l'Afsset avait été saisie « 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'usager »¹. Cette demande intervenait dans un contexte réglementaire européen favorable à l'injection de gaz autre que le gaz naturel dans les réseaux européens (Directive européenne 2003/55/CE et règlement européen 1775/2005). Elle faisait suite à un décret français de 2004² précisant les conditions d'injection, telles que le respect des prescriptions relatives aux installations de transport, de distribution et de stockage de gaz, et l'obtention 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.

En 2007, l'expertise avait été confiée à un groupe de travail mandaté par le Comité d'experts spécialisés « Evaluations des risques liés aux milieux aériens ».

En octobre 2008, l'Agence avait rendu les résultats de son expertise collective selon laquelle l'injection dans le réseau de certains types de biométhane ne semblait pas présenter de risque sanitaire supplémentaire pour les usagers avant et après combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué. Les biométhanés concernés sont :

- le biométhane issu de déchets ménagers et assimilés, produit en installation de stockage de déchets non dangereux ;
- le biométhane issu de la méthanisation en digesteur de déchets non dangereux³ : 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 n'avait pas permis de conclure sur les biogaz issus de boues de station d'épuration (STEP) en raison de la grande variabilité qui caractérise ces activités, et du manque de données disponibles pour conduire une évaluation des risques sanitaires satisfaisante.

En 2009, suite aux conclusions de cette première expertise, l'Agence a de nouveau été saisie afin de poursuivre les travaux d'expertise collective sur l'injection de biogaz dans le réseau de distribution du gaz naturel.

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

² 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

³ 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)

1.2 Objet de la saisine

Par courrier en date du 14 octobre 2009, l'Anses a été saisie par la Direction générale de la prévention des risques (DGPR), la Direction générale de la santé (DGS) et la Direction générale du Travail (DGT). La demande portait en particulier sur :

- la réalisation d'une évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz issu de boues de stations d'épuration (STEP) dans le réseau de transport et de distribution de gaz naturel, pour la population générale (*i.e.* consommateur) en s'appuyant sur la méthode proposée dans le premier rapport ;
- si de nouvelles données existent, la réalisation d'une évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz issu de déchets industriels autres que les déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire dans le réseau de transport et de distribution de gaz naturel, pour la population générale (*i.e.* consommateur) ;
- la réalisation d'une évaluation des risques professionnels, et en particulier des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs, liés à une exposition à ces biogaz tout au long de leur circuit de production, d'utilisation, qu'ils proviennent à la fois de sites de collecte et traitement de déchets ménagers, STEP et sites industriels.

1.3 Etat de l'art et redéfinition des priorités

1.3.1 Données disponibles et générées

Les premiers travaux de l'Agence sur l'évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau (Afsset, 2008) avaient déjà mis en évidence la nécessité de disposer de données de composition de biométhane, biogaz et gaz naturels, ainsi que de données de composition et d'émissions des résidus de combustion. Des recommandations avaient été émises en ce sens.

En réponse à cette nouvelle saisine, l'Agence, appuyée par l'INERIS, a donc cherché à collecter et/ou à générer, quand cela était possible, les données manquantes notamment au travers d'une étude bibliographique, d'un appel à données relayé auprès des industriels concernés et d'essais réels de caractérisation des compositions de biogaz et biométhane. Des investigations visant à caractériser les résidus de combustion ont également été entreprises.

Ces recherches ont mis en évidence d'importants déficits de connaissance en lien avec la question posée, il en ressort quelques données de compositions décrites ci-après.

Des données sur la **composition chimique des biogaz bruts de STEP** ont été compilées. Elles sont issues :

- des données identifiées lors de la première expertise : 3 sites (1 site français et 2 sites allemands) ;
- de la contribution de l'INERIS par l'intermédiaire d'une collecte de données de composition chimique pour des biogaz bruts issus de STEP auprès des industriels : 11 sites dont 1 allemand (INERIS, 2009 ; INERIS, 2011b) ;
- de la contribution des industriels suite à l'appel à contributions de l'Anses relayé par le Club Biogaz qui rassemble les principaux acteurs français concernés par le biogaz (2010 – 2011) : 1 site ;
- de la réalisation de mesures de composition chimique par l'INERIS, à la demande de l'Anses, sur le biogaz brut produit par la STEP de Marquette-lez-Lille : 1 site (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c).

Concernant la composition **chimique de biométhanés issus de boues de STEP** un jeu de données a été produit à l'occasion d'une campagne de mesure réalisée par l'INERIS, à la demande de l'Anses, visant à caractériser la composition chimique du biométhane produit par la seule STEP française à disposer d'une installation de méthanisation des boues comprenant un système d'épuration du biogaz qui soit opérationnelle (STEP de Marquette-lez-Lille) : 1 site (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c).

Au total, 16 jeux de données de composition chimique de biogaz bruts de boues de STEP et 1 jeu de données de composition chimique de biométhane de STEP ont été recueillis. Le recueil des données est décrit dans le chapitre 3 et l'ensemble des données disponibles est ensuite présenté dans le chapitre 4.

Concernant la **composition microbiologique** de biométhanés et biogaz produits à partir de boues de STEP, aucune donnée n'a pu être recueillie auprès des acteurs de la filière. De même, la bibliographie n'a pas permis d'apporter d'information complémentaire par rapport à la première expertise menée.

Les résidus de combustion qui représentent une part importante de l'exposition associée à la problématique d'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel ont également fait l'objet d'une investigation. L'Agence s'était fixée l'objectif de caractériser l'exposition à ces résidus de combustion et d'étudier la faisabilité d'un référentiel de qualification des spécifications sanitaires des biométhanés en lien avec ces derniers.

Dans cet objectif l'Anses a cherché à conduire une expérimentation en laboratoire visant à reproduire l'utilisation par un usager d'une gazinière alimentée par du biométhane. Les investigations initiées par l'Anses auprès de 3 laboratoires compétents – le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB), l'INERIS et le Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP) - n'ont pas abouti pour des raisons techniques, financières ainsi que pour des raisons de disponibilités de biométhane à analyser. La démarche est détaillée dans le chapitre 3.2.

Concernant les **biogaz issus de déchets industriels** autres que les déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire, aucune nouvelle donnée de composition n'étant disponible, il n'a pas été possible de traiter la question.

Enfin, des analyses de **gaz naturel** distribué ont également été réalisées par l'INERIS à la demande de l'Agence.

1.3.2 Discussion et redéfinition des priorités

En premier lieu, la problématique de l'injection de **biométhane issu de boues de STEP** dans le réseau pour le consommateur a été investiguée de façon prioritaire. En l'absence de nouvelles données sur les **déchets industriels** et en accord avec les commanditaires de la saisine, l'Anses n'a pas traité l'étude des biogaz issus de ces types de déchets.

Au regard du déficit d'informations sur les compositions chimiques et microbiologiques des biogaz et biométhanés de boues de STEP et leurs résidus de combustion, l'Anses a estimé que le traitement de la demande d'expertise ne pouvait concerner une évaluation des risques sanitaires dans des conditions de réalisation optimales. Ces déficits de connaissance avaient déjà été identifiés lors de la première expertise et soulignés dans l'avis de l'agence alors rendu. Les experts du CES « Evaluations des risques liés aux milieux aériens » avaient indiqué leur réticence à

réitérer l'exercice pour d'autres types de biogaz si ces recommandations ne pouvaient être comblées de façon satisfaisante.

Afin d'apporter des éléments de réponse aux tutelles, il a été proposé de rédiger un rapport d'appui scientifique et technique (AST) avec l'appui d'experts rapporteurs. Cependant, le format de ces travaux ne peut donner lieu à un avis formel de l'Agence tel qu'attendu initialement.

Enfin, l'exposition des **travailleurs** sur des sites de production de biométhane n'a pas été étudiée. Des travaux sur l'exposition des travailleurs sur des sites de méthanisation ont été récemment publiés ou sont actuellement conduits par d'autres organismes (INERIS, INRS, RECORD)⁴.

Il est à noter que les premiers travaux de l'Agence ont servi de support à des réflexions sur les aspects sanitaires liés au biométhane qui n'avaient jusqu'alors pas été investigués à l'étranger. Par exemple, un comité de normalisation européen se réunit afin de proposer une norme sur la qualité du biométhane, destiné à être injecté dans le réseau de gaz naturel, intégrant la notion de risques sanitaires pour le consommateur. Avec ce nouveau rapport, de nouveaux éléments peuvent être utiles au comité.

1.4 Modalités de traitement

Dans le cadre du travail d'appui scientifique et technique ici réalisé, l'Anses n'a pas constitué de groupe de travail *ad-hoc* mais a sollicité la participation de 2 experts rapporteurs.

L'Agence a également collectées des informations au cours de l'audition d'un membre du bureau nationale du gaz et délégué français auprès du comité de normalisation européen (CEN/TC 48) : *Biomethane for use in transport and injection in the natural gas grid/ DECISION 38/2012 Homework on values – Health criteria values*.

Comme précisé précédemment, au regard du manque de données exploitables, l'Anses n'a pas pu engager un exercice d'évaluation des risques sanitaires. Avec l'appui des rapporteurs extérieurs et sur la base des quelques données collectées, différents exercices ont cependant été réalisés :

Sur la base des données disponibles, une **caractérisation de la composition chimique** de biogaz et biométhane issus de boues de STEP a pu être conduite.

Une **comparaison des données de composition chimique** de biogaz bruts de STEP avec les données de biogaz bruts collectées lors de la première expertise a également été menée.

Cet exercice de comparaison a pour but d'identifier les composés d'intérêts pour la poursuite des travaux. Deux catégories de composés ont ainsi été identifiées :

- les composés présents uniquement dans le biogaz de STEP,
- les composés présents dans plusieurs types de biogaz.

Dans le premier cas les composés identifiés ont été intégrés dans la suite de la démarche telle que décrite ci-après.

⁴ « Conditions de travail dans les installations de compostage et méthanisation » (INERIS, 2011d), « Approche des risques chimiques et microbiologiques dans le secteur du compostage » (INRS, 2011), « Les composés volatils dans les déchets : origine, flux, classement » (RECORD, 2012) et « Production et distribution de biogaz. Santé et sécurité des opérateurs (en cours - appel d'offre lancé par RECORD en 2011 pour une étude de 6-8 mois).

Pour le second cas, une comparaison des concentrations maximum a été réalisée entre les biogaz de boues de STEP et les autres types de biogaz pour lesquels la précédente évaluation des risques avait permis d'écarter un risque sanitaire comparativement au gaz naturel (Afsset, 2008).

Les composés pour lesquels la concentration maximum a été observée dans les biogaz issus de boues de station d'épuration ont été intégrés dans la suite des travaux. Les autres composés bénéficient des résultats de la première expertise selon laquelle le risque a été écarté.

Enfin, une **identification des risques** liés aux biogaz bruts a été conduite afin de répondre au mieux à la question initiale des ministères.

L'Anses rappelle, néanmoins, qu'en raison du déficit quantitatif et qualitatif des données disponibles, cet exercice ne doit pas être considéré comme une évaluation des risques sanitaires. L'identification des risques s'est néanmoins appuyée sur les travaux de la première expertise présentée dans le chapitre 2 pour les étapes de recherches des données toxicologiques et l'évaluation de l'exposition. Ensuite, selon l'existence ou non de VTR une identification des risques basée sur une approche quantitative ou qualitative a été menée.

2 Rappel des travaux de la première expertise

La première expertise portait sur l'évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel.

Dans le cadre de ces premiers travaux, il n'avait pas été réalisé d'analyses de composition de biogaz ni du biométhane. Les données bibliographiques disponibles avaient été utilisées après une analyse critique.

2.1 Démarche d'évaluation quantitative des risques chimiques

La démarche d'évaluation quantitative du risque formalisée en 1983 par le National Research Council aux Etats-Unis (NRC, 1983) avait été retenue. 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.

2.1.1 Identification des dangers

Cette étape a consisté à répertorier les substances susceptibles d'être présentes dans le biogaz. Pour rappel, le biogaz est un mélange composé principalement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2) qui représentent à eux deux plus de 50% (pour un biogaz de décharge) et jusqu'à 90% (pour un gaz issu de digesteur) de la composition du biogaz brut. Les autres composés majoritaires sont l'eau, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène sulfuré. Le biogaz peut contenir également, à l'état de traces, des composés appartenant à diverses familles chimiques qui, dans leur ensemble, représentent en volume moins de 5% du biogaz. Un inventaire de l'ensemble des composés traces qui ont été retrouvés dans différents biogaz a été réalisé à partir de la revue de la littérature. Les données issues des biométhanés étant peu nombreuses, les données provenant des biogaz bruts provenant pour la plupart d'installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) ont également été utilisées, même si l'utilisateur ne sera exposé qu'à du biométhane. Cette approche est donc très majorante. Une composition théorique des résidus de combustion de biométhane a aussi été définie à partir de données bibliographiques sur la composition de biométhane et de résidus de combustion de gaz naturel.

Concernant le biogaz, l'ensemble des informations disponibles a permis d'isoler plus de 250 composés susceptibles d'être présents dans les différents types de biogaz : biogaz issus de la méthanisation de déchets ménagers et assimilés en installation de stockage des déchets non dangereux (ISDND) et biogaz issus de la méthanisation en digesteur à partir de sources diverses (biodéchets triés à la source, déchets ménagers ; déchets organiques agricoles ; boues de STEP et déchets industriels).

Les composés mineurs susceptibles d'être présents en faibles concentrations dans le biogaz appartiennent à diverses familles chimiques : métaux, alcanes, alcènes, composés halogénés, hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et polycycliques (HAP), alcools, aldéhydes, esters...

Concernant les résidus de combustion, une composition chimique théorique a été réalisée à partir des hypothèses du groupe de travail. Plus de 50 composés minoritaires ont été retenus. Les principaux produits de combustion du biogaz ne diffèrent pas fondamentalement des produits issus de la combustion du gaz naturel de réseau actuellement distribué (composition en éléments principaux proche et même pouvoir calorifique) ; de ce fait, les données de composition des résidus de combustion du gaz naturel⁵ ont été utilisées pour déterminer la composition chimique

⁵ Les données ont été transmises par GDF Suez

des résidus de combustion du biogaz. Les principaux composés qui peuvent être émis lors de la combustion sont le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et des imbrûlés (COV, particules...). Les autres composés sont issus de données théoriques sur le biométhane auquel est appliqué un facteur d'abattement pour tenir compte de la dégradation lors de la combustion.

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

La caractérisation des dangers a consisté à faire une évaluation qualitative et/ou quantitative de la nature des effets néfastes pour la santé associés aux agents chimiques présents dans le produit évalué. A l'occasion de cette étape, la relation dose – réponse doit être évaluée. Vu le nombre important de substances recensées dans le cas particulier du biogaz, la caractérisation des dangers a consisté à rechercher dans un premier temps les composés pour lesquels des VTR (Valeur Toxicologique de Référence) étaient disponibles.

Pour cette recherche, les documents de référence pris en considération sont ceux publiés par les principaux organismes et institutions reconnus au niveau national ou international : US EPA, OEHHA, Santé Canada, OMS, RIVM et ATSDR ainsi que les travaux réalisés au sein de l'Agence. Les VTR court terme et long terme disponibles ont ainsi été recensées et analysées afin de juger de leur pertinence dans le cadre de l'expertise.

Parmi l'ensemble des composés identifiés, 40% disposaient au moins d'une VTR chronique et 15% disposaient d'une VTR court terme. Pour conduire l'analyse quantitative du risque, seules les VTR proposées pour des expositions par inhalation ont été retenues ; aucun calcul d'équivalence entre les différentes voies n'a été fait. Parmi l'ensemble des valeurs recensées, la VTR la plus basse a été retenue.

Pour les substances identifiées mais ne disposant pas de VTR, l'évaluation quantitative des risques (EQRS) n'a pu être réalisée. Le groupe de travail a effectué une recherche plus spécifique de données permettant de caractériser d'un point de vue qualitatif la toxicité de ces substances. Pour ces dernières, le risque a été estimé sur la base du jugement d'experts à partir des données disponibles.

2.1.3 Évaluation de l'exposition des populations

Cette partie de l'évaluation du risque a conduit à l'élaboration de scénarios d'exposition qui ont été construits en fonction des habitudes de la population et d'hypothèses raisonnables quand les données nécessaires n'étaient pas disponibles.

Les différentes situations d'utilisation d'une plaque de cuisson au domicile (et leur durée), la fréquence et les taux de renouvellement d'air ont été recherchés. Les émissions dans une cuisine des composés susceptibles d'être présents dans le biogaz ont été modélisées à partir d'un modèle mathématique simple, basé sur la loi de conservation de la masse, en prenant en compte une phase d'exposition à du biogaz non brûlé pouvant s'échapper lors de l'allumage de la table de cuisson ainsi qu'une phase d'exposition à des résidus de combustion de biogaz brûlé pendant la cuisson.

Des scénarios d'exposition ont ainsi été définis ; ils s'appuient notamment :

- sur le nombre d'utilisations de la gazinière par jour : 2 utilisations par jour espacées de 7h pour la préparation du déjeuner et du dîner ;
- sur le temps passé quotidiennement dans une cuisine : 2 x 2h dans une journée correspondant aux temps passés dans la pièce pour le déjeuner et le dîner ;

- sur le temps d'allumage de la gazinière : 5s⁶ pour estimer la durée d'émission du biogaz non brûlé ;
- et le temps consacré à la cuisson d'aliments, donc à la combustion de biogaz (2x 1h à chaque repas) pour estimer la durée d'émission des résidus de combustion.

Dans le cas particulier de l'exposition aiguë, 2 scénarios ont été retenus :

- une exposition à la concentration maximale estimée au moment de la deuxième utilisation de la gazinière est comparée à des VTR aiguës (2^{ème} pic car légère accumulation pour certaines substances).
- 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 aiguës.

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 ;
- 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). Cette concentration est comparée à des VTR chroniques⁷.

2.1.4 Évaluation quantitative des risques sanitaires

La seule voie d'exposition retenue pour cette étude est la voie aérienne (exposition par inhalation uniquement). Les effets liés à une exposition chronique aussi bien que ceux liés à une exposition aiguës ont été étudiés.

Pour les effets 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 VTR (court terme ou long terme) appropriée. Un QD supérieur à 1 signifie que l'intensité de l'exposition à l'agent dangereux est compatible avec l'apparition d'un effet néfaste, sans qu'il soit possible de prédire la probabilité de survenue de cet effet.

Pour les effets sans seuil (cancérogènes génotoxiques pour la plupart), un excès de risque individuel (ERI) a été calculé. Il nécessite de déterminer la concentration inhalée qui est ensuite multipliée par l'excès de risque unitaire par inhalation (ERU).

L'ERI représente la probabilité qu'a un individu de développer l'effet associé à la substance, sa vie durant. Dans cette étude, le risque acceptable a été fixé en première intention à 10⁻⁶, ce qui est le plus protecteur.

⁶ Informations transmises par GDF Suez

⁷ La VTR est généralement dérivée à partir de données animales conduites sur des durées d'exposition quotidienne plus longue. Cette méthode permet de couvrir les substances pour lesquelles l'effet critique est dépendant d'un pic de concentration ou d'une exposition à plus faible dose sur une période plus longue (effet cumulatif), pour ce dernier, l'approche retenue est plus protectrice.

2.1.5 Résultats

Les résultats pour la phase d'allumage ont été exprimés en fonction des sources de biogaz brut/biométhane :

- issus de la méthanisation de déchets ménagers et assimilés en installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) ;
- issus de la méthanisation en digesteur à partir de biodéchets triés à la source, déchets ménagers, déchets organiques agricoles, boues de STEP et déchets industriels.

Les résultats de la phase de combustion portent sur les résidus de combustion.

2.1.5.1 Phase d'allumage (exposition au biogaz brut/biométhane) :

Dans un premier temps, l'EQRS a mis en évidence un risque sanitaire⁸ pour certains composés dans différents types de biogaz bruts : 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.

Cependant, à partir des données bibliographiques de composition de biogaz épuré il a été possible 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 avait estimé que les systèmes d'épuration permettaient de réduire fortement leurs concentrations, et ainsi écarter les risques liés à ces composés en phase d'allumage. 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.

En revanche, compte tenu de la spécificité des boues de STEP et des déchets industriels et du déficit de données, ce raisonnement n'a pas été retenu concernant ces 2 types d'intrants. Les risques liés à ces biogaz n'ont pas été étudiés.

2.1.5.2 Phase de combustion

L'évaluation qualitative des risques sanitaires basée sur les données bibliographiques de composition de biogaz épuré n'a pas mis en évidence de risque sanitaire selon les hypothèses adoptées.

En revanche, à partir des données bibliographiques de composition de gaz naturel, l'expertise a mis 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.

2.1.5.3 Prescriptions techniques

En complément de l'évaluation des risques menée sur la base des données de la littérature, le groupe de travail avait souhaité étudier l'impact sur la santé des spécifications imposées par l'opérateur. En effet, celui-ci a défini des concentrations limites à ne pas dépasser pour : les chlorures, le soufre, le fluor et le mercure.

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, dans l'hypothèse majorante où tout le chlore est transformé en acide chlorhydrique, (HCl), tout le soufre en dioxyde de soufre (SO₂) et tout le fluor en acide fluorhydrique (HF), les résultats montraient que les spécifications protègent contre des risques liés aux chlorures en revanche, elles ne protègent pas contre les risques liés au soufre et aux fluorures (selon l'hypothèse majorante formulée ci-dessus). Les concentrations de ces composés dans le

⁸ Risque sanitaire si le QD >1 ou ERI > 10⁻⁶

biogaz, selon la littérature, montrent qu'elles sont inférieures aux limites fixées par les spécifications et de ce fait ne sont pas susceptibles de conduire à un risque sanitaire.

Par ailleurs l'ajout volontaire de tétrahydrothiophène en vue d'odoriser le gaz contribue à augmenter la concentration en dérivés soufrés.

2.2 Démarche d'évaluation des risques microbiologiques

La majeure partie des données bibliographiques disponibles concernaient les biogaz bruts et quelques données sur le gaz naturel et les biométhanés.

D'un point de vue qualitatif, une étude a mis en évidence une aérosolisation différentielle entre la flore du digesteur et celle du biogaz produit, favorisant certaines bactéries. L'étude moléculaire montrait ainsi une très grande diversité d'espèces (> 180 espèces différentes).

D'un point de vue quantitatif, par dénombrement au microscope, la densité de bactéries était globalement la même dans l'air et les biogaz bruts. Les résultats de l'analyse des micro-organismes cultivables des biogaz avant injection dans le réseau et ceux du gaz naturel au niveau du brûleur étaient également comparables.

Selon le scénario d'exposition fixé par le groupe de travail (quelques litres au plus de gaz non brûlé à l'allumage), l'apport des micro-organismes issus des biogaz épurés avait été qualifié de très modeste. Même s'il s'agissait en totalité de micro-organismes pathogènes (ce qui n'est pas le cas), l'effet de dilution conduirait à une quantité de micro-organismes pathogènes (ou potentiellement pathogènes) qui serait en dessous des doses infectieuses.

Par ailleurs, il avait été envisagé que les micro-organismes 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 semblait pas être différente pour le biogaz et pour le gaz naturel. Le risque avait été écarté car il n'était alors pas spécifique du biogaz.

Sur la base de ces données, l'expertise avait conclu à l'absence de signaux d'alerte concernant le risque microbiologique (micro-organismes et toxines).

2.3 Conclusions de la première expertise

A partir des connaissances disponibles au moment de l'expertise, le travail avait ainsi permis de conclure que l'exposition au domicile à des composés chimiques susceptibles d'être présents dans certains types de biométhane injectés dans le réseau de distribution ne semble pas présenter de risque supplémentaire par rapport au gaz naturel. Les biométhanés concernés sont les suivants :

- le biométhane issu de déchets ménagers et assimilés produit en installation de stockage de déchets non dangereux et,
- le biométhane 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.

Ces conclusions ne concernaient pas les biogaz issus de boues de station d'épuration et de déchets industriels (hors industrie agro-alimentaire), compte tenu de la variabilité des sources et du manque de données lors de l'instruction de la saisine (3 études dont 2 concernent des STEP allemandes).

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)

3 Recueil des données

3.1 Recueil des données de composition de biogaz bruts et biométhane issus de boues de STEP

3.1.1 Données issues de la bibliographie et données non publiées fournies par les industriels : biogaz bruts

En 2008, 3 études avaient fourni des données de composition sur du biogaz issu de boues de station d'épuration dont 2 concernaient des stations d'épuration en Allemagne (Feldmann et Hirner, 1995; INERIS, 2002; Schweigkofler et Niessner, 1999).

A ce jour, la recherche bibliographique n'a pas permis d'identifier de nouvelles publications et/ou études portant sur la caractérisation chimique des biogaz et biométhanes issus de boues de STEP. L'essentiel des nouvelles données provient de travaux de l'INERIS dont l'objectif a été de recueillir auprès des industriels, des données non publiées de compositions de biogaz brut issu de boues de STEP.

A ce titre les principaux acteurs de la filière ont été sollicités lors de réunions techniques organisées par l'INERIS permettant d'établir un inventaire de données de composition du biogaz brut. Ces travaux ont fait l'objet d'un rapport préliminaire publié en décembre 2009 (INERIS, 2009) qui recense les données de composition de biogaz brut de STEP produits sur 10 STEP urbaines françaises. Il a été complété par un rapport paru en février 2011 (INERIS 2011b) qui apporte un nouveau jeu de données issu d'un site allemand.

L'Anses, par l'intermédiaire du Club Biogaz, a également sollicité la mise à disposition de données de composition chimique et/ou microbiologique par différents industriels du secteur. Un industriel a transmis de nouvelles données de compositions.

Au total, 15 jeux de données de composition ont été recensés en considérant les données collectées lors de la première expertise de l'Agence. Celles-ci sont issues majoritairement de sites français et de 3 sites allemands.

La qualité des études, et donc des données générées, n'a généralement pas pu être évaluée, les données de composition ayant été transmises dans des fichiers informatiques qui ne mentionnaient pas d'information sur la nature précise des intrants de la STEP¹⁰, les techniques analytiques utilisées, l'utilisation d'étalon ou l'estimation des concentrations en équivalent toluène dans le cas des composés organiques volatils (COV), les contrôles qualité etc. En l'absence d'autre source d'information, les données fournies par les industriels ont été utilisées, mais ces données doivent être considérées avec un regard critique.

3.1.2 Campagne de mesures sur le site de Lille-Marquette : biogaz brut et biométhane

Afin de compléter les données transmises par les industriels, l'Anses a confié à l'INERIS la réalisation de prélèvements et d'analyses chimiques sur du biogaz brut et du biométhane produit

¹⁰ Stations d'épuration urbaines pouvant recevoir des effluents industriels en quantité et de composition variables mais respectant les limites de charges sur les paramètres classiques et l'interdiction de rejets de composés industriels spécifiques.

en France. Les mesures ont été réalisées en 2010. A cette date la STEP de Lille Marquette était, en France, la seule installation de production de biométhane issu de boues de STEP urbaine destiné à l'utilisation en tant que biométhane carburant. La description des méthodes de mesurages des composés est détaillée dans le rapport de l'INERIS (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c).

Cette STEP a été construite en 1970, elle est située sur la commune de Marquette-lez-Lille (59) qui appartient à la communauté urbaine de Lille Métropole. Sur ce site, l'épuration du biogaz est obtenue par un lavage à l'eau froide sous pression puis une déshydratation permettant d'augmenter la teneur en méthane de 55/60% v/v à 90/95% v/v. Fin 2010, l'installation de Lille-Marquette a fait l'objet d'importants travaux entraînant l'arrêt de la production de biométhane jusqu'en 2014.

La campagne de mesure réalisée sur le site de Marquette constitue la seule source de données de composition chimique de biométhane de STEP.

La composition chimique des biogaz bruts produite à partir des 16 jeux de données (bibliographie et campagne de mesure) est détaillée dans le chapitre 4.1.

La composition chimique de biométhane issue de la campagne de mesure réalisée sur la STEP de Lille-Marquette est détaillée dans le chapitre 4.3.

3.1.3 Recueil de données de composition microbiologique de biogaz bruts et biométhane issus de boues de STEP

Concernant le recueil de données de composition microbiologique, aucune donnée complémentaire n'a pas été mise en évidence dans la littérature par rapport au premier rapport publié en 2008.

3.2 Recueil de données de composition chimique des résidus de combustion du biométhane de STEP

Les résidus de combustion générés lors de la cuisson représentent une part importante de l'exposition associée à la problématique d'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel. Il convient donc de pouvoir les caractériser voire d'étudier la faisabilité relative à l'élaboration d'un référentiel de qualification des spécifications sanitaires des biométhanés en lien avec ces derniers.

Dans cette perspective, l'Anses a souhaité réaliser une expérimentation en laboratoire visant à reproduire l'utilisation d'une gazinière, alimentée par du biométhane (en particulier issu de boues de STEP). L'objectif premier était de collecter les résidus de combustion générés et de les analyser.

Dès septembre 2010, il a été envisagé de prélever un échantillon de biométhane sur le seul site français en produisant : la STEP de Lille-Marquette. Trois organismes ont été sollicités afin de mener cette expérimentation : le Centre Scientifique et technique du bâtiment (CSTB), l'Institut national de l'environnement industriels et des risques (INERIS) et le laboratoire central de la préfecture de Police (LCPP).

Un premier laboratoire a rapidement indiqué ne pas être en mesure de mener cette expérimentation, tandis que les 2 autres ont accepté de se mobiliser et ont entamé des démarches pour estimer la faisabilité de prélèvement de biométhane dans des bouteilles.

Les investigations de chacun des 2 laboratoires se sont cependant heurtées à différents aléas. En effet, l'installation de méthanisation de la STEP de Lille-Marquette a été démontée en janvier 2011 et doit être inexploitée durant une période de trois ans en raison d'importants travaux à réaliser sur le site. Outre des difficultés techniques, le démontage de l'installation programmé en janvier 2011 ne permettait pas la réalisation des opérations de prélèvements.

La mise à disposition de biométhane en bouteille a finalement été proposée par l'exploitant, mais des contraintes financières et techniques importantes ont empêché la réalisation de mesures.

Par ailleurs, aucune norme d'essai relative à l'utilisation de gazinière en vue d'analyse de résidus de combustion n'ayant été identifiée, l'expérimentation envisagée aurait pu s'avérer fragile. A l'heure actuelle, il apparaît donc prématuré d'élaborer un référentiel opposable. Cette investigation semble relever davantage du domaine de la recherche plus de l'expertise.

Considérant les difficultés techniques, le surcoût imposé par l'opération de prélèvement, et les incertitudes existantes sur la faisabilité et le coût des manipulations restantes (transport, stockage, raccordement à une gazinière, analyses...), l'agence a dû renoncer à l'expérimentation envisagée.

In fine, aucune donnée de caractérisation des résidus de combustion de biométhane de STEP n'a été recueillie.

Note complémentaire :

En l'absence de nouvel échantillon de biométhane issu de boues de STEP permettant de réaliser une campagne de mesure des résidus de combustion, l'Agence avait cherché à recueillir le biométhane produit sur le centre de valorisation organique de Lille (CVO).

Bien qu'il ne s'agisse pas du type d'intrant ciblé dans l'étude, cette investigation aurait pu permettre d'apporter des informations sur les niveaux d'abattement observés tout au long de la chaîne de production, épuration et combustion pour un biométhane issu de biodéchets.

Malheureusement, sur le site du CVO, le prélèvement en bouteilles de biométhane présentait également des problèmes techniques : avec une pression délivrée par l'installation de 9 bars et une pression de l'air du réseau de 5 à 6 bars, l'utilisation d'un surpresseur était indispensable pour remplir des bouteilles de gaz à une pression de 75 à 90 bars maximum. Compte tenu du volume nécessaire estimé pour la réalisation de mesures en laboratoire, trois bouteilles étaient nécessaires. Cette opération nécessitait l'intervention de deux sociétés prestataires supplémentaires pour la fourniture de l'ensemble du matériel (bouteilles, flexibles, surpresseurs, raccords/adaptateurs) et la mise à disposition d'un technicien spécialisé représentant un surcoût non négligeable. De plus l'installation du CVO était à l'arrêt début 2011 (jusque mars) pour des travaux d'amélioration de la ligne de préparation des déchets.

3.3 Recueil de données de composition du gaz naturel

Des analyses du gaz naturel distribué sur le site de l'INERIS ont été réalisées sur demande de l'Anses afin de compléter les données de l'US EPA et celles mises à disposition par GDF Suez lors de la première expertise. Un jeu de données de composition chimique relatif à du gaz naturel a aussi été produit.

4 Données de caractérisation de biogaz bruts et d'un biométhane issus de boues de STEP et de gaz naturel

4.1 Description des données disponibles

4.1.1 Données transmises par les industriels

Au total 12 industriels ont transmis des données de composition de biogaz bruts de STEP.

Les composés majeurs CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2 et H_2O ainsi que le H_2S sont logiquement les composés les plus renseignés puisqu'ils permettent de caractériser la qualité du biogaz. Ces composés sont les seuls à disposer parfois de 2 analyses par sites (ce qui peut expliquer certaines données où le nombre d'échantillon 'n' est supérieur au nombre total des sites).

Un seul industriel a recherché de façon exhaustive les composés halogénés qui avaient été identifiés dans les premiers travaux. La majorité d'entre eux a été mesurée à des valeurs inférieures à des limites de quantification parfois élevées. Néanmoins, plusieurs composés halogénés disposent de données de concentration : le chlorure de vinyle, les 1,1 et 1,2 dichloroéthylène, le 1,1,2 dichloroéthane, le chlorobenzène et le 1,4 dichlorobenzène. Pour les tri- et tétrachloroéthylène, déjà recensés en 2008, de nouvelles concentrations sont également disponibles.

La plupart des alcanes et hydrocarbures aromatiques monocycliques, tels que benzène, toluène, styrène et xylènes ont également été recherchés dans les différents biogaz bruts transmis par les industriels.

L'acétaldéhyde et le formaldéhyde, qui n'avaient pas été renseignés dans le premier rapport, ont été quantifiés dans 1 jeu de données fourni par un industriel.

Pour d'autres composés ou familles de composés, peu de données sont fournies par les industriels. Il s'agit des alcènes, des terpènes, de quelques furanes des éthers, des siloxanes et des hydrocarbures cycliques (hors aromatiques). C'est le cas également des HAP et des métaux, pour lesquels un seul industriel apporte des données complémentaires aux données déjà identifiés dans le premier rapport, néanmoins ces nouvelles données sont toutes inférieures aux limites de quantification de ces composés.

Enfin, à l'issue du recueil des données, il reste des familles de composés pour lesquelles aucune nouvelle donnée n'a pu être renseignée (à l'exception des données transmises par un industriel mais qui se trouvaient inférieures aux limites de quantification) : il s'agit des cétones, alcools, acides et esters.

4.1.2 Résultats de la campagne de mesure de Lille-Marquette

La campagne de mesure a permis de rechercher un grand nombre de composés qui ont été ciblés à partir des résultats de la première expertise.

Les aldéhydes et les cétones ont été ciblés notamment afin de palier au manque de données de la bibliographie. Les résultats obtenus pour ces substances (dont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, recherchés spécifiquement) sont tous inférieurs aux blancs de site¹¹.

Les métaux et métalloïdes qui nécessitent une technique analytique particulière ont également été présélectionnés sur la base des travaux de 2008 (Afsset, 2008). Ainsi la campagne de mesure sur le biogaz de STEP permis de rechercher le chrome et particulièrement le chrome hexavalent (Cr VI), le cuivre, le nickel, le manganèse, l'antimoine, et le zinc. Tandis que l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le mercure, le plomb, l'étain, le thallium et le vanadium sont inférieurs aux blancs de site.

Les hydrocarbures monoaromatiques (HAM) et certains composés halogénés ont été recherchés de façon prioritaire car ils avaient été mis en évidence dans les premiers travaux de 2008. Le risque avait été écarté comparativement au gaz naturel dans les autres types de biogaz, mais il a été jugé pertinent de chercher à les quantifier dans le biogaz de STEP. Le tétrachloroéthylène, les m+-p-xylènes (composés co-élués), le toluène, le 3-éthyltoluène, les 1,2,4- et 1,2,3-triméthylbenzène, ainsi que le trans-2-dichloroéthylène ont été quantifiés. Les autres composés sont inférieurs aux limites de détection ou de quantification selon le cas.

Enfin 8 HAP ont été quantifiés (pyrène, phénanthrène, fluorène, fluoranthène, benzo-a-anthracène, anthracène et acénaphène).

Certaines familles, en revanche, n'ont pas été ciblées spécifiquement, il s'agit notamment d'alcènes et de composés soufrés. Plusieurs alcènes ont été détectés, parmi eux, 4 ne disposaient pas de concentration dans la bibliographie. Pour les autres alcènes, les valeurs mesurées sont proches de la médiane de l'ensemble des biogaz bruts de STEP. Un seul composé soufré a été semi-quantifié (équivalent toluène), tandis que la plus grande majorité n'a pas été détectée.

Parmi les autres COV, de nombreux composés ont été semi-quantifiés, en l'absence d'étalon spécifique. Les résultats de mesures sont exprimés en équivalent toluène, ce qui rend l'analyse quantitative impossible mais qui permet de conclure sur la présence de ces composés dans les biogaz bruts de STEP. Il s'agit notamment des hydrocarbures aliphatiques substitués, des hydrocarbures cycliques, des siloxanes ainsi que de composés divers.

4.2 Données de caractérisation des biogaz bruts de STEP

La caractérisation des biogaz bruts de STEP est réalisée à partir de l'ensemble des données recueillies sur les 16 sites.

Dans les tableaux et les figures suivantes, seules les composés disposant *a minima* d'une valeur quantifiée (hors <LQ (limite de quantification) et équivalent toluène) ont été présentées.

En revanche, pour le calcul des moyennes ainsi que des 75^{ème} percentiles, les valeurs semi-quantifiées ont été conservées et une valeur « par défaut » (correspondant à la LQ divisée par 2) a été utilisée pour les composés non quantifiés¹² (<LQ).

Il arrive que les valeurs maximales renseignées dans le tableau correspondent donc à une LQ/2, et ne soient pas représentatives d'une concentration réellement mesurée. Dans ce cas les valeurs sont indiquées par un (*). Il convient d'être vigilant dans l'interprétation des résultats.

¹¹ Le blanc de site est une mesure réalisée sur un support de prélèvement vierge appartenant au même lot que les supports utilisés pour les prélèvements de biogaz et subissant les mêmes traitements que l'ensemble des échantillons. Cette mesure permet de vérifier l'absence de contamination des dispositifs de prélèvement lors de leur transport et conservation. Pour un composé < au blanc de site, il n'est pas possible de savoir si ce composé est présent ou non dans le biogaz.

¹² Lorsque la source ne spécifie pas la nature de la valeur limite, celle-ci a été arbitrairement interprétée comme une limite de quantification (LQ).

4.2.1 Les composés majeurs

Les composés majeurs sont définis comme constituants principaux du gaz, il s'agit du méthane, du dioxyde de carbone qui représentent généralement à eux deux une part majoritaire de la composition du gaz (%v/v). Y sont intégrés également¹³ : le dihydrogène, l'eau, l'oxygène et l'azote.

En effet, les principaux gaz constituant le biogaz brut de STEP sont le méthane et le dioxyde de carbone respectivement jusqu'à 72% et 35% en volume de gaz. L'oxygène et le dihydrogène n'excèdent pas respectivement 1,4 et 1% (v/v) de la composition totale du biogaz.

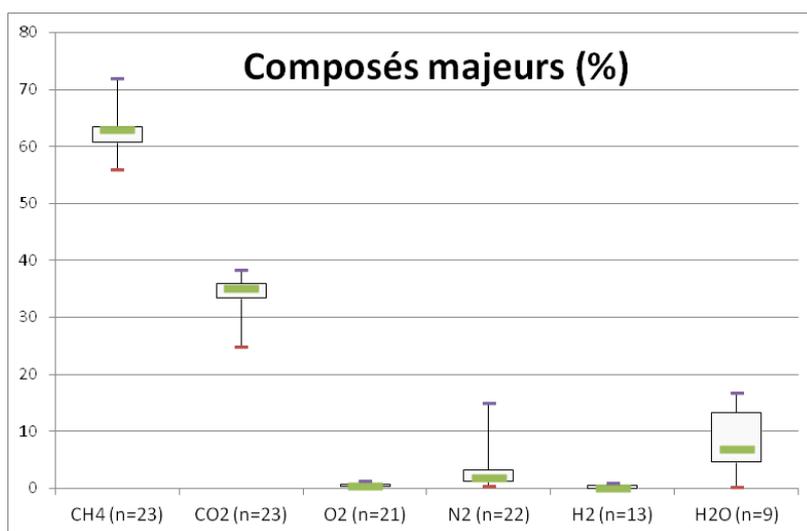


Figure 1: Exemple de composés majeurs dans du biogaz brut de STEP

Dans ce type de représentation graphique plusieurs paramètres statistiques sont représentés (la médiane par un trait central, les 25^{ème} et 75^{ème} percentiles respectivement par le bas et le haut de la boîte, le minimum et le maximum par les tirets).

Les résultats obtenus montrent que la teneur en méthane dans le biogaz brut de Lille-Marquette (2 mesures : 59% v/v et 59,9% v/v) est plutôt inférieure à la moyenne de l'ensemble¹⁴ des différents biogaz brut de STEP (63% v/v).

4.2.2 Les composés soufrés

Parmi les composés soufrés présents dans le biogaz de STEP, le sulfure d'hydrogène (H₂S) est le composé mineur le plus important en terme de concentration dans le biogaz brut, il est présent à des teneurs variables mais généralement élevées entre 14 et 4220 mg/m³, avec une médiane de 82 mg/m³.

Les autres composés soufrés mesurés dans le biogaz brut de STEP sont des thiols (ou mercaptans).

¹³ L'hydrogène sulfuré pourrait être considéré comme un composé majeur, néanmoins, il est présenté avec les composés soufrés.

¹⁴ Données fournies par les industriels et campagne de mesure INERIS (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c)

Tableau I: Exemple de composés soufrés dans du biogaz brut de STEP

<i>Composés S et mercaptans (mg/m³)</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>min</i>	<i>médiane</i>	<i>75^{ème} percentile</i>	<i>max</i>
H ₂ S (mg/ m ³)	7783-06-4	17	14	82	877,8	4220
SO ₂ (mg/ m ³)	7446-09-5	2	0,3	7,8	11,5	15,2
1-Propanthiol (mg/ m ³)	107-03-9	5	0,21	0,46	0,5	1,2
2-Butanethiol (mg/ m ³)	513-53-1	3	0,035	0,062	1,0	2,0
2-Propanethiol (mg/ m ³)	75-33-2	5	0,039	1,3	2,5	5,9
2-Propanethiol, 2 méthyl (mg/ m ³)	75-66-1	4	0,072	0,081	0,083	0,086
1-Butanethiol (mg/ m ³)	109-79-5	2	0,0025	0,044	0,065	0,086
Disulfure de carbone (mg/ m ³)	75-15-0	3	0,013	0,0540	1,38	2,7
Disulfure, diméthyl ou méthyl (mg/ m ³)	624-92-0	4	0,003	0,018	0,027	0,034
Disulfure, dipropyl (mg/ m ³)	629-19-6	1	0,036	0,036	0,036	0,036
Disulfure, méthyl propyl (mg/ m ³)	2179-60-4	2	0,0045	0,0073	0,0086	0,01
Mercaptan, ethyl (mg/m ³)	75-08-1	4	0,066	0,086	0,117	0,19
Methanethiol (mg/ m ³) ou	74-93-1	3	0,003	0,033	0,117	0,2
Oxysulfure de carbone (mg/ m ³)	463-58-1	2	0,047	0,17	0,23	0,29
Pentathiol (mg/ m ³) (ou amyl mercaptan)	110-66-7	4	0,003	0,047	0,097	0,11
Sulfure, diméthyl ou méthyl (methanethiobis) (mg/ m ³)	75-18-3	1	0,031	0,031	0,031	0,031
Thiophène (mg/ m ³)	110-02-1	4	0,015	0,053	0,066	0,093
Thiophène, 2-méthyl (mg/ m ³)	554-14-3	3	0,012	0,035	0,037	0,039(*)
Trisulfure, dipropyl (mg/m ³)	6028-61-1	2	0,0025	0,32	0,47	0,63

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2)

4.2.3 Les alcanes

Au total, parmi les **alcanes non cycliques** recherchés, 28 ont été recensés dans la composition chimique de biogaz brut de STEP. Les alcanes (> C8) sont les composés pour lesquels les concentrations dans le biogaz sont les plus élevées.

Tableau II : Exemples d'alcanes dans du biogaz brut de STEP

<i>Hydrocarbures Aliphatiques (µg/m³)</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>min</i>	<i>médiane</i>	<i>75^{ème} percentile</i>	<i>max</i>
Butane (µg/ m ³)	106-97-8	5	5	10	51	60
Butane, 2méthyl (µg/ m ³)	78-78-4	7	3	13	59	320
Décane (µg/ m ³)	124-18-5	12	2	5050	12925	21000
Dodecane (µg/ m ³)	112-40-3	11	1	474	2650	9000
Heptane (µg/ m ³)	142-82-5	10	1	200	529	650
Hexadecane (µg/ m ³)	544-76-3	3	5	1000	6200	11400
Hexane (µg/ m ³)	110-54-3	11	0	98	130	172
Hexane, 2-méthyl (µg/ m ³)	591-76-4	7	5	103	175	230
Hexane, 3-méthyl (µg/ m ³)	78918-91-9	8	5	55	193	280
Nonane (µg/ m ³)	111-84-2	12	1	797	3083	6700
Octane (µg/ m ³)	11-65-9	13	1	800	1400	2100
Pentane (µg/ m ³)	109-66-0	7	1	252	430	540
Pentane, 2 méthyl (µg/ m ³)	107-83-5	7	5	49	217	860
Pentane, 3 méthyl (µg/ m ³)	96-14-0	7	5	26	95	180
Tétradécane (µg/ m ³)	629-59-4	1	330	330	330	330
Tridécane (µg/ m ³)	629-50-5	3	10	140	1220	2300
Undécane (µg/ m ³)	1120-21-4	10	220	3850	5400	15400

En revanche, 11 composés, ne sont pas présentés dans le tableau ci-dessus, car ils ne disposent que d'une seule donnée de concentration correspondant :

- à une concentration inférieure à la limite de quantification : le triméthylheptane, l'isobutane, les 2 et 3-méthylheptane, l'éthane, le propane, le 2,4-diméthylpentane et le 3-méthylheptane ;
- à une valeur semi-quantifiée : le triméthylheptane, le 3-éthylpentane et le 4-méthylheptane.

Parmi les 14 **cycloalcanes** recensés, 9 ont été mesurés à une concentration inférieure à la limite de quantification ou ont été mesurés en équivalent toluène. Les 5 autres substances sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III : Exemples de cycloalcanes dans du biogaz brut de STEP

Hydrocarbures cycliques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N°CAS	n	min	médiane	75^{ème} Percentile	max
Cyclohexane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	110-82-7	6	5	17,5	50,5	125,5 (*)
Cyclohexane, 1ethyl 4methyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6236-88-0	2	5	91	134	177
Cyclohexane, méthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	108-87-2	7	5	39	94	130
Cyclopentane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	287-92-3	5	5	10	43	110
Cyclopentane, méthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	96-37-7	5	5	10	47	68,5 (*)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2)

La teneur maximale en cyclohexane à $125,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspond à une valeur attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2), si on écarte cette valeur, la valeur maximale ayant été quantifiée est de $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ soit une concentration 2 fois plus faible.

La valeur maximale du méthylcyclopentane renseignée dans le tableau correspond également à une LQ/2, si on écarte cette valeur, la concentration maximale réellement quantifiée est proche de cette LQ/2 à savoir $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le méthylcyclohexane a été mesuré jusqu'à $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ par un industriel tandis qu'il n'a pas été détecté dans la campagne de mesure de Lille-Marquette.

4.2.4 Les hydrocarbures aromatiques

Un total de 22 **hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM)** a été recensé.

Une concentration élevée en toluène ($351 \text{ mg}/\text{m}^3$), a été mesurée par un industriel, cette concentration surprenante est à mettre au regard de la médiane des concentrations de $2,6 \text{ mg}/\text{m}^3$.

On observe également une différence importante entre la concentration maximale présentée pour l'éthylbenzène à $6,3 \text{ mg}/\text{m}^3$ et le 75^{ème} percentile estimé à $0,19 \text{ mg}/\text{m}^3$. On notera que dans la campagne de mesure sur la STEP de Lille-Marquette, l'éthylbenzène n'a pu être mesuré pour des raisons techniques (coélution).

Tableau IV : Exemples d'hydrocarbures aromatiques monocycliques dans du biogaz brut de STEP

Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m^3)	N°CAS	n	min	médiane	75^{ème} percentile	max
Benzène (mg/m^3)	71-43-2	16	0,003	0,067	0,100	0,50 (*)
Benzène, 1 ethyl 4 méthyl ou 4 ethyltoluène (mg/m^3)	622-96-8	5	0,003	0,410	0,440	0,50
Benzène, 1,2,3 triméthyl (mg/m^3)	95-36-3	7	0	0,048	0,140	1,10
Benzène, 1,2,4 triméthyl (mg/m^3)	25551-13-7	7	0	0,087	0,705	2,27

Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m³)	N°CAS	n	min	médiane	75^{ème} percentile	max
Benzène, 1,3,5 triméthyl (mg/m ³)	108-67-8	7	0	0,022	0,315	0,33
Benzène, 1ethyl 2 méthyl ou 2 ethyltoluène (mg/m ³)	611-14-3	4	0,003	0,088	0,175	0,19
Benzène, 1ethyl 3 methyl ou 3 ethyltoluène (mg/m ³)	620-14-4	3	0,0025	0,0050	0,3470	0,69
Benzène, Ethyl (mg/m ³)	100-41-1	15	0	0,13	0,190	6,30
Benzène, propyl (mg/m ³)	103-65-1	7	0,0024	0,051	0,089	0,89 (**)
Benzène, triméthyl (mg/m ³)	-	4	0,003	0,353	0,750	0,90
m+p-xylènes (mg/m ³)	-	3	0,19	0,2900	0,3095	0,33
m-Xylène (mg/m ³)	108-38-3	5	0,000	0,441	0,510	0,67
o-Xylène (mg/m ³)	95-47-6	8	0,005	0,171	0,220	0,50
Styrène (mg/m ³)	100-42-5	4	0,003	0,004	0,005	0,01
Toluène (mg/m ³)	108-88-3	17	0	2,6	6,9	351
Xylènes (m/p+o) (mg/m ³)	1330-20-7	12	0	0,160	0,400	1,20

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Campagne Lille-Marquette : benzène substitué en C3 et coélué avec C₁₀H₂₀.

Pour l'o-xylène, la concentration maximale présentée dans le tableau est de 0,5 mg/m³, elle correspond à une LQ/2, si on écarte cette valeur, la valeur quantifiée la plus élevée est de 0,2 mg/m³. En revanche, ce composé n'a pas été détecté dans la campagne de mesure de Lille-Marquette

Concernant les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**, au total 20 HAP ont été mesurés :

- 9 d'entre eux sont systématiquement inférieurs aux limites de quantification ;
- 1 composé a été semi-quantifié (le *trans* décahydronaphtalène)

Les 10 autres sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V : Exemples de HAP dans du biogaz brut de STEP

Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (µg/m³)	N°CAS	n	min	médiane	75^{ème} percentile	max
Acénaphène (µg/m ³)	83-32-9	4	0,005	0,17	0,40	0,62
Acénaphylène (µg/m ³)	208-96-8	3	0,005	0,006	2,3	4,6
Anthracène (µg/m ³)	120-12-7	4	0,005	0,081	0,22	0,56
Benzo-a-Anthracène (µg/m ³)	56-55-3	4	0,003	0,004	0,009	0,022
Décaline (µg/m ³)	14727-56-1	2	670	770	820	870
Fluoranthène (µg/m ³)	206-44-0	4	0,005	0,034	0,075	0,13
Fluorène (µg/m ³)	86-73-7	4	0,005	0,031	0,21	0,74
Naphtalène (µg/m ³)	91-20-3	4	0,003	3,3	12,8	32,5
Naphtalène, trans-décahydro (µg/m ³)	493-02-7	1	1010	1010	1010	1010(**)
Phénanthrène (µg/m ³)	85-01-8	4	0,005	0,156	0,715	2,04
Pyrène (µg/m ³)	129-00-0	4	0,005	0,029	0,045	0,088

(**) Valeur en équivalent toluène

Les concentrations maximales observées pour l'acénaphène, le benzo-a-anthracène, le fluoranthène, le fluorène, le phénanthrène et le pyrène, ont été mesurées lors de la campagne de mesures de Lille-Marquette.

4.2.5 Les alcènes et les terpènes

Au total, 21 composés ont été recensés spécifiquement (les autres ont été regroupés sous le terme « autres terpènes » ou sous la formule « C₁₀H₁₆ » ou pour les composés à 5 atomes de carbone « isomères du pentène »). Parmi ces composés, 5 ne disposent que d'une valeur en équivalent toluène ou attribuée par défaut à partir d'une LQ, ils ne sont pas présentés dans le tableau.

L'alpha pinène a été retrouvé dans 11 des 16 campagnes. On note une concentration très élevée en alpha-terpinéol, mesuré à 1 reprise.

Tableau VI : Exemples d'alcènes/terpènes dans du biogaz brut de STEP

Alcènes/Terpènes (mg/m ³)	N°CAS	n	min	médiane	7 ^{ème} percentile	max
Alpha-terpinéol	98-55-5	1	2167	2167	2167	2167
1-butène (mg/m ³)	106-98-9	1	0,2	0,2	0,2	0,2
1-propène (mg/m ³)	115-07-1	1	2,3	2,3	2,3	2,3
2 méthyl-1,3 butadiène (mg/m ³)	78-79-5	1	0,2	0,2	0,2	0,2
Camphène (mg/m ³)	127-91-3	8	0	0,50	1,0	4,3
Cumène (Benzène, isopropyl) (mg/m ³)	98-82-8	6	0	0,003	0,033	0,077
Cymene (Toluène, isopropyl) (mg/m ³)	103-65-1	4	0,005	0,6	5,3	18
Cymene, P (Toluene p-isopropyl) (mg/m ³)	99-87-6	8	0	0,5	0,6	130
Limonene (mg/m ³)	138-86-3	8	0	1,2	1,7	272
Limonène, di (mg/m ³)	5989-27-5	4	0,005	6,1	11,0	13,8
Pinene, alpha (mg/m ³)	80-56-8	11	0	2,2	3,7	5,2
Pinene, béta (mg/m ³)	99-87-6	7	0	0,71	1,05	1,30
Terpinène, gamma (mg/m ³)	99-85-4	3	0,005	0,6	1,1	1,5
Terpinolène (mg/m ³)	586-62-9	2	0,0025	0,29	0,44	0,58 (**)
Trans-2-nonène (mg/m ³)	6434-78-2	1	0,52	0,52	0,52	0,52
Trans-3-nonène (mg/m ³)	20063-92-7	1	3,44	3,44	3,44	3,44

(**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

4.2.6 Les composés halogénés

De nombreux composés halogénés ont été recherchés dans les biogaz bruts de STEP, parmi les 16 campagnes de mesures, néanmoins, très peu ont été quantifiés (9).

On constate cependant que les principaux composés qui avaient été ciblés dans la campagne de mesures réalisée en partenariat avec l'INERIS, sont représentés et ont été mesurés jusqu'à 15 fois pour le tétrachloroéthylène et 12 fois pour le trichloroéthylène.

On retrouve des valeurs variables pour ces composés avec des concentrations maximales élevées. Les concentrations élevées en tétra et trichloroéthylène (valeurs maximales respectivement de 74 et 117 mg/m³) sont issues des données de la première expertise (Afsset, 2008), on constate que ces valeurs peuvent être modérées au regard des autres données disponibles, leurs 75^{ème} percentiles sont respectivement de 1,05 et 1,0 mg/m³.

Tableau VII : Exemples de composés halogénés dans du biogaz brut de STEP

Halogénés (mg/m ³)	N°CAS	n	min	médiane	75 ^{ème} percentile	max
Benzène, 1,4 dichloro (mg/m ³)	106-46-7	1	0,01	0,01	0,01	0,01(*)
Benzène, chloro (mg/m ³)	108-90-7	7	0,003	0,01	1,50	4,2
Ethane, 1,1,2,2 tétrachloro (mg/m ³)	79-34-5	2	0,005	0,25	0,38	0,5

<i>Halogénés (mg/m³)</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>min</i>	<i>médiane</i>	<i>75^{ème} percentile</i>	<i>max</i>
Ethylene, 1,1 dichloro (mg/m ³)	75-34-4	6	0,003	0,05	0,39	2,5(*)
Ethylène, 1,2 cis dichloro (mg/m ³)	156-59-2	14	0,003	0,50	0,76	2,5(*)
Ethylène, 1,2 dichloro (mg/m ³)	540-59-0	1	0,10	0,10	0,10	0,10
Ethylene, chloro (chlorure de vinyl) (mg/m ³)	75-01-4	8	0,003	0,21	0,43	2,5(*)
Ethylène, tetrachloro (mg/m ³)	127-18-4	15	0,003	0,10	1,05	74,1
Ethylène, trichloro (mg/m ³)	79-01-6	12	0,003	0,12	1,00	117,4
Méthane, trichloro (chloroform) (mg/m ³)	67-66-3	4	0,005	0,12	0,77	2,5(*)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2)

On peut noter que le chlorure de vinyle et le chlorométhane ont été recherchés mais n'ont pas été détectés dans la campagne de Lille-Marquette. Les autres composés halogénés (composés du brome, ou du fluor) ainsi que les chloro-fluorés n'ont pas été recherchés spécifiquement (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c).

4.2.7 Les siloxanes

Le MD3M a été recherché à 3 reprises mais les concentrations renseignées sont systématiquement inférieures à la limite de quantification. Il n'est pas présenté dans le tableau.

Les teneurs en siloxanes proviennent des données fournies par les industriels. Dans la campagne de Lille-Marquette le D3 n'a pas été détecté, le D5, le D4 et le L3 ou MDM ont été semi quantifiés.

Tableau 11 : Exemples de siloxanes dans du biogaz brut de STEP

<i>Siloxanes (mg/m³)</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>min</i>	<i>médiane</i>	<i>75^{ème} percentile</i>	<i>max</i>
Décaméthylcyclopentasiloxane (D5)	541-02-6	10	0,003	8,25	20,475	200
Décaméthyltétrasiloxane (L4 ou MD2M)	141-62-8	5	0,003	0,2	0,500	1,6
Hexaméthyl disiloxane (L2 ou MM)	107-46-0	6	0,003	0,013	0,042	0,5 (*)
Héxaméthylcyclotrisiloxane (D3)	541-05-9	7	0,003	0,2	0,48	5,9
Octaméthylcyclotétrasiloxane (D4)	556-67-2	10	0,003	1,100	1,575	6,0
Octaméthyltrisiloxane (L3 ou MDM)	107-51-7	7	0,003	0,039	0,35	5,2
Siloxanes	-	3	5,9	12,2	23,4	34,7

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2)

La concentration maximale renseignée pour le L2 ou MM (0,5 mg/m³) correspond à une LQ/2 ; si on écarte cette donnée, la valeur quantifiée suivante est 10 fois plus faible à savoir 0,018 mg/m³.

4.2.8 Les éléments traces métalliques (ETM)

Au total, 25 éléments traces métalliques ont été recensés. On notera que 10 composés ne disposent que de données par défaut définies à partir de la limite de quantification (Ag, Al, Ba, Fe, Ge, Li, Mo, Se, Tl, V), ces 10 composés ne sont pas présentés dans le tableau.

Pour 6 autres cette valeur par défaut constitue la valeur maximale, qu'il sera donc nécessaire de modérer au regard des autres données disponibles ; cette information est fournie dans le tableau.

Les teneurs les plus élevées sont rencontrées pour le zinc, le chrome, ainsi que pour l'arsenic (volatil) et l'antimoine (volatil). Le mercure a été quantifié à 3 reprises (sur les 6 mesures).

Tableau VIII : Exemples d'ETM dans du biogaz brut de STEP

Métaux ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N°CAS	n	min	médiane	75 ^{ème} percentile	max
As ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-38-2	6	0,3	4,0	13,2	30,4
Bi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-69-9	3	0,016	1,06	2,8	4,5(*)
Cd ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-43-9	6	0,004	0,275	0,38	0,45(*)
Co ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-48-4	4	0,3	0,45	1,6	4,5(*)
Cr ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-47-3	4	2,2	21	56,9	115,5
Cr VI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	18540-29-9	1(***)	0,4 (***)	0,4(***)	0,4 (***)	0,4 (***)
Cu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-50-8	4	0,700	3,850	4,5	4,5(*)
Hg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7439-97-6	6	0,012	0,07	2,1	4,4
Mn ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7439-96-5	4	4,1	5	5,6	6,2
Ni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-02-0	4	1,0	4,3	5,0	6,5
Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7439-92-1	6	0,02	0,61	1,8	7,8
Sb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-36-0	6	0,618	6,223	13,0	60,4
Sn ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-31-5	6	0,007	0,35	0,85	4,5(*)
Te ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	13494-80-9	5	0,001	0,89	3,0	4,5(*)
Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7440-66-6	2	4,5	11,4	14,9	18,3

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (***) Blanc de site

Quinze ETM ont été recherchés spécifiquement dans la campagne de mesure sur le biogaz de STEP de Lille-Marquette : le chrome et particulièrement le chrome hexavalent (Cr VI), le cuivre, le nickel, le manganèse, l'antimoine, et le zinc, le cadmium, le cobalt, le mercure, le plomb, l'étain, le thallium et le vanadium. Le chrome VI n'a pas été mis en évidence lors de cette campagne (teneur équivalente au blanc de site).

De façon générale, les techniques analytiques utilisées pour la mesure des éléments métalliques ne permettent pas d'en déterminer la spéciation. Il n'y a pas de mesures des organométalliques.

4.2.9 Autres composés

Un certain nombre de composés divers ou en mélange ont également été recensés à 1 ou 2 reprises. Quelques composés d'intérêt sont présentés ci-dessous.

L'ensemble des résultats est présenté en Annexe.

Tableau IX : Autres composés présents dans du biogaz brut de STEP

Autres composés	N°CAS	n	max
HCN (mg/m ³)	74-90-8	1	0,016
HF (mg/m ³)	7664-39-3	1	0,21
NH ₃ (mg/m ³)	7664-41-7	4	0,29
NO _x (mg/m ³)	sans objet	1	55,3

4.2.10 Discussion sur les données de composition de biogaz brut de STEP disponibles

Cette partie décrit, à partir des données disponibles, les composés susceptibles d'être retrouvés dans du biogaz issu de boues de STEP. Au total, 314 composés ont été identifiés. Néanmoins, en l'absence d'information précise sur les installations, en particulier la nature des effluents, et le faible nombre de données, l'exploitation de ces résultats est limitée et ne permet pas d'envisager la caractérisation d'un biogaz type issu de boue de STEP.

Contrairement à l'étude de 2008, la pertinence et la robustesse des études et les techniques de prélèvement n'ont pas pu être établies car l'ensemble des données fournies (à l'exception de la

campagne de mesure de Lille-Marquette réalisée par l'INERIS) provient des données transmises par les industriels et aucune ne mentionne ou ne détaille les techniques analytiques utilisées.

En plus de la qualité analytique, pour de nombreux composés renseignés par les industriels, un doute existe sur l'utilisation ou non d'étalon spécifique et donc sur la quantification réelle de ces composés. Ceci intègre un biais dans le choix des données car on ignore si la donnée est semi-quantifiée ou quantifiée. La prise en compte des données par défaut à partir de la limite de quantification est également un biais supplémentaire. Ces 2 incertitudes étaient déjà présentes et dans le rapport de 2008.

Enfin, il existe toujours une incertitude liée à l'absence d'information sur les familles chimiques qui n'ont pas été recherchées. On note par exemple l'absence de donnée sur les résidus de médicaments qui pourraient être considérés comme des composés plus spécifiques aux biogaz de boues de STEP.

4.3 Données de caractérisation du biométhane de boues de STEP – Lille Marquette

Les mêmes composés ont été recherchés dans le biométhane et dans le biogaz brut. La majeure partie des composés a été mesurée à des teneurs inférieures aux limites de quantification ou ont été semi-quantifiés en l'absence d'étalon spécifique. Quelques HAP, alcanes et métaux ont, quant à eux, été quantifiés.

4.3.1 Les composés majeurs

Dans le biométhane, la teneur en méthane, à partir de 2 mesures, atteint 90% v/v et 86,4 % v/v, ces valeurs sont plus faibles que les mesures réalisées sur site par l'exploitant (valeur indicative selon l'INERIS de 93%). Les composés majeurs sont présentés dans le Tableau X.

Tableau X : Composés majeurs présents dans le biométhane de STEP de Lille-Marquette (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c)

Composés majeurs (% v/v)	N°CAS	% (v/v)		n
CH ₄ (%) v/v	74-82-8	86,4	90	2
CO ₂ (%) v/v	124-38-9	1,8	2,56	2
O ₂ (%) v/v	7782-44-7	1,8	2,66	2
N ₂ (%) v/v	7727-37-9	2,78	5	2

4.3.2 Les composés soufrés

Le SO₂ a été mesuré dans le biométhane à une concentration beaucoup plus faible que dans les biogaz bruts. Le H₂S a été reporté dans le tableau à titre d'information mais la concentration mesurée est inférieure à la limite de quantification. Cette LQ *a priori* élevée, reste inférieure aux concentrations maximales mesurées dans les biogaz bruts.

Il apparaît que les thiols (ou mercaptans) qui avaient été mesurés dans les biogaz bruts ne soient pas quantifiés dans le biométhane de Lille-Marquette.

Tableau XI : Composés soufrés présents dans le biométhane de STEP (INERIS, 2011a ; INERIS, 2011c)

Composés soufrés (mg/m ³)	N°CAS	concentration	n
H ₂ S (mg/m ³)	7783-06-4	7,6 (*)	1
SO ₂ (mg/m ³)	7446-09-5	0,013	1

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2)

4.3.3 Les hydrocarbures

Dans le biométhane, les alcanes lourds ont été éliminés lors de l'étape d'épuration, il reste des alcanes légers tels que le pentane, l'hexane, l'octane, le nonane, à des concentrations faibles de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tableau XII : Abattement des HAM entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette

Hydrocarbures Aliphatiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Méthanisation boues de STEP bruts				Biométhane Lille-Marquette
	n	min	moy	max	
Butane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5	5,0	27,2	60	nd
Butane, diméthyl, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		nd	nd	nd	22 (**)
Butane, iso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3	5 (*)	8,3 (*)	10 (*)	nd
Décane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12	2,0	7169	21000	11
Dodecane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11	0,5	2273	9000	26 (*) (**)
Heptane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10	0,5	287	650	150 (**)
Heptane, triméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		39 (**)		3,5 (*) (**)
Heptane, méthyl, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3	39 (*)	56,3 (*)	68,5 (*)	62 (**)
Hexane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11	0,1	80	172	141
Hexane, 2-méthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	5,0	113	230	60 (**)
Hexane, 3-méthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8	5,0	105	280	65 (**)
Nonane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12	0,5	1996	6700	44
Octane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	13	0,5	912	2100	137
Octane, 3 methyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3	5(*)	21,3 (*)	39 (**)	19 (**)
Octane, triméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		1620 (**)		3,5 (*) (**)
Pentane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	0,5	238	540	603
Pentane, 2 methyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	5,0	206	860	221 (**)
Pentane, 3 méthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	5,0	62	180	21 (**)
Pentane, 2,4 diméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		86 (*)		8 (*) (**)
Pentane, 3éthyl, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		39 (*) (**)		3,5 (*) (**)
Undécane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10	220	5222	15400	8,5 (*) (**)
Σ méthylheptane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		169 (*) (**)		34,5 (*) (**)
Σ méthylnonane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		1058 (**)		7 (*) (**)
Σ méthyloctane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1		117 (*) (**)		13 (*) (**)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques ne sont pas quantifiés dans le biométhane de Lille-Marquette comme le montre le Tableau XIII.

Tableau XIII : Abattement des HAM entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette

Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m^3)	Méthanisation boues de STEP bruts				Biométhane Lille-Marquette
	n	min	moy	max	
Benzène (mg/m^3)	16	0,003	0,097	0,5	0,005 (*)
Benzène, 1,2,3 triméthyl (mg/m^3)	7	nd	0,205	1,1	0,0035 (*) (**)
Benzène, 1,2,4 triméthyl (mg/m^3)	7	nd	0,539	2,27	0,0025 (*) (**)

<i>Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m³)</i>	<i>Méthanisation boues de STEP bruts</i>				<i>Biométhane Lille-Marquette</i>
Benzène, 1-éthyl 3-méthyl ou 3 ethyltoluène (mg/m ³)	3	0,0025	0,2322	0,69	0,006 (*)
Benzène, Ethyl (mg/m ³)	15	nd	0,57	6,3	0,0015 (*)
m+p-xylènes (mg/m ³)	3	0,19	0,3	0,33	0,0015 (*)
Toluène (mg/m ³)	17	nd	25,5	351	0,0035 (*)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

On note également la présence de quelques composés cycliques dont la plupart semblent avoir été efficacement abattus par l'épuration (valeurs semi-quantifiées).

Tableau XIV : Abattement des hydrocarbures cycliques entre biogaz bruts de STEP et biométhane de Lille-Marquette

<i>Hydrocarbures cycliques (µg/m³)</i>	<i>Méthanisation boues de STEP bruts</i>				<i>Biométhane Lille-Marquette</i>
	n	min	moy	max	
Cyclohexane (µg/m ³)	6	5,0	39,1	125,5(*)	58 (**)
Cyclohexane (isomères) substitués en C4	1		1190 (**)		3,5 (*)(**)
Cyclohexane , éthyl (µg/m ³)	2	5,0 (*)	55,5 (*)	106 (**)	13 (**)
Cyclohexane, butyl (µg/m ³)	1		1080 (**)		3,5 (*)(**)
Cyclohexane, diméthyl (µg/m ³)	1		13 (*)(**)		3,5 (*)(**)
Cyclohexane, 1-éthyl 4methyl (µg/m ³)	2	5,0	91,0	177	nd
Cyclohexane, méthyl (µg/m ³)	7	5,0	54,5	130	nd
Cyclohexane, méthyl, propyl (µg/m ³)	1		1550 (**)		11 (**)
Cyclohexane, triméthyl (µg/m ³)	1		125 (**)		nd
Cyclopentane (µg/m ³)	5	5,0	35,6	110	11,5
Cyclopentane, diméthyl, (µg/m ³)	1		39 (**)		3,5 (*)(**)
Cyclopentane, éthyl (µg/m ³)	1		5 (*)		nd
Cyclopentane, méthyl (µg/m ³)	5	5,0	28,1	68,5(*)	14 (**)
Cyclopentane, 1,2,4 triméthyl (µg/m ³)	1		39 (**)		3,5 (*)(**)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

Parmi les 16 HAP recensés, 5 ont été quantifiés significativement dans le biométhane de Lille-Marquette.

Tableau XV : Abattement des HAP entre biogaz brut et biométhane de Lille-Marquette

<i>Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (µg/m³)</i>	<i>Méthanisation boues de STEP bruts</i>				<i>Biométhane Lille-Marquette</i>
	n	min	moy	max	
Acenaphtène (µg/m ³)	4	0,005	0,24	0,62	nd
Anthracène ((µg/m ³)	4	0,005	0,18	0,56	nd
Benzo-a-Anthracène (µg/m ³)	4	0,003	0,008	0,02	0,021
Benzo-a-Pyrène (µg/m ³)	4	0,0015(*)	0,003 (*)	0,005(*)	nd
Benzo-b-Fluoranthène (µg/m ³)	4	0,0015(*)	0,005(*)	0,006 (*)	nd
Benzo-g,h,i-pérylène (µg/m ³)	4	0,0045(*)	0,0058(*)	0,007 (*)	nd

Benzo-k-fluoranthène(µg/m ³)	4	0,0002(*)	0,0018(*)	0,005(*)	nd
Chrysène (µg/m ³)	4	0,0015(*)	0,010 (*)	0,021(*)	nd
Dibenzo-a,h-Anthracène (µg/m ³)	4	0,0015(*)	0,003 (*)5	0,005(*)	nd
Fluoranthène (µg/m ³)	4	0,005	0,052	0,14	0,042
Fluorène (µg/m ³)	4	0,005	0,202	0,740	nd
Indéno-1,2,3,c,d-pyrène (µg/m ³)	4	0,0015(*)	0,013 (*)	0,025(*)	nd
Naphtalène (µg/m ³)	4	0,003	9,8	32,505	0,047
Naphtalène, trans-décahydro (µg/m ³)	1		1010 (**)		nd
Phénanthrène (µg/m ³)	4	0,005	0,589	2,040	0,15
Pyrène (µg/m ³)	4	0,005	0,038	0,088	0,026

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

4.3.4 Les composés chlorés

Dans le biométhane, les composés chlorés ont été mesurés à des concentrations inférieures aux LQ.

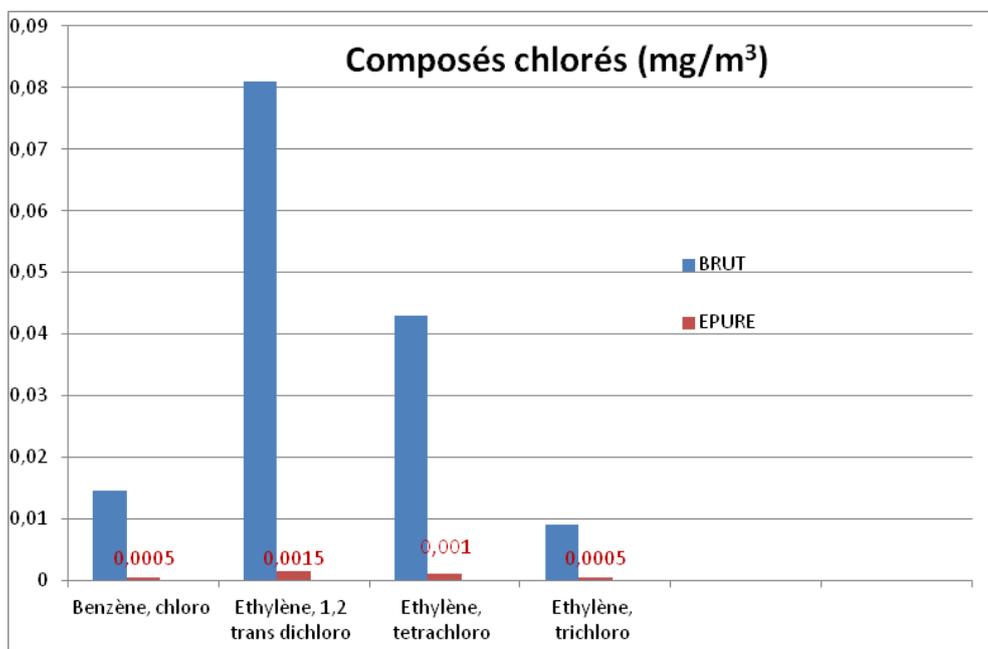


Figure 2 : Abatement des composés chlorés entre biogaz brut et biométhane

Le chlorure de vinyle et le chlorométhane n'ont pas été détectés dans le biométhane de Lille-Marquette.

Pour rappel les autres halogénés (composés du brome, ou du fluor) n'ont pas été recherchés.

4.3.5 Les éléments traces métalliques

Après un lavage à l'eau la majorité des ETM est abattue : plus de 50% d'abattement en général. Cet abattement est cependant moindre que celui observé sur le site du Centre de Valorisation Organique (CVO) de Lille où l'épuration est plus poussée notamment avec la présence d'un tamis moléculaire qui permet de retenir les ETM.

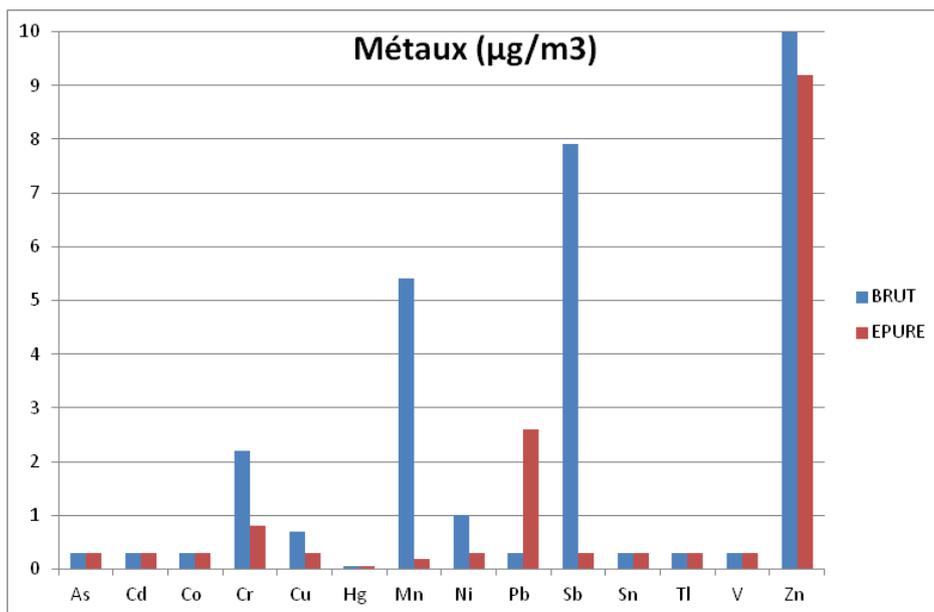


Figure 3 : Abatement des ETM entre biogaz brut et biométhane

On remarque une augmentation de la concentration en plomb (Pb) dans le biométhane par rapport au biogaz. Après épuration la concentration mesurée sur Lille Marquette est de 2,6 µg/m³ alors qu'il était égal au blanc de site dans le biogaz brut. La concentration dans le biométhane est du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans les biogaz bruts par les industriels (3 valeurs quantifiées). La présence de plomb dans le biométhane n'est pas expliquée ici. Elle est difficile à justifier sur la base d'une unique mesure dans le biogaz et le biométhane.

Le Cr VI n'a, *a priori*, pas été détecté dans le biométhane car sa concentration est équivalente au blanc de site, tout comme pour le biogaz brut de Lille-Marquette.

4.3.6 Les aldéhydes et cétones

Parmi les 10 aldéhydes et les 8 cétones recherchées dans le biométhane de Lille-Marquette, la grande majorité des concentrations mesurées sont inférieures aux limites de quantification. Seuls l'acétone, le méthyl isopropylcyclohexanone et le pentanone n'ont pas été détectés.

4.3.7 Les alcènes et les terpènes

Au total, 9 composés ont été recherchés dans le biométhane. Pour la plupart de ces substances on peut observer un abatement de la concentration entre biogaz bruts et biométhane de Lille-Marquette.

Tableau XVI : Abatement des alcènes et terpènes entre biogaz brut et biométhane de Lille-Marquette

Alcènes/Terpènes (mg/m ³)	Méthanisation boues de STEP bruts				Biométhane Lille-Marquette
	n	min	moy	max	
2 méthyl-1,3 butadiène (mg/m ³)	1		0,2		0,02
2-octène (mg/m ³)	1		0,039(**)		0,0035 (*)(**)
Cumène (Benzène, isopropyl) (mg/m ³)	6	nd	0,021	0,077	nd
Cymène, P (Toluène p-isopropyl) (mg/m ³)	8	nd	16,5	130	nd
Iso terpinolène (mg/m ³)	1		0,57(**)		0,0035 (*)(**)
Isomères du pentène (somme) (mg/m ³)	1		0,75(*)		0,7

<i>Alcènes/Terpènes (mg/m³)</i>	<i>Méthanisation boues de STEP bruts</i>				<i>Biométhane</i>
					<i>Lille-Marquette</i>
Limonène (mg/m ³)	8	nd	34,7	272	0,001 (*)(**)
Pinène, alpha (mg/m ³)	11	nd	2,2	5,2	0,0035 (*)(**)
Terpinolène (mg/m ³)	2	0,0025	0,29	0,58(**)	0,001 (*)(**)

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

4.3.8 Les siloxanes

Les siloxanes n'ont pas été détectés dans le biométhane de boues de STEP, alors que certains avaient été mesurés dans le biogaz brut de Lille-Marquette.

4.3.9 Autres composés

Les autres composés sont présentés en Annexe.

4.3.10 Discussion

L'épuration du biométhane sur le site du CVO est plus performante que celle appliquée sur le site de Lille-Marquette. Sur ce dernier, l'abattement des composés les plus lourds ainsi que d'un grand nombre de composés organique volatiles (COV) est efficace. Il reste néanmoins, des composés plus légers tels que certains alcanes, alcènes à de faibles concentrations.

Certains métaux ont été abattus mais restent présents dans le biométhane de STEP. Ceci n'est pas formellement une spécificité du biométhane de boues de STEP mais semble être lié à l'absence de traitement particulier pour ce type de composés. La présence du plomb en quantité supérieure après épuration n'est pas expliquée.

Il est important de rappeler que la caractérisation de biométhane de STEP, dans cette étude, est très limitée du fait de l'unique campagne de mesure réalisée sur le seul site français produisant du biométhane.

4.4 Données de caractérisation du gaz naturel

Concernant le gaz naturel, les prélèvements et analyse ont été réalisés directement sur le site de l'INERIS. Les mêmes composés ont été recherchés dans le gaz naturel que dans le biométhane et dans le biogaz brut lors de la campagne de mesure sur le site de Lille-Marquette.

Sur la base d'une analyse on constate que de nombreux composés que l'on retrouve dans le biogaz bruts de STEP ne sont pas détectés dans le gaz naturel. Il s'agit des composés chlorés, des composés soufrés et des siloxanes. D'autres composés tels que certains ETM, certains HAP, les aldéhydes et les cétones ont été mesurés à des concentrations inférieures aux limites de quantification.

En revanche, quelques HAP et ETM (Tableau XVII et Figure 4) ont été mesurés à des concentrations supérieures aux biogaz. Tous les composés n'ont pas pu être comparés, de ce fait ces figures à elles seules ne permettent de conclure sur la comparaison de ces 3 types de gaz. Pour rappel, le gaz naturel et le biométhane n'ont fait l'objet que d'une seule campagne de mesure.

Tableau XVII : Comparaison de 6 HAP entre biogaz, biométhane et gaz naturel

<i>Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (ng/m³)</i>	<i>BRUT</i>	<i>EPURE</i>	<i>GN</i>
Acenaphène	616	1,5 (*)	37
Anthracène	98	1,5 (*)	2,5 (*)
BaA	22	21	2,5 (*)

BaP	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
BbF	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
Bg,h,iP	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
BkF	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
Chrysène	1,5 (*)	1,5 (*)	43
Da,hA	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
Fluoranthène	134	42	10
Fluorène	740	12	639
I1,2,3P	1,5 (*)	1,5 (*)	2,5 (*)
Naphtalène	6239	47	3158
Phénanthrène	2040	148	106
Pyrène	88	26	2,5 (*)

Sur la base des éléments disponibles, on constate que les teneurs dans le gaz naturel en l'acénaphène, le chrysène, le fluorène et le naphtalène sont supérieures au biométhane.

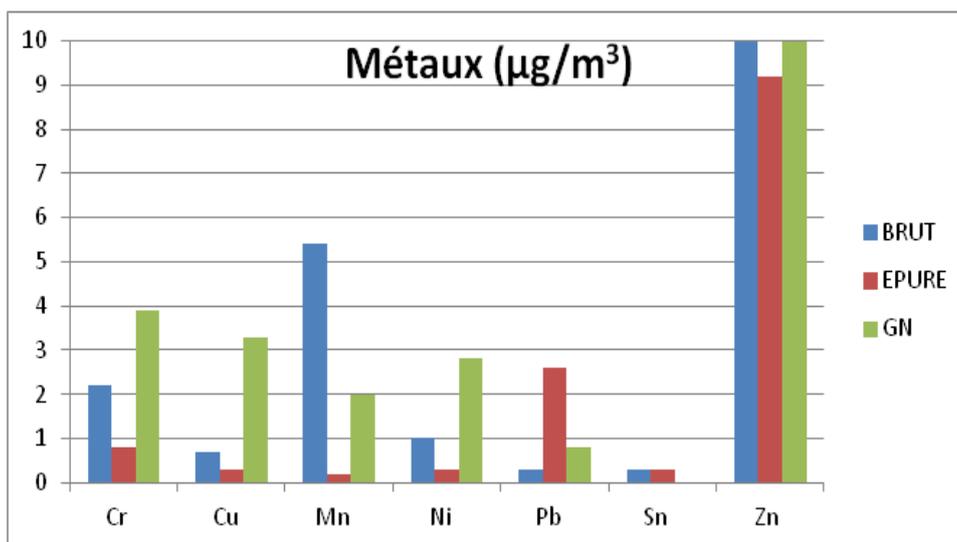


Figure 4 : Comparaison de 7 ETM entre biogaz, biométhane et gaz naturel

L'étain (Sn) n'a pas été mesuré dans le gaz naturel. Mais pour 5 des 6 autres ETM, la concentration dans le gaz naturel est plus élevée que dans le biométhane. Le chrome VI est à nouveau inférieur au blanc de site.

Le gaz naturel contient également quelques terpènes ainsi que de nombreux alcanes linéaires et cycliques. La présence de ces composés est liée au processus de formation des hydrocarbures fossiles. Ils ont, pour la plupart, été mesurés spécifiquement dans le gaz naturel.

Certains composés présents à des concentrations non négligeables ont été mis en évidence. Il s'agit notamment du zinc et des BTEX (plus particulièrement du toluène et du benzène) pour lesquels l'unique mesure révèle des concentrations supérieures au biométhane de Lille-marquette, parfois même supérieur aux biogaz bruts.

Tableau XVIII : Comparaison de quelques HAM entre biogaz, biométhane et gaz naturel

<i>Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (mg/m³)</i>	<i>BRUT</i>	<i>EPURE</i>	<i>GN</i>
Benzène	0,0545 (*)	0,005 (*)	146
Benzène, 1,2,3 triméthyl	1,1 (**)	0,0035 (*) (**)	0
Benzène, 1,2,4 triméthyl	2,27 (**)	0,0025 (*) (**)	0
Benzène, Ethyl	coélution	0,0015 (*)	6,4
m+p-xylènes	0,329	0,0015 (*)	0
m-Xylène	nr	nr	42,6
o-Xylène	nr	nr	22,7
p-xylènes	nr	nr	9,0
Toluène	4,68	0,0035 (*)	122,7

(*) Valeur maximum attribuée à partir d'une limite de quantification (LQ/2) ; (**) Valeur en équivalent toluène ; nd : non détecté

Le THT a également été mesuré, ce composé ajouté pour l'odorisation du gaz naturel, peut gêner l'analyse des autres composés soufrés.

Comme précédemment, il est important de rappeler que la caractérisation du gaz naturel, dans cette étude, est très limitée du fait de l'unique campagne de mesure ayant été réalisée.

5 Comparaison des données de composition et sélection des composés d'intérêt pour une identification de risque

La compilation des données de composition chimique du biogaz brut de boues de STEP a permis de recenser 314 composés susceptibles d'être présents.

5.1 Substances communes entre biogaz de STEP et autres biogaz bruts

Parmi les 314 composés présents dans le biogaz de STEP, 229 sont également retrouvés dans les autres types de biogaz (Afsset, 2008).

Parmi ces 229 substances recensées dans le biogaz brut de STEP, 150 ne disposent que d'une valeur, il s'agit essentiellement des familles suivantes : alcools, éthers et furanes, aldéhydes, composés halogénés (Cl, F), cétones, HAP, esters et ETM. On notera qu'il n'est pas possible de savoir si ce manque de données vient du fait que les composés n'ont pas été retrouvés lors de l'analyse (ce qui est possible compte tenu des matières méthanisées), ou s'ils n'ont pas été recherchés. Enfin, 67 composés disposent de 5 valeurs ou plus.

La comparaison des valeurs maximales (ou valeurs uniques) dans biogaz bruts de STEP aux valeurs maximales relevées dans les autres biogaz bruts (expertise n°1) a révélé 56 substances présentant des concentrations maximale supérieures ou égales dans du biogaz de STEP¹⁵.

Parmi ces substances, 14 ont été mises en évidence plus précisément car elles présentent un ratio de concentration supérieur ou égal à 10 (correspondant à des valeurs de plus d'un ordre de grandeur). Ces substances ont été retenues pour l'exercice d'identification des risques décrit dans le chapitre 6. Elles sont présentées dans le Tableau XIX.

Tableau XIX : Composés d'intérêt pour l'identification des risques et ratio de concentrations entre les biogaz de STEP et autres biogaz

<i>Substance</i>	<i>Ratio</i>	<i>VTR chronique ou aiguë</i>
CO	x 40	Oui
NOx	x 10	non
Hexaldéhyde	x 40	non
di-Limonène	x 20	non
Isobutyl mercaptan (2-méthylpropanthiol)	x 160	non
1,1,1,2 tétrachloroéthane	x 500	Oui

¹⁵ La comparaison a été réalisée sur la base des valeurs maximales observées, contrairement aux valeurs maximales présentées dans les tableaux de composition, et afin d'être homogène avec la première expertise, les comparaisons ont été réalisées sur la base de valeur de LQ, le cas échéant.

La comparaison a été réalisée sur les composés dits « majeurs », le méthane et l'eau ont été identifiés lors de cette étape de comparaison (car leur concentration volumique est plus élevée dans les échantillons de biogaz bruts de STEP disponibles que dans les autres biogaz), en revanche, ils ne sont pas identifiés dans les 56 composés d'intérêts pour l'identification de risque.

<i>Substance</i>	<i>Ratio</i>	<i>VTR chronique ou aiguë</i>
1,1,2 trichloroéthane	x 170	Oui
1,1,2,2 tétrachloroéthane	x 100	Oui
Chloroforme	x 180	Oui
m-xylène	x 70	Oui (mélange)
TI	x 23	non
Cyclohexane, 1ethyl 4methyl	x 20	non
Bi	x 10	non
Hexadécane	x 115	non

5.2 Substances recensées uniquement dans biogaz bruts de STEP

En revanche, les 85 composés restants n'ont été recensés que dans du biogaz de STEP.

Parmi ces 85 substances identifiées « uniquement » dans des biogaz bruts de STEP, on retrouve des aldéhydes, des alcènes et terpènes, des composés soufrés, des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures cycliques et des siloxanes.

Au total, 33 substances disposent d'au moins une donnée de concentrations dans le biogaz brut. En revanche, les substances restantes ne disposent que d'une valeur maximale non quantifiée (et estimée à LQ/2) ou d'une teneur exprimée en équivalent toluène (Annexe).

Parmi ces 85 composés ceux présentant une VTR ont été retenus pour une identification de risque. Ils sont présentés dans le Tableau XX.

Tableau XX : Substances d'intérêt pour l'identification des risques

<i>Substances/groupes de substances</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>Max</i>	<i>VTR chronique/aiguë</i>
Substances mesurées uniquement dans le biogaz de STEP				
HF (mg/m ³)	7664-39-3	1	0,2	Oui
1-propène (mg/m ³)	115-07-1	1	2,3	Oui
1,2 dichloroéthylène, (mg/m ³)	540-59-0	1	0,10	Oui
m+p-xylènes (mg/m ³)	-	3	0,33	Oui
Substances mesurées uniquement dans le biogaz de STEP – concentrations maximale LQ/2				
Acroléine (mg/m ³)	107-02-8	1	0,0725	Oui
Propionaldéhyde (mg/m ³)	123-38-6	1	0,0146	Oui
1,3 butadiene (mg/m ³)	106-99-0	1	0,005	Oui
Furane, tétraHydro (mg/m ³)	109-99-9	1	0,0025	Oui
Ethylène, 1,2 trans dichloro (mg/m ³)	156-60-5	4	0,1	Oui
Bromure d'éthylène (mg/m ³)	593-60-2	1	0,005	Oui
Dibromure d'éthylène (mg/m ³)	106-93-4	1	0,005	Oui
Chrome VI (µg/m ³)	18540-29-9	1	0,4 (blanc de site = nd)	Oui

6 Exercice d'identification de risque

6.1 Préambule

L'analyse des données disponibles a mis en évidence de nombreuses lacunes concernant la caractérisation des biogaz et biométhanés de boues de STEP. A ces déficits quantitatifs, s'ajoutent d'importants déficits qualitatifs. La qualité des études n'a pu être évaluée pour la grande majorité des données recueillies, ni même la robustesse des techniques analytiques mises en œuvre. Les valeurs des limites de quantification ne sont pas systématiquement disponibles, elles sont souvent élevées, de plus, certaines données sont estimées en équivalent-toluène (semi-quantification) ce qui ne les rend pas toujours exploitables. Ces éléments ne font que renforcer l'incertitude sur la qualité des données disponibles.

La démarche proposée ci-après, est un exercice empirique qui ne porte que sur l'identification de risque lié à l'exposition au biométhane émis lors de la phase d'allumage d'une gazinière. Elle ne prend pas en compte l'intégralité des sources d'exposition pour un utilisateur. L'exposition aux résidus de combustion émis lors de la cuisson et qui constituent une source d'émission non négligeable pour l'utilisateur n'a pu être évaluée compte tenu de l'absence de données de composition de résidus de combustion.

De même, en l'absence de nouvelle donnée, les résultats de la première expertise en matière de risques microbiologiques n'ont pu être approfondis.

L'objectif de cet exercice est de fournir le plus d'éléments possibles sur la question posée à partir des données disponibles.

L'Anses rappelle qu'en raison du déficit quantitatif et qualitatif des données disponibles, cet exercice ne doit pas être considéré comme une évaluation des risques sanitaires.

6.2 Démarche

Un exercice d'identification de risque a donc été réalisé selon la démarche illustrée sur la Figure 5.

Les travaux réalisés dans les chapitres précédents ont mis en évidence des lacunes dans les données de composition des biométhanés de STEP. Comme en 2008 (lors de la première expertise), les données disponibles portent essentiellement sur les biogaz bruts : 314 composés ont été recensés, comme étant potentiellement présents dans les biogaz bruts de STEP (chapitre 4).

Une comparaison des données de biogaz bruts de STEP avec les données de concentration recensées dans la première expertise a été conduite afin d'identifier les composés d'intérêt (chapitre 5). En effet, en comparant les concentrations maximales des différents biogaz :

- 56 substances ont été sélectionnées car elles montrent des concentrations maximales supérieures ou égales aux autres biogaz ;
- 85 ont été conservées car elles n'ont été mesurées que dans le biogaz bruts de STEP.

Ces 141 substances vont faire l'objet, dans ce chapitre d'une approche qualitative ou quantitative de l'identification de risque selon l'existence ou non d'une VTR.

Lorsque des VTR sont disponibles dans la littérature, l'identification des risques est basée sur une approche quantitative (chapitre 6.3) qui suit les étapes d'identification des données toxicologiques et d'évaluation de l'exposition présentées dans la première expertise (chapitre 2). Dans le cas

inverse, une confrontation des niveaux d'exposition, lorsqu'ils étaient disponibles, et l'analyse qualitative des dangers a permis de discuter des risques (chapitre 6.4).

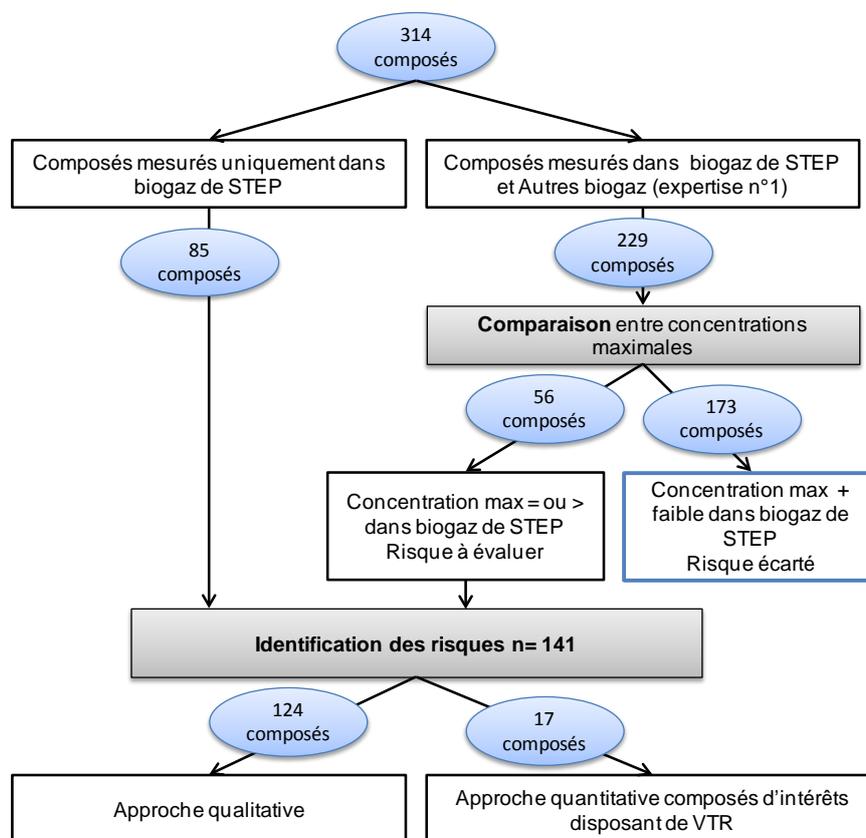


Figure 5 : Démarche

6.3 Identification du risque : Approche quantitative

6.3.1 Identification des données toxicologiques

6.3.1.1 Choix des valeurs

Pour les composés concernés, une recherche des valeurs toxicologiques de référence (VTR) existantes a été menée dans l'objectif de réaliser une identification des risques sur la base de données quantitatives et à partir des hypothèses formulées dans la première expertise « Biogaz » (Afsset, 2008).

La recherche a été effectuée dans les bases de données issues d'organismes internationalement reconnus (Anses, RIVM, US EPA, OEHHA, Santé Canada, OMS et ATSDR¹⁶). Ainsi, quand un composé dispose d'au moins une VTR, ces données ont été considérées comme pertinentes et retenues pour l'identification quantitative des risques.

Des VTR chroniques et aiguës ont été recherchées afin de prendre en compte l'utilisation quotidienne d'une table de cuisson et l'existence d'un pic d'exposition.

¹⁶ RIVM : Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu (Institut national hollandais pour la santé publique et l'environnement) ; US EPA : United States Environmental Protection Agency (agence américaine de protection de l'environnement) ; OEHHA : Office of environmental health hazard assessment ; OMS : Organisation mondiale de la santé ; ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

La démarche de sélection des VTR adoptée dans la première expertise a été utilisée

- Les VTR issues d'organismes reconnus internationalement sont retenues en première approche sans discussion préalable (les VTR et les VGAI de l'Agence sont retenues préférentiellement) ;
- Seules les VTR données pour des expositions par voie inhalée sont retenues ; aucune transposition de voie à voie, entre les différentes voies d'exposition, n'a été réalisée. 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. Si une valeur avec seuil et une valeur sans seuil existent pour une même substance, le calcul a été réalisé pour les 2 valeurs fournies ;
- Lorsqu'une substance ne dispose pas d'une VTR spécifique mais d'une VTR établie pour un mélange d'isomères cette VTR a été retenue et les résultats ont été appréciés qualitativement.

L'utilisation d'autres valeurs, telles que les VLEP avait été envisagée. Lors du premier rapport, les experts avaient considérés que les VLEP, étant construite sur des critères de gestion en plus des considérations sanitaires, ne pouvaient pas être utilisées pour cet exercice ; elles sont néanmoins conservées pour la partie qualitative.

Quand le composé n'a pas de VTR, il a été envisagé de réaliser une identification des risques basée sur une approche qualitative à partir des données toxicologiques disponibles (chapitre 6.4).

6.3.1.2 Tableau des VTR

Tableau XXI : Valeurs toxicologiques de référence aiguës et chroniques, par inhalation, retenues pour l'analyse du risque

Nom de la substance	N° CAS	VTR aiguë	VTR chronique
Substances mesurées dont la concentration est au moins 10 fois plus élevée dans le biogaz de STEP			
Monoxyde de carbone (CO)	630-08-0	100.10 ³ µg/m ³ (15 min) 30.10 ³ µg/m ³ (1 h) VGAI Afsset (2007)	10.10 ³ µg/m ³ (8 h) VGAI Afsset (2007)
1,1,1,2-tétrachloroéthane	630-20-6		7,4.10 ⁻⁶ (µg/m ³) ⁻¹ US EPA (1991)
1,1,2-trichloroéthane	79-00-5		1,6.10 ⁻⁵ (µg/m ³) ⁻¹ US EPA (1994)
1,1,2,2-tétrachloroéthane	79-34-5		5,8. 10 ⁻⁵ (µg/m ³) ⁻¹ OEHHA (2009)
Chloroforme	67-66-3		63 µg/m ³ Afsset (2009)
Xylènes (o,m,p)	1330-20-7 (95-47-6; 108-38-3; 106-42-3)	8,8.10 ³ µg/m ³ ATSDR (2007)	100 µg/m ³ US EPA (2003)

Nom de la substance	N° CAS	VTR aiguë	VTR chronique
Substances mesurées uniquement dans le biogaz de STEP			
Fluorure d'hydrogène	7664-39-3	16,4 µg/m ³ ATSDR (2003)	14 µg/m ³ OEHHA (2003)
Propylène	115-07-1		3.10 ³ µg/m ³ OEHHA (2000)
1,2-Dichloroéthylène	540-59-0		60 µg/m ³ (isomère trans) RIVM (2001)
Chrome VI	18540-29-9		5.10 ⁻³ µg/m ³ (aerosols) ATSDR (2012) 0,1 µg/m ³ (particules) US EPA (1998) 1,5.10 ⁻¹ (µg/m ³) ⁻¹ OEHHA (2009)
Substances mesurées uniquement dans le biogaz de STEP – concentrations max attribuée par défaut à partir d'une LQ			
Acroléine	107-02-8	6,9 µg/m ³ ATSDR (2007)	0,8 µg/m ³ VGAI Anses (2013)
1,3-butadiène	106-99-0	20 µg/m ³ OEHHA (2000)	2 µg/m ³ US EPA (2002) 1,7. 10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹ OEHHA (2009)
Propionaldéhyde	123-38-6		8 µg/m ³ US EPA (2008)
Tétrahydrofurane	109-99-9		2.10 ³ µg/m ³ US EPA (2012) 35 µg/m ³ RIVM (2001)
1,2-trans-Dichloroéthylène	156-60-5	800 µg/m ³ ATSDR (1996)	60 µg/m ³ RIVM (2001)
Bromure d'éthylène	593-60-2		3 µg/m ³ US EPA (1994)
Dibromure d'éthylène	106-93-4		0,8 µg/m ³ OEHHA (2001) 3.10 ⁻⁴ - 6.10 ⁻⁴ (µg/m ³) ⁻¹ US EPA (2004)

6.3.2 Estimation des niveaux d'exposition pour la population générale

L'émission de polluants dans la cuisine a été modélisée à partir des mêmes hypothèses de travail que lors de la première expertise (Afsset, 2008).

Plusieurs hypothèses issues de la première expertise ont été conservées :

- utilisation d'une hypothèse « conservatrice » majorante considérant que 100 % du gaz arrivant chez le consommateur est composé de biogaz. Cette situation est susceptible de se produire car la répartition du biogaz dans les réseaux de distribution pourrait être très hétérogène.
- estimation de l'exposition des consommateurs lors de l'utilisation de tables de cuisson à gaz et exclusion des chaudières à gaz ;
- nécessité de différencier une phase d'exposition à du biogaz non brûlé (pouvant s'échapper lors de la phase d'allumage du brûleur), et une exposition à des résidus de combustion de biogaz brûlé ;

Un scénario d'exposition chronique à du biogaz non brûlé pouvant s'échapper lors d'une phase d'allumage de la table de cuisson a été construit en considérant des hypothèses raisonnables sur les habitudes de la population, les caractéristique d'une cuisine et en considérant une émission uniforme dans la pièce.

Un scénario d'exposition aiguë a été construit en considérant cette même phase d'allumage mais dans volume d'1 m³ autour de l'utilisateur. Ces scénarios sont détaillés dans le Tableau XXII.

Tableau XXII : Récapitulatif des scénarios d'émissions retenus (Afsset, 2008)

Expositions aiguë ou chronique : Scénario d'émission	Exposition aiguë : Scénario d'émission majorant
<p>Biogaz avant allumage :</p> <p>Pièce de 17 m³</p> <p>Taux de renouvellement d'air variable : 0,5 v/h</p> <p>Puissance maximum (300 L/h)</p> <p>Utilisation 2 fois par jour à 7 heures d'intervalle</p> <p>Soient 2 pics d'émission</p> <p>5 secondes d'allumage à chaque utilisation</p>	<p>Biogaz avant allumage :</p> <p>1 m³ autour de l'utilisateur</p> <p>Dilution « instantanée » sans effet d'aération</p>

A partir de ces scénarios et de l'utilisation d'un modèle mathématique simple (modèle d'émission constante d'un polluant dans une pièce avec l'air uniformément mélangé) l'exposition pour la population générale a pu être déterminée.

Les calculs intègrent également les données sur le volume de la pièce et le taux de renouvellement d'air, ils ont été réalisés sur la base des hypothèses suivantes :

- une émission de polluant constante dans le temps ;
- un mélange parfait dans le volume considéré ;
- un modèle non réactif (pas de dégradation du polluant, pas de dépôts sur les surfaces) ;
- un taux de renouvellement d'air constant et efficace 0.5 v/h (pas de rétrodiffusion de la pièce voisine) ;
- l'absence d'autres sources variables pouvant interférer lors de l'évènement ;
- un air entrant propre

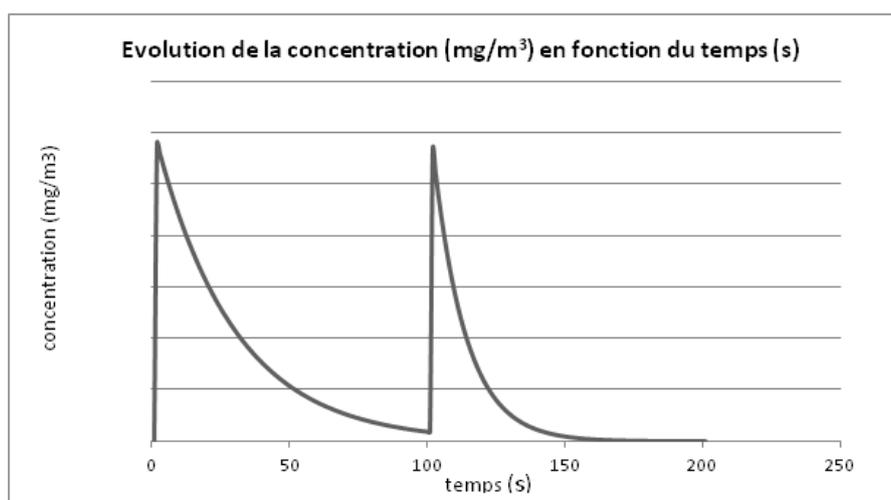


Figure 6 : Evolution de la concentration en fonction du temps, scénario d'émission lors de la phase d'allumage

Concernant l'exposition aiguë de l'utilisateur, 2 hypothèses sont envisagées :

- Une première exposition est déterminée par la concentration maximale au deuxième pic d'émission.
- Une exposition dite « majorante » est déterminée par la dilution instantanée du polluant dans 1 m³ pour une exposition au biogaz brut.

Concernant l'exposition chronique de l'utilisateur, 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) : Un calcul de la concentration moyenne inhalée sur cette période de 24h est déterminée. 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 en moyennant l'exposition sur 4 heures autour des 2 pics d'émission (2x2heures /jour). Cette concentration est comparée à la VTR¹⁷.

Comme le précise la première expertise, il convient de remarquer que l'exposition à ces substances via d'autres environnements (extérieurs par exemple) ou d'autres situations n'est pas prise en compte.

6.3.3 Résultats de l'identification de risques pour l'approche quantitative

Lorsque les composés disposent d'une VTR, il est possible de calculer un quotient de danger et/ou un excès de risque individuel afin d'évaluer le risque sanitaire encouru par une exposition à ces composés.

- 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 et la valeur toxicologique de référence (VTR) appropriée : $QD = CI / VTR$

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.

Concernant la toxicité aiguë : Pour les 17 composés, le risque lié à une exposition aiguë peut être considéré comme négligeable. Les QD calculés sont significativement inférieurs à la valeur limite de 1.

Concernant la toxicité chronique : Pour les 17 composés, le risque lié à une exposition aiguë peut être considéré comme négligeable

- Pour les effets sans seuil (cancérogènes génotoxiques pour la plupart), un excès de risque individuel (ERI) est calculé en multipliant la concentration inhalée par l'excès de risque unitaire par inhalation (ERU)¹⁸ : $ERI = CI^{19} \times ERU$

¹⁷ La VTR est généralement dérivée à partir de données animales conduites sur des durées d'exposition quotidienne plus longue. Cette méthode permet de couvrir les substances pour lesquelles l'effet critique est dépendant d'un pic de concentration ou d'une exposition à plus faible dose sur une période plus longue (effet cumulatif), pour ce dernier, l'approche retenue est plus protectrice.

L'ERI représente la probabilité qu'a un individu de développer l'effet associé à la substance sa vie durant. Cette valeur est à comparer à un ERI dit « acceptable ». Dans le cadre de ces travaux, et tel que cela avait été retenu à l'occasion de la première expertise, le risque acceptable a été fixé à 10^{-6} , ce qui est le plus protecteur.

Concernant les ERI : aucun composé ne semble présenter de risque au-delà de la valeur de 10^{-6} ici retenue comme seuil d'acceptabilité.

¹⁸ 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.

¹⁹ $CI = C_p \times F$; avec C_p : concentration moyennée sur la durée d'exposition dans la cuisine et F fraction de temps d'exposition dans la cuisine sur 70 ans. Dans cette expertise, l'hypothèse majorante d'une exposition vie entière conduit à considérer que $F=1$.

Tableau XXIII : Résultats de l'analyse quantitative

Temps (h)	C exp aigue (pic) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp aigue (1m^3) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp (4h) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp (24h) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VTR aigue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VTR chronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-1	QD aigue (pic)	QD aigue (1m^3)	QD chronique	ERI	Remarques
Monoxyde de carbone (CO)	14	240	9,0	2,3	100 000	10 000	non	1,4E-04	2,4E-03	9,0E-04		VTR aiguë (15 min)
Monoxyde de carbone (CO)	14	240			30 000			4,8E-04	8,0E-03			2 ^{ème} calcul avec VTR aiguë (1h)
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	6,3E-02	1,0	3,9E-02	1,0E-02	non	non	7,4E-06				7,6E-08	
1,1,2-Trichloroéthane	6,3E-02	1,0	3,9E-02	1,0E-02	non	non	1,6E-05				1,6E-07	
1,1,2-Trichloroéthane	4,8E-03	7,9E-02	3,0E-03	7,8E-04	non	non	1,6E-05				1,2E-08	2 ^{ème} calcul avec concentration mesurée
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	1,3E-02	2,1E-01	7,9E-03	2,1E-03	non	non	5,8E-05				1,2E-07	
Chloroforme	6,3E-02	1,0	3,9E-02	1,0E-02	non	63	non			6,3E-04		
m -Xylène	1,7E-02	2,8E-01	1,1E-02	2,7E-03	22000	100	non	7,7E-07	1,3E-05	1,1E-04		
HF	5,3E-03	8,7E-02	3,3E-03	8,6E-04	16	14	non	3,2E-04	3,6E-04	2,4E-04		
1- Propène	5,8E-02	9,6E-01	3,6E-02	9,4E-03	non	3000	non			1,2E-05		
1,2 Dichloroéthylène	2,6E-03	4,2E-02	1,6E-03	4,2E-04	non	6,0E+01	non			2,7E-05		
m+p Xylènes	8,3E-03	1,4E-01	5,2E-03	1,3E-03	8 800	100	non	9,4E-07		5,2E-05		
Chrome VI	1,0E-05	1,7E-04	6,3E-06	1,6E-06	non	1,0E-01	1,5E-01			6,3E-05	2,5E-07	VTR aiguë particules
Chrome VI			6,3E-06		non	8,0E-03				7,9E-04		2 ^{ème} calcul avec VTR aiguë aérosol
Acroleine (LQ)	1,8E-03	3,0E-02	1,1E-03	3,0E-04	6,9	8,0E-01	non	2,7E-04		1,4E-03		

Temps (h)	C exp aigue (pic) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp aigue (1m^3) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp (4h) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C exp (24h) - $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VTR aigue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VTR chronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ERU ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-1	QD aigue (pic)	QD aigue (1m^3)	QD chronique	ERI	Remarques
1,3 Butadiene	1,3E-04	2,1E-03	7,9E-05	2,1E-05	2,0E+01	2,0E+00	1,7E-04	6,3E-06		3,9E-05	3,5E-09	
Propionaldéhyde	3,7E-04	6,1E-03	2,3E-04	6,0E-05	non	8,0	non			2,9E-05		
Tétrahydrofurane	6,3E-05	1,0E-03	3,9E-05	1,0E-05	non	35	non			1,1E-06		
1,2 trans Dichloroéthylène	2,5E-03	4,2E-02	1,6E-03	4,1E-04	800	60	non	3,2E-06		2,6E-05		
1,2 trans Dichloroéthylène	2,0E-02	3,4E-01	1,3E-02	3,3E-03	800	60	non	2,6E-05		2,1E-04		2 ^{ème} calcul avec concentration mesurée
Bromure d'éthylene	1,3E-04	2,1E-03	7,9E-05	2,1E-05	non	3,0	non			2,6E-05		
Dibromure d'éthylene	1,3E-04	2,1E-03	7,9E-05	2,1E-05	non	8,0E-01	6,0E-04			9,9E-05	1,2E-08	

6.4 Identification des risques : approche qualitative

Pour une majorité de composés, l'approche quantitative n'a pas pu être menée car aucune VTR n'est disponible ou le composé a été mesuré en équivalent toluène. Pour ces composés, une analyse qualitative du risque par famille est proposée.

L'approche qualitative de l'identification des risques est basée sur une confrontation des données toxicologiques disponibles dans la littérature ainsi que sur les concentrations en composés dans les biogaz bruts ou biométhane de Lille-Marquette quand les données sont disponibles. Au regard des limites identifiées précédemment concernant la qualité des données de composition et leur faible représentativité, il convient d'être vigilant sur l'interprétation des conclusions de ce chapitre.

Terpènes

Les terpènes identifiés dans le biogaz, notamment le d-limonène, n'ont pas de VTR. Leur teneur est faible et pour trois terpènes, elle est inférieure à la LQ. Peu de données toxicologiques sont disponibles. Des cas d'intoxications aiguës ont été décrits, mais ils étaient associés à une utilisation importante d'huiles essentielles, c'est à dire d'un produit très concentré en terpène. Les teneurs en terpènes sont très faibles dans les biogaz et les quelques études de génotoxicité *in vitro* ne montrent d'effet génotoxique. Le d-limonène est une substance modérément irritante et sensibilisante, au niveau cutané, oculaire et respiratoire. Seules des données expérimentales par voie orale sont disponibles (voie d'exposition majoritaire), mettant en évidence une toxicité hépatique et rénale à court terme, et des cancers rénaux à long terme chez le rat mâle, non transposables à l'homme. C'est d'ailleurs pour cette raison que le d-limonène est considéré comme non classable par le Circ (catégorie 3). Le d-limonène n'a pas de génotoxicité ni de reprotoxicité démontrée. Chez l'homme, l'inhalation d'aérosols ou de vapeurs de d-limonène à une concentration supérieure à 450 mg/m³ peut causer des irritations des voies aérodigestives supérieures et à des concentrations supérieures, des céphalées, des nausées. Des irritations oculaires sont rapportées pour des concentrations comprises entre 1 700 et 3 400 mg/m³. Il n'existe pas de données permettant de caractériser les effets à long terme du d-limonène par inhalation, et aucune étude expérimentale chronique n'existe à l'heure actuelle. Il est donc possible de considérer que les terpènes de ces biogaz ne présentent pas de risque sanitaire.

Alcanes autres que méthane

Plusieurs alcanes sont identifiés : trois (le cyclopentane, le tridécane, le tétradécane) sont quantifiés, l'éthylcyclopentane est simplement identifié (teneur inférieure à la LQ) et les autres sont quantifiés en équivalent toluène. Aucune VTR n'est disponible pour ces alcanes, mais leur toxicité aiguë est faible et non spécifique. De plus, ils ne sont pas classés cancérigènes par l'IARC. De plus, les teneurs sont faibles. Dans ces conditions, on peut considérer que les alcanes identifiés ne présentent pas de risque sanitaire dans ces conditions.

Alcènes

Sept composés appartenant à la famille des alcènes sont identifiés spécifiquement dans les biogaz analysés issus de STEP. Ils sont présents en quantité faible, pour deux d'autres eux (2-octène et les isomères du pentène) elle sont inférieures aux LQ. Il y a très peu de données toxicologiques sur ces composés et aucune VTR n'est disponible. Leur toxicité aiguë est faible et non spécifique : ils agissent surtout comme asphyxiant passif à forte dose. Deux composés sont classés par l'IARC : le 1-propène qui est classé 3 (l'agent est inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme) et le 2-méthyl-1,3-butadiène ou isoprène qui est classé 2B (l'agent est peut-être cancérigène pour l'homme). L'isoprène est un composé naturel libéré par certaines plantes. Il est également produit normalement par l'homme et est probablement impliqué dans la biosynthèse du cholestérol. La production estimée d'isoprène chez la souris serait de 0,3 µmol/h/kg. Certains essais de génotoxicité sont positifs avec l'isoprène. En fait, il semblerait qu'un métabolite

diépoxyde formé par des cytochromes P450 serait responsable de ces résultats. D'après une étude *in vivo* réalisée sur des souris, avec exposition par voie respiratoire, un NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) de 220 ppm peut être proposé. Les teneurs des alcènes identifiés dans ces analyses sont très faibles et d'après leur toxicité, le risque dû à ces composés peut être considéré comme acceptable.

Aldéhydes

Parmi les aldéhydes identifiés, quatre n'ont pas de VTR : butanal, pentanal, heptanal et octanal. Certains sont libérés par exemple pendant la cuisson d'aliment dans de l'huile (friture ou non). Des aldéhydes sont également présents chez certaines plantes et sont libérés par ces plantes. Ces quatre aldéhydes ont une toxicité aiguë faible, par exemple la DL₅₀ par voie orale chez le rat de l'heptanal est 2050 mg/kg. Ces quatre aldéhydes ne sont pas classés par le CIRC. Quelques tests *in vitro* de génotoxicité ont été réalisés (par exemple avec le pentanal) et ont donné des résultats négatifs. Le pentanal dispose d'une CLI de 1700 µg/m³, pour une concentration maximale mesurée de 0,073 mg/m³. Le butanal, l'heptanal et l'octanal disposent également d'une CLI de 650 µg/m³ pour des concentrations estimées entre 140 et 700 µg/m³. Au bilan, ces quatre aldéhydes ne semblent pas présenter de risque dans le biogaz.

Octanone

L'octanone est une cétone volatile retrouvée entre autre dans certaines viandes fraîches ou cuites, dans des fruits et certains fromages. Sa toxicité est faible. Il n'y a pas de VTR pour cette substance, mais étant donné sa faible toxicité et ses faibles teneurs, on peut considérer qu'elle ne présente pas de risque sanitaire dans le biogaz.

Acides carboxyliques et esters

L'acide butyrique est un acide carboxylique naturel. Il se forme par exemple dans la lumière du colon. Il est très peu toxique. Sa présence dans le biogaz ne présente pas de risque. Très peu de données toxicologiques sont disponibles pour le propyl butyrate, présent en très faible teneur dans le biogaz (teneur inférieure à la LQ). Une CLI est proposée à 300 µg/m³. D'après la structure de la molécule et même après hydrolyse, on peut prévoir une toxicité faible de cette molécule. Elle ne semble donc pas présenter de risque dans le biogaz. On trouve également des esters acétiques sans précision. Il est difficile, sans cette précision, de se prononcer ou d'émettre des hypothèses sur la toxicité de ce/ces composés.

Sulfures et mercaptans

Quatre sulfures sont identifiés dans les biogaz de STEP analysés. Il n'y a pas de VTR pour ces quatre sulfures, mais certains sont naturels, retrouvés par exemple dans l'ail. La toxicité aiguë de ces composés est faible. Leurs teneurs sont faibles, inférieures aux LQ pour certains. Ils ne sont pas classés par le CIRC. A ces teneurs, ils représentent un risque faible. Deux composés mercaptans ont également été identifiés : le 2-butanethiol et le pentathiol. Il n'y a pas de VTR pour ces composés mais leur toxicité aiguë est faible (par exemple la DL₅₀ voie orale chez le rat du 2-butanethiol est 5 g/kg). Les signes classiquement observés sont les suivants : nausée, maux de tête, irritation oculaire. Au final, dans ces conditions, ces composés ne devraient pas présenter de risque.

Halogénés

Parmi les quatre composés halogénés identifiés dans les biogaz analysés, deux n'ont pas de VTR pour des expositions par voie respiratoire. Ces deux composés sont présents en très faible quantité, leur teneur est inférieure à la LQ. Ils présentent une toxicité aiguë faible et ne sont pas classés par l'IARC. Le trans-1,2-dichloroéthylène a été étudié par l'US-EPA en 2010 et une VTR

orale a été proposée (0,002 mg/kg/j). Par contre, l'INRS propose une VLEP 8 heures : 200 ppm. En fonction de ces éléments d'une part et des teneurs très faibles dans les biogaz analysés, le risque toxicologique peut être considéré comme faible.

Chlorobenzonitriles

Il n'y a pas de données toxicologiques concernant ces composés. Les risques associés ne peuvent pas être analysés et par précaution, non écartés.

Tétrahydrothiophène

Le tétrahydrothiophène fait partie des composés ajoutés volontairement comme odorants du gaz naturel. Très peu de données toxicologiques sont disponibles. Dernièrement, un article décrit deux cas d'intoxication. Les principaux symptômes exprimés sont : nausées, vomissements, maux de tête, irritation cutanée et des muqueuses, rhinite chronique, pneumopathie obstructive chronique, hypertension et arythmie cardiaque. L'analyse des cas révèle une relation entre les symptômes respiratoires et une exposition à des concentrations fortes en tétrahydrothiophène. Les signes vasculaires et cardiaques par contre n'ont pas été reliés au tétrahydrothiophène. L'intoxication décrite dans cet article fait référence à une concentration forte de tétrahydrothiophène. Les teneurs retrouvées dans le biogaz sont très faibles, il est peu probable qu'elles puissent provoquer les mêmes signes cliniques. Par conséquent, ce composé, présent en faible quantité dans le biogaz, ne semble pas présenter de risque.

Chrome VI

Le chrome présente des difficultés d'interprétation du fait des différents états d'oxydation et des différences de toxicité que cela entraîne. Dans la première expertise, l'ERS avait été conduite en considérant tout le chrome comme étant du chrome VI et concluait à un risque non acceptable pour cette substance. Mais les incertitudes quant à la présence majoritaire de cet état d'oxydation dans le biogaz et l'efficacité des systèmes d'épuration sur la phase nanoparticulaire ont permis d'écarter le risque.

Siloxanes

Cinq siloxanes différents ont été identifiés dans les biogaz analysés. Les siloxanes sont présents dans les produits cosmétiques et d'hygiène, ce qui explique probablement l'origine de ces composés dans les biogaz. Il n'existe pas de VTR pour ces composés. Des NOAEL ont été proposées à partir d'études sur deux générations : 3600 mg/m³ pour le D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane) et 2400 mg/m³ pour le D5 (décaméthylcyclopentasiloxane). Une CLI a été proposée pour l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) à 1200 µg/m³. Les teneurs maximales en siloxane sont très faibles dans les biogaz. Par conséquent, malgré les données incomplètes et en fonction des NOAEL publiées, le risque dû à ces composés semble acceptable.

Hexanal / Hexaldéhyde

L'hexaldéhyde est un aldéhyde à l'origine d'irritations des yeux, du nez et de la gorge survenant après de courtes expositions à des concentrations de 41 mg/m³. Aucune donnée expérimentale ou humaine ne permet de décrire la toxicité à long terme de cette substance. Une CLI de 650 µg/m³, protégeant des effets irritants de l'hexaldéhyde, a été élaborée par l'Afsset à partir d'une VLEP allemande de 64 mg/m³ à laquelle un facteur de sécurité global de 100 a été appliqué. Les concentrations d'hexaldéhyde présentes dans le biogaz étant 10 fois inférieures à la CLI, soit 1 000 fois inférieures à la VLEP allemande, le risque peut être considéré comme écarté.

1-Propanethio-2-méthyle / Isobutylmercaptan (513-44-0)

L'isobutylmercaptan, dérivé soufré de la famille des mercaptans, est un gaz très odorant. De très rares données de toxicité sont disponibles pour ce composé, mettant en évidence des irritations locales par inhalation, ainsi que des effets neurologiques (céphalées, nausées). Ces effets sont communs à d'autres composés soufrés de cette famille. L'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) propose une valeur limite moyenne d'exposition professionnelle d'environ 2 mg/m^3 applicable aux mercaptans, incluant l'isobutylmercaptan. Les concentrations comprises dans le biogaz sont inférieures voire égales à ces valeurs. Le risque peut être considéré comme négligeable mais non écarté en raison du manque de données toxicologiques pour cette substance.

Thallium (TI)

Le thallium est détecté et mesuré dans le biogaz en tant qu'élément. Les composés organométalliques et les dérivés du thallium ne sont pas pris en compte dans ces mesures et ne feront donc pas l'objet d'une identification de leurs dangers dans cette partie.

La toxicité du thallium par inhalation est peu décrite dans la littérature, *a contrario* de la voie orale. Par analogie avec les effets toxiques des composés organométalliques du thallium, des manifestations cardiovasculaires et neurologiques périphériques sont suspectées par inhalation d'après quelques études conduites en milieu professionnel. Le mécanisme d'action létal du thallium repose sur le déclenchement d'une insuffisance respiratoire et un arrêt cardiaque, sans pouvoir expliquer précisément les événements biochimiques à leur origine. Les données de cancérogénicité, de génotoxicité et de reprotoxicité sont rares et peu concluantes. Aucune relation dose-réponse ne peut être décrite d'après les données disponibles.

Hexadécane

L'hexadécane fait partie des solvants aliphatiques en C_{14} - C_{20} . Il n'existe aucune donnée chez l'homme permettant de décrire en particulier la toxicité de l'hexadécane par inhalation. Chez l'animal, seule une étude chez le cobaye femelle exposée par voie cutanée a mis en évidence des érythèmes, des œdèmes et un épaississement cutané maximal 4 jours après l'exposition. Les solvants aliphatiques en C_{14} - C_{20} n'entraînent pas de toxicité à court terme, quelle que soit la voie d'exposition, aux concentrations rencontrées dans le biogaz. Aucune étude de toxicité chronique par inhalation n'étant disponible, une approche *read-across* a été proposée par l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) en considérant les données disponibles pour les solvants aliphatiques en C_9 - C_{14} et en C_{20} - C_{50} . Les conclusions ont démontré une très faible toxicité chronique systémique par inhalation. La même approche *read-across* utilisée pour évaluer les effets reprotoxiques des solvants en C_{14} - C_{20} a permis de conclure à l'absence d'effets sur la reproduction et le développement embryofœtal. Les essais de génotoxicité *in vitro* et *in vivo* ne montrent pas d'effets génotoxiques des solvants aliphatiques en C_{14} - C_{20} . Le risque lié à l'exposition à l'hexadécane peut ainsi être considéré comme négligeable mais ne peut être écarté, en raison notamment du manque de données permettant de caractériser la relation dose-réponse.

Dérivés perfluorés (tétrafluorométhane, tétrafluoropentane, tétrafluorohexane)

Les alcanes perfluorés entraînent chez l'homme, lors d'une exposition aiguë, des troubles neurologiques (céphalées, pertes de conscience, vertiges), des troubles cardiaques (arythmies, hypertension artérielle) et des troubles pulmonaires. Ces effets ont été mis en évidence à des concentrations allant jusqu'à 20% de dérivé perfluoré, en milieu professionnel. Ces effets semblent toutefois transitoires et n'entraînent pas de séquelles à long terme. Chez l'animal, quelques études ont été conduites par voie orale et respiratoire, jusqu'à 4 semaines d'exposition, ne mettant en évidence aucune toxicité. Des études d'irritation oculaire chez le lapin n'ont également pas mis en évidence de potentiel irritant pour des concentrations élevées. Pour ces 3 composés, les

concentrations détectées dans le biogaz étant très faibles, le risque peut être considéré comme faible.

Bismuth

Le bismuth est détecté et mesuré dans le biogaz en tant qu'élément. Les composés organométalliques et les dérivés du bismuth ne sont pas pris en compte dans ces mesures. Toutefois, considérant le faible nombre de données disponibles sur la toxicité du bismuth en tant qu'élément, l'analyse des dangers porte ici sur les composés du bismuth.

Chez l'homme, les composés du bismuth sont faiblement absorbés après inhalation ou ingestion et se distribuent principalement dans le foie et les reins. Ainsi, une exposition aiguë par voie orale à de fortes concentrations est associée à la survenue d'une insuffisance rénale aiguë, d'une nécrose des cellules tubulaires proximales et d'une nécrose hépatique. En milieu professionnel, par inhalation, une exposition prolongée à des poussières de bismuth seraient associées à des troubles hématologiques, hépatiques et rénaux. Pour autant, le bismuth et ses composés sont considérés comme les moins faiblement toxiques des métaux lourds. Pour ces raisons et considérant les concentrations mesurées dans le biogaz, le risque peut être considéré comme faible voire négligeable.

1-Ethyl-4-méthylcyclohexane

Aucune donnée de toxicité spécifique à ce composé n'a pu être obtenue dans la littérature. Il appartient à la famille des hydrocarbures cycliques (non aromatiques), dérivés du cyclohexane dont les effets toxicologiques, chez l'animal comme chez l'homme, sont essentiellement déprimeurs du système nerveux central. Il n'est pas possible de se prononcer sur le risque associé au 1-éthyl-4-méthylcyclohexane, en raison de l'absence de données de toxicité.

1,2-Dibromoéthane

Chez l'animal exposé par inhalation pendant 90 jours, des irritations locales et des troubles hépatiques et rénaux ont été observés (augmentation du poids relatif), ainsi qu'une diminution du poids des testicules chez le mâle. Sur une durée d'exposition plus longue (13 semaines), des phénomènes de nécrose et de cytotoxicité au niveau des épithéliums respiratoires et olfactifs chez le rongeur ont été démontrés. Chez le travailleur, le 1,2-dibromoéthane est suspecté d'entraîner des effets sur la fertilité (notamment diminution du nombre de spermatozoïdes, trouble de leur motilité, morphologies anormales). Ces effets sont également observés chez l'animal, mais pour des niveaux de concentrations également à l'origine d'effets toxiques sur d'autres organes cibles (cavité nasale, poumons, foie, rein). Les données toxicologiques disponibles pour le 1,2-dibromométhane ne permettent pas d'écarter le risque.

Bromométhane

Les effets toxiques liés à l'inhalation de bromométhane chez l'homme, à des concentrations de l'ordre du mg/m^3 , sont des étourdissements, des céphalées, des douleurs abdominales, des vomissements, des troubles neurologiques (confusions, troubles de l'élocution), troubles visuels, troubles pulmonaires et cardiaques pouvant conduire à la mort. Après une exposition chronique chez l'homme, des troubles neurologiques et hépatiques ont été rapportés. Le CIRC a classé le bromométhane dans les substances non classables pour leur potentiel cancérigène (catégorie 3), en 1999, en raison du manque de données disponibles chez l'animal et l'homme. Considérant les concentrations mesurées dans le biogaz et la relation dose-réponse du bromométhane, le risque ne peut pas être écarté.

7 Éléments d'information relatifs à l'exposition des travailleurs

Dans le cadre de la saisine, une demande a été formulée afin d'étudier l'exposition des populations professionnelles sur des sites de production de biométhane. Ce point n'a pas fait l'objet d'une instruction comme le précise le chapitre 1.3.2. Néanmoins, ce chapitre recense quelques éléments d'information utiles par ailleurs sur cette problématique.

L'exposition des travailleurs au biogaz peut être divisée selon différentes zones d'exposition :

- la zone de réception et de préparation des déchets avant leur introduction dans le méthaniseur ;
- La zone de production et d'épuration du biogaz en biométhane ;
- La zone de stockage de déchets ou de biométhane et d'injection du biométhane.

Concernant les 2 dernières zones, l'exposition des travailleurs est limitée par le principe de fonctionnement en circuit fermé, puisqu'il s'agit de récupérer le maximum de biogaz produit. L'étape de méthanisation est, en effet, réalisée dans des réacteurs étanches. Ces installations sont nécessairement confinées pour des raisons de rentabilité et pour limiter les risques d'explosion ou d'intoxication en cas de fuite (INERIS, 2011d). Les risques existants relèvent alors du dysfonctionnement ou du risque accidentel, qui sont exclus du champ de la demande.

Pour la première zone, l'exposition des travailleurs est similaire à une exposition dans une installation de traitement de déchets, de compostage ou de méthanisation. Il existe, à ce sujet, des études telles que les travaux de l'INRS, parus en 2010, sur les risques chimiques et microbiologiques encourus par les salariés sur les plates formes de compostage, ainsi que les travaux de l'INERIS portant sur les conditions de travail dans les installations de compostage et de méthanisation.

Selon la littérature les risques chimiques encourus par la population professionnelle liée à la dégradation de la matière organique présentes dans les déchets concernent essentiellement : les poussières ou particules totales et les émissions gazeuses liées au compostage des déchets tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, l'ammoniac (en conditions aérobies), le sulfure d'hydrogène (en conditions anaérobies) et les mercaptans, les oxydes d'azote (en fin de compostage) et les COV. Les résultats d'analyse de l'INRS, menées sur une dizaine de sites de compostage en France (dont un site de compostage de digestat de méthanisation) mettent en évidence que les travailleurs sont principalement exposés à l'ammoniac et aux poussières. Ces poussières contiennent des éléments traces métalliques tel que le fer et l'aluminium (les autres ETM sont présents à des concentrations faibles voire négligeables). Les concentrations en ammoniac, en fer et en aluminium les plus élevées sont observées dans les entreprises dont les déchets principaux sont des boues de station d'épuration. Dans ces études les HAP et les PCB n'ont pas été recherchés.

La plupart des COV ont été mesurés en ambiance à moins de 0,1 mg/m³, les principaux COV mesurés sont des composés terpéniques (limonène, alpha-pinène). Les auteurs rappellent que les COV totaux ont été sous-évalués à cause du type de prélèvement utilisé. Sur les sites de traitement des boues les COV totaux varient de 0,12 à 1,19 mg/m³.

Les analyses d'H₂S sur un site de traitement des boues montrent des concentrations dans l'air de l'ordre de 0,1 mg/m³.

Les risques microbiologiques sont associés à 3 catégories d'organismes éventuellement pathogènes : les bactéries, les eucaryotes et les virus. Il existe des métabolites à ces différents microorganismes : les allergènes, les endotoxines, les exotoxines et les mycotoxines etc. Selon la littérature, il faut également distinguer la présence de microorganismes initialement présents dans les déchets, il s'agit généralement de bactéries, virus etc., qui peuvent être éliminés au cours du traitement et les microorganismes qui se développent au cours du traitement des déchets tels que les bactéries mésophiles, thermophiles, des moisissures...(Zdanevitch, 2011). Les résultats des analyses réalisées par l'INRS montrent que les activités de compostage peuvent générer des endoxines, des bactéries et des moisissures dans l'air.

Une étude récente a porté sur les teneurs en COV des déchets. L'objectif était de caractériser sur la base de critères qualitatifs les filières d'utilisation de certaines substances dangereuses afin d'identifier les types de déchets susceptibles de contenir ces substances et ainsi mieux appréhender les risques sur les installations de traitement de ces déchets. Ces travaux se focalisent sur une liste de 24 substances issues des listes de composés CMR, des substances disposant d'une VLEP ou identifiées dans la littérature. Elles répondent également aux critères de volatilité (pression de vapeur supérieure à 10 Pa pour les composés organiques) ou sont susceptibles de se retrouver dans l'air sous forme de poussières. (RECORD, 2012).

Tableau XXIV : Substances d'intérêts pour l'étude de l'exposition des travailleurs sur les installations des traitements des déchets (RECORD, 2012)

<i>Substance</i>	<i>CAS</i>
Benzène	71-43-2
Toluène	108-88-3
DMF (N,N-diméthylformamide)	68-12-2
Chrome VI et ses composés	8540-29-9 ; 1333-82-0 ; 7789-00-6 ; 10588-01-9 ; 7789-06-2
Trichloroéthylène	79-01-6
1,2 Dichloroéthane	107-06-2
Cadmium et ses composés	7440-43-9
Diméthylacétamide (N,N-diméthylacéta-mide)	127-19-5
Nickel métal et ses composés	1313-99-1 ; 11099-02-8 ; 34492-97-2
n-hexane	110-54-3
Ammoniac anhydre	7664-41-7
Acétonitrile	75-05-8
Butanone	78-93-3
Tétrahydrofurane	109-99-9
Xylène : mélange d'isomères	1330-20-7
1,2,3-triméthylbenzène	95-36-3
1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6
1,3,5-triméthylbenzène	108-67-8
Chlorobenzène	108-90-7
Acétone	67-64-1
1,2-dichlorobenzène	95-50-1
Méthanol	67-56-1
Ethylbenzène	100-41-4
1,2,4-trichlorobenzène	120-82-1

D'autres travaux sont à paraître sur le sujet, qui aborderont de façon plus spécifique les installations de méthanisation.

L'INRS devrait publier en 2013 des préconisations sur les installations de méthanisation agricoles, d'élevage et agroalimentaire. A plus long terme, l'objectif est de réaliser un document visant à décrire les éléments de conception d'une installation de méthanisation/compostage et les situations de travail associées.

L'association Record (Recherche coopérative sur les déchets et l'environnement) a également lancé un appel à projets de recherches sur la santé et la sécurité des opérateurs sur les sites de production et de distribution de biogaz. L'étude sera réalisée par le laboratoire *IPL Santé environnement durable* qui a pour objectifs de :

- apporter des éléments concernant les risques et dangers associés à la filière de production et de distribution du biogaz et particulièrement de mettre en évidence les points critiques concernant la santé et la sécurité des opérateurs ;
- recenser à l'international des informations disponibles sur la sécurité, la santé des opérateurs ou sur les méthodes de prévention et de protection de ces derniers tout au long de la filière biogaz.

Ce projet devrait être restitué à l'Association au cours du second trimestre 2013.

8 Discussion et perspectives

En l'état actuel des connaissances, l'exercice d'évaluation des risques n'a pu être mené en réponse à la saisine des ministères, ce sont différents exercices de caractérisation, comparaison et identification de risques qui ont cependant été conduits avec l'appui de rapporteurs extérieur. Il s'agissait là d'exercices empiriques qui n'ont pas permis d'aboutir à un avis.

La principale limite à ces travaux provient du déficit quantitatif et qualitatif de données sur la composition chimique et microbiologique du biométhane, notamment en raison de l'absence de travaux récents publiés sur ce sujet mais surtout de l'absence d'installation produisant du biogaz en France, à l'exception d'une installation fermée depuis 2011.

- Le caractère non exhaustif des données de composition chimique :

La nécessité de disposer de ce type de données se justifie d'autant plus que la composition du biogaz brut varie, notamment, selon l'origine des boues ainsi que la nature des traitements subis avant et après la méthanisation. Ce manque de données existe de la même manière pour les résidus de combustion pour lesquels aucune étude expérimentale n'a été retrouvée.

Même si la quantité de données exploitées n'est pas différente du premier rapport (16 jeux de données de biogaz bruts, un jeu de données de biométhane et un jeu de données de gaz naturel), en dehors des analyses réalisées par l'INERIS, la qualité et la fiabilité des données n'a pas pu être évaluée et semble discutable sur plusieurs aspects : limite de détection élevée, suspicion de données semi-quantifiées, qualité de l'analyse.

La représentativité des données est également remise en cause par l'absence d'information sur la nature des intrants, et notamment l'introduction d'effluents industriels admis dans la STEP, lorsque des données sont disponibles. Il paraît donc difficile de considérer que les données collectées soient représentatives de tous les biogaz de STEP.

Même si des données devaient être publiées, la liste des composés présents dans les biogaz de STEP, et *a fortiori*, dans les différents types de biogaz ne pourrait être exhaustive compte tenu des nombreux paramètres susceptibles d'influencer la présence de tel ou tel composé. La mise en place d'un référentiel ne concernerait qu'une liste de composés communs (bien que prioritaires) mais n'intégrerait pas les spécificités de chaque installations.

Il pourrait être nécessaire de disposer d'une liste complémentaire de composés spécifiques pour chaque installation dont le profil serait défini à partir d'informations précises sur la nature des intrants.

Ces lacunes pourraient être comblées par :

- la mise en place de campagnes de mesures systématiques pour chaque site envisageant l'injection de biométhane dans le réseau ;
 - la mise en place campagnes sur des sites « pilotes » ;
 - et/ou à plus long terme, car cela nécessite des travaux de recherche, l'identification de traceurs et/ou indicateurs. Cette préconisation avait déjà été mise en évidence par l'Agence en 2008 qui recommandait le développement de traceurs ou indicateurs pour le suivi de la qualité du biométhane.
- L'absence de prise en compte des expositions aux résidus de combustion et aux microorganismes :

Enfin, cette approche, basée en grande majorité sur des données de composition chimiques de biogaz, ne prend pas en compte les résidus de combustion du gaz qui sont pourtant à l'origine d'une part importante de l'exposition des utilisateurs.

Au même titre que les composés chimiques, les microorganismes pourraient faire l'objet de travaux approfondis

- Les difficultés analytiques :

Au-delà de cette variabilité de composition, ce sont aussi les méthodes analytiques (stratégie échantillonnage, mode de prélèvement, matériel analytique, temps de conservation, colonne, type de détecteur, utilisation d'étalon ou équivalent toluène, calcul des LD/LQ) qui ne peuvent pas toujours être comparées. Par exemple, il n'existe pas de méthode normalisée d'analyse des COV dans une matrice aussi complexe que le biogaz (humide, beaucoup de méthane et de gaz carbonique). Il reste également, des incertitudes sur la présence de chrome VI dans les biogaz, qui a été recherché lors de la campagne de mesures de Lille-marquette mais dont la mesure est difficilement interprétable car étant du même ordre de grandeur que le blanc de site. Enfin, la mesure du plomb dans le biométhane alors qu'il était absent du biogaz révèle la nécessité d'imposer plus d'une mesure et d'en étudier la répétitivité.

Les difficultés rencontrés dans le cadre de ces travaux montrent bien les difficultés qui pourront être rencontrés par la suite par des industriels si une analyse de la qualité de leur biométhane leur est demandée ; et la nécessité de définir des bonnes pratiques pour les conditions d'analyse. La mise en place d'une méthode normalisée pourrait être envisagée au niveau français voire européen via une campagne d'inter-comparaison des mesures de COV. La problématique des LQ/LD est également récurrente, la méthode proposée devrait également recommander des limites de détection les plus basses possibles dans la mesure du techniquement possible.

- Le manque de VTR :

Cette limite, déjà identifiée dans le premier rapport, est le manque de VTR sur tous les composés susceptibles d'être présents dans le mélange. Dans les 2 expertises pour plus de la moitié des composés identifiés, aucune VTR n'a été élaborée par les organismes reconnus au niveau international. Pour combler l'absence de VTR :

- une approche qualitative telle que développée dans les travaux de l'Agence peut apporter une première appréciation de la toxicité des substances pour lesquelles des VTR ne sont pas disponibles ;
- par la suite, une priorisation des substances à suivre peut également être envisagée, en y intégrant, entre autres, des paramètres toxicologiques. Dans cet objectif, l'absence de VTR et/ou de données toxicologiques ne peut à elle seule conclure à l'absence de danger pour une substance.

La sélection des VTR pour cet exercice est un paramètre important, les VTR (Santé Canada, OEHHA, USEPA, ANSES...) sont construites pour être utilisées dans le cadre à des évaluations de risques sanitaires (VTR, VG OMS, etc.) ou comme mesure de gestion afin de protéger les populations dans les environnements intérieur (VGAI, VG OMS, etc.). D'autres valeurs telles que les valeurs réglementaires issues de la directive européenne concernant la qualité de l'air ambiant les CLI ou les VLEP ne sont recommandée en priorité.

Au-delà, l'exercice d'analyse des risques sanitaires ne semble pas être la réponse appropriée aux demandes d'injection de biométhane dans le réseau. La mise en place d'un référentiel de qualification des spécifications sanitaires de biométhane, apparaît être un outil plus adapté pour permettre de répondre aux sollicitations des industriels sur l'injection de biométhane dans le réseau et le suivi de la qualité du biométhane.

L'Agence s'était d'ailleurs fixée l'objectif d'en étudier la faisabilité dans le cadre de ces travaux mais malgré les investigations mises en œuvre, cela n'a pu aboutir. Néanmoins, l'Anses a pris connaissance des travaux engagés par le Comité de normalisation européen sur l'harmonisation de la qualité du biométhane destiné à être injecté dans le réseau de gaz naturel, intégrant la notion de risques sanitaires pour le consommateur.

Selon l'audition d'un membre du Comité, l'approche retenue par le Comité concernant la normalisation des spécifications de qualité pour le biométhane s'articule en partie autour des travaux de l'Agence publié en 2008 (Afsset, 2008). Par une méthode de rétro-calcul, le Comité cherche à estimer les concentrations acceptables dans le biométhane en se basant sur les valeurs limites toxicologiques et en utilisant un coefficient multiplicateur sensé intégrées les calculs d'émission et d'exposition développé dans les travaux de l'Agence.

Cette approche a été discutée lors des travaux de la première saisine, et n'avait pas été retenue car elle présentait de nombreuses limites. En plus, du caractère non-exhaustif des données de composition de biométhane, cette approche soulève les mêmes difficultés que celles rencontrées au cours de ces travaux. Pour la mener à bien une telle approche il conviendrait de combler les manques identifiés ci-dessus.

La prise en compte de ces différentes limites et recommandations par le Comité européen de normalisation (CEN) en vue de proposer prochainement un projet de norme pourrait permettre aux gestionnaires de disposer d'un outil *ad hoc* d'évaluation des demandes d'injection et du suivi de la qualité du biométhane quelle que soit la nature des intrants. Celui-ci pourrait prendre la forme d'une obligation réglementaire et d'une surveillance par les autorités compétentes.

Dans cette attente, l'Agence recommande cependant de continuer la concertation actuelle sur les projets d'installation en France afin de bénéficier d'un retour d'expérience portant à la fois sur les aspects techniques et sanitaires, sur les installations déjà existantes ou sur des sites pilotes.

9 Bibliographie

Afsset Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (2008) Risques sanitaires du biogaz. Evaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel ». Rapport d'expertise collective, 174p. Maisons-Alfort, France. http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/058412092985118807049572120143/biogaz_oct08.pdf

CITEPA Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (2009) <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/effet-de-serre/hexafluorure-de-soufre> 29/08/2012

Décret n° 2004-555 relatif aux prescriptions et technique applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz. Journal Officiel de la République Française. NOR: INDI0402884D, Page 10902

Directive 2003/55/EC of the European Parliament and the Council of 26 June 2003 concerning common rules for the internal market in natural gas and repealing Directive 98/30/EC. Official Journal of the European Union, L176/57

Feldmann J., Hirner A.V. (1995) Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. Intern. J. Environ. Anal. Chem; 60(339-59).

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2002) Caractérisation des biogaz : bibliographie - mesures sur sites. DRC-02-27158-AIRE-n°316b-JPo, 31p. Verneuil en Halatte, France.

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2009) Risques sanitaires liés à l'injection de biogaz issu de boues de STEP dans un réseau de gaz naturel – travaux préliminaires. DRC-09-104115-15569A, 22p. Verneuil en Halatte, France.

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2011a) Caractérisation de la composition chimique de biogaz et biométhane (unité d'épuration de biogaz de Marquette) DRC-11-117988-01261A, 31p. Verneuil en Halatte, France.

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2011b) Risques sanitaires liés à l'injection de biogaz issus de boues de STEP dans un réseau de gaz naturel – acquisition de données sur site. DRC 11-111890-01505A, 27p. Verneuil en Halatte, France.

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2011c) Caractérisation chimique du biogaz, biométhane et gaz naturel. DRC-11-117988-11318A, 24p. Verneuil en Halatte, France.

INERIS Institut national de l'environnement industriel et des risques (2011d) Conditions de travail dans les installations de compostage et méthanisation. Colloque ADEME Prévention et gestion des déchets dans les territoires, Nantes, 21-23 juin 2011

INRS Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (2010) Approche des risques chimiques et microbiologiques dans le secteur du compostage. Hygiène et sécurité du travail, n° 221, 4° trim. 2010, p 3-16 (ND 2336-221-10)

NRC National Research Council (1983) Assessment in the Federal Government: Managing the Process. Washington, DC: National Academy Press.

RECORD Réseau Coopératif de recherche sur les déchets (2012) Les composés volatils dans les déchets : origine, flux, classement. N°10-0670/1A, 523p.

Zdanevitch I. Conditions de travail dans les installations de compostage et méthanisation. Colloque ADEME Prévention et gestion des déchets dans les territoires, Nantes, 21-23 juin 2011.

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>
- ▶ 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/>)
- ▶ IPCS – Inchem - CIRC : <http://www.inchem.org/>
- ▶ OCDE : <http://webnet.oecd.org/Hpv/UI/Default.aspx>
- ▶ ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.html>

■ Pour les VGAI

- ▶ ANSES : <http://www.afsset.fr/index.php?pageid=829>
- ▶ OMS : http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4 (Valeurs guides OMS)

■ Pour les VTR

- ▶ ANSES : <http://www.anses.fr/ET/PPNA948.htm>
- ▶ USEPA : <http://www.epa.gov/iris/index.html> (Base toxicologique IRIS)
- ▶ 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-jact/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>

■ Pour les CLI

ANSES : Rapport Afsset, 2009 : « Procédure de qualification des émissions de composés organiques volatils par les matériaux de construction et produits de décoration » (Annexe 3, page 56) . http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/COV_rapport_2009VF.pdf

■ Pour les seuils accidentels

US EPA. Acute exposure guideline levels. <http://www.epa.gov/opptintr/aeql/index.htm>

■ Références bibliographiques

A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. Siddiqui WH, Stump DG, Plotzke KP, Holson JF, Meeks RG. *Reprod Toxicol.* 2007 Feb;23(2):202-15

A two-generation reproductive toxicity study of decamethylcyclopentasiloxane (D5) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. Siddiqui WH, Stump DG, Reynolds VL, Plotzke KP, Holson JF, Meeks RG. *Reprod Toxicol.* 2007 Feb;23(2):216-25

Baur X, Bittner C. *Am J Ind Med.* 2009 Dec;52(12):982-6. Occupational obstructive airway diseases caused by the natural gas odorant tetrahydrothiophene--two case reports

Clinical environmental health and toxic exposures. Sullivan JB, Krieger GR. Second edition. Lippincott Williams & Wilkins. 2001

Dérivés organiques soufrés (Organic sulphur derivatives) C. Cézard *, M. Mathieu-Nolf *EMC-Toxicologie Pathologie 2* (2005) 151–162

Inhalation toxicity and carcinogenicity of isoprene in rats and mice: comparisons with 1,3-butadiene - Ronald L. Melnick*, Robert C. Sills*, Joseph H. Roycrofta, Billy J. Choub, Harvey A. Ragan*, Rodney A. Millerb - *Toxicology 113* (1996) 247-252

Genetic and reproductive toxicity of butadiene and isoprene - Diana Anderson - *Chemico-Biological Interactions - Volumes 135–136*, 1 June 2001, Pages 65–80

Seaman V.Y., Bennett D.H., Cahill T.M. Indoor acrolein emission and decay rates resulting from domestic cooking events. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 ; 6199-6204

Toxicological review of cis-1,2-dichloroethylene and trans-1,2-dichloroethylene in support of summary information on the integrated risk information system (IRIS) – september 2010 – EPA

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



Ministère de l'Ecologie, de
l'Energie, du Développement
durable et de la Mer

*en charge des Technologies
vertes et des Négociations sur le
climat*

Ministère de la Santé et
des Sports

Ministère du Travail, des
Relations sociales, de la
Famille, de la Solidarité et de
la Ville

COURRIER REÇU LE

19 OCT. 2009

3863

Paris le 14 OCT. 2009

Le Directeur général de la prévention des risques

Le Directeur général de la santé

Le Directeur général du travail

à

Monsieur le Directeur Général de l'Agence Française de
Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail

DG
copie CTS

Objet : Evaluation des risques sanitaires liés à l'injection du biogaz dans les réseaux de transport et de distribution de gaz naturel.

Monsieur le Directeur Général,

Par courrier en date du 15 septembre 2006 nous vous avons saisi pour réaliser l'étude citée en objet.

Par lettre en date du 8 septembre 2008 vous nous avez fait parvenir votre avis et vos recommandations sur cette évaluation.

Il conclut à l'innocuité sanitaire pour les biogaz épurés en provenance des déchets ménagers et de la méthanisation en digesteurs de déchet non dangereux.

Par contre l'expertise n'a pas permis 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.

Dans ce contexte, nous sollicitons de nouveau votre Agence afin de continuer l'expertise et la mener à terme c'est à dire, concernant les biogaz issus de stations d'épuration (STEP) réaliser une nouvelle évaluation des risques sanitaires fondée sur des analyses de composition sur les sites concernés en s'appuyant sur la méthode proposée par le rapport d'expertise collective.

Les déchets industriels autres que les déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire sont extrêmement variables et l'étude ne se poursuivra que si vous pouvez obtenir des données nouvelles de composition de ce type de déchets.

Nous avons bien noté que l'avis ne tiendra compte que de l'efficacité d'épuration mise en place actuellement pour satisfaire les spécifications techniques des opérateurs et qu'il est prématuré de vouloir déterminer un biogaz type pour l'injection.

Nous vous invitons à vous rapprocher de l'INERIS qui conduit actuellement une étude sur la composition des boues de STEP dont les résultats devraient être disponibles début 2010.

Comme dans l'étude précédente où vous avez comparé la composition du biogaz à celle du gaz naturel, nous vous invitons à vous rapprocher de GDF Suez pour obtenir des données sur la composition du gaz naturel.

D'autre part, nous vous demandons d'évaluer les risques professionnels, et en particulier les risques pour la santé et la sécurité des travailleurs, liés à une exposition à ces biogaz tout au long de leur circuit de production et d'utilisation, qu'ils proviennent à la fois de sites de collecte et traitement de déchets ménagers, STEP et sites industriels.

Nous vous saurions gré de nous faire parvenir une note d'étape sur l'avancement de votre expertise pour le mois de juin 2010 puis de nous remettre votre rapport final pour la fin de l'année 2010 concernant les risques pour les usagers, et celui concernant les risques professionnels pour le mois de juin 2011.

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

Le Directeur général de la
prévention des risques

Laurent MICHEL

Le Directeur général de la santé

La directrice générale adjointe
de la santé

Sophie DELAFORTE
Didier HOUSSIN

Le Directeur général du travail

Jean-Denis COMBEXELLE

Annexe 2 : Liens mentionnés dans les déclarations publiques d'intérêts des experts

Cette section présente les liens déclarés par les experts dans le cadre de leur déclaration publique d'intérêt et précise d'une part comment ces liens ont été analysés par rapport au domaine sur lequel porte la saisine et d'autre part la manière dont ils ont été gérés, eu égard à un risque potentiel de conflit d'intérêts.

Les déclarations publiques d'intérêts sont mises à jour par les experts à chaque changement de situation.

Au cours des expertises, les liens d'intérêts sont réexaminés au vu de l'ordre du jour au début de chaque réunion.

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IF	Intérêts financiers dans le capital d'une entreprise
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, <i>etc.</i>
LD	Liens durables ou permanents
PF	Participation financière dans le capital d'une entreprise
SR	Autres liens sans rémunération (relatifs à un parent)
SR-A	Autres liens sans rémunération)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'un organisme

POUR LES RAPPORTEURS

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 Anses :		

JAEG	Jean-Philippe Aucun lien déclaré	26 novembre 2012
Analyse Anses :	/	
ZDANEVITCH	Isabelle IP-AC	18 février 2013

ANR. Expertise de projet dans le cadre de l'appel CP2D. Avril 2009. Aucune rémunération

AFSSET. Expertise de projet dans le cadre de l'APR EST 2009. Août 2009. Aucune rémunération

ADEME. Expertise d'un projet dans le cadre des AMI "traitement de déchets". Mars à avril 2012. Rémunération à l'Ineris

IP-SC

RITMO. Marché de services ADEME - gestion des déchets. Qualité agronomique et sanitaire des digestats. Août 2010 à août 2011. Rémunération à l'Ineris

ANR. Appel à projets PRECODD. Evaluation environnementale des filières biologiques de traitement des déchets. Février 2009 à septembre 2012. Rémunération à l'Ineris

Ministère de l'agriculture. Projet financé dans le cadre du CASDAR + CUMA du Pays Sud Oise. Données de composition de biogaz issus de fumiers équins en vue de l'ERS. Octobre 2008 à mai 2012. Rémunération à l'Ineris

IP-CC

ASTEE. Congrès annuel - Nice. Présentation de l'étude AFSSET "biogaz 1" (avec l'ANSES). Juin 2009. Aucune rémunération

ICLRS (Intercontinental Landfill research Symposium). Sapporo. VOC emitted from MBT waste: contribution to health risk assessment. Juin 2010. Aucune rémunération

Sardinia 2011. Qualité des composts issus de la FFOM. Octobre 2011. Aucune rémunération

FNCC (fédération nationale des collectivités du compostage). Colloque, Ozoir la Ferrières. Qualité des composts issus de la FFOM. Octobre 2012. Aucune rémunération

Biogaz Vallée. Journées industrielles "méthanisation", Troyes. Qualité des composts issus de la FFOM. Décembre 2012. Aucune rémunération

METHEOR (association pour la méthanisation écologique des déchets). Journées Metheor, Angers. Qualité des composts issus de la FFOM. Février 2013. Aucune rémunération

Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine.

Annexe 3 : Tableaux des substances retenues pour l'identification des risques

Composés présents dans le biogaz de STEP en concentration supérieures ou égales aux autres biogaz²⁰

<i>Substances</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>
CO (mg/m3)	630-08-0	5
F- (mg/m3)	7782-41-4	6
NOx (mg/m3)	sans objet	1
SF6 hexafluorure de soufre (µg/m3)	2551-62-4	1
SO2 (mg/m3)	7446-09-5	2
Hexanal ou hexaldéhyde (mg/m3)	66-25-1	2
Limonène, di (mg/m3)	5989-27-5	4
1-Propanéthio, 2 méthyl (mg/m3) (ou isobutyl mercaptan)	513-44-0	3
2-Propanethiol (mg/m3) (ou 2 propyl mercaptan)	75-33-2	5
Trisulfure, dipropyl (mg/m3)	6028-61-1	2
Benzène, hexachloro (mg/m3)	118-74-1	1
Butadiène, hexachloro (mg/m3)	87-68-3	1
Cyclohexane, hexachloro (mg/m3)	-	1
Ethane, 1,1,1,2 tetrachloro (mg/m3)	630-20-6	4
Ethane, 1,1,2 trichloro (mg/m3)	79-00-5	5
Ethane, 1,1,2,2 tétrachloro (mg/m3)	79-34-5	2
Méthane, trichloro (chloroform) (mg/m3)	67-66-3	4
Propane, 1,3 dichloro (mg/m3)	142-28-9	1
Propane, 2,2 dichloro (mg/m3)	594-20-7	1
Propene, 1,3 cis dichloro (mg/m3)	10061-01-5	1
Propène, 1,3 trans dichloro (mg/m3)	10061-02-6	1
Ethane, 1,1,1 trichloro (2,2,2) trifluoro	354-58-5	1
Ethane, 1,1 difluoro (HFC-152a)	75-37-6	1
Ethane, 1,1,1 trifluoro (HCF 143a)	420-46-2	1
Ethane, 1,1,2 trifluoro (HCF 143)	430-66-0	1
Butane, perfluoro	355-25-9	1
Cyclobutane C, perfluoro	115-25-3	1
Ethane, hexafluoro (mg/m3)	76-16-4	1
Hexane, perfluoro (mg/m3)	355-42-0	1
Méthane, tétrafluoro (mg/m3)	75-73-0	1
Pentane, perfluoro (mg/m3)	678-26-2	1
Ethane, 1,2 dibromo (mg/m3)	106-93-4	1
Méthane, bromo (mg/m3)	74-83-9	1
m-Xylène (mg/m3)	108-38-3	5
Toluène (mg/m3)	108-88-3	17
Benzo-a-Anthracène (µg/m3)	56-55-3	4
Fluoranthène (µg/m3)	206-44-0	4
Phénanthrène (µg/m3)	85-01-8	4
Pyrène (µg/m3)	129-00-0	4
Bi (µg/m3)	7440-69-9	3

²⁰ Le SF6 a été écarté de cette liste car la présence de ce composé dans le biogaz brut de STEP n'a pas été jugée pertinente.

Co (µg/m ³)	7440-48-4	4
Cr (µg/m ³)	7440-47-3	4
Li (µg/m ³)	7439-93-2	1
Se (µg/m ³)	7782-49-2	3
Te (µg/m ³)	13494-80-9	5
Tl (µg/m ³)	7440-28-0	4
V (µg/m ³)	7440-62-2	4
Dodecane (µg/m ³)	112-40-3	11
Hexadecane (µg/m ³)	544-76-3	3
Octane, 3 methyl (µg/m ³)	2216-33-3	3
Cyclohexane, 1-éthyl-4-méthyl (µg/m ³)	6236-88-0	2
Siloxanes (mg/m ³)	sans objet	3

Substances mesurées uniquement dans le biogaz issus de boues de STEP²¹

<i>Substances/groupes de substances</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>Max</i>
HF (mg/m ³)	7664-39-3	1	0,2
Si (mg/m ³)	7440-21-3	7	15,3
Pentanal (mg/m ³)	110-62-3	2	0,073
Alpha-terpinéol (mg/m ³)	98-55-5	1	2167
1-butène (mg/m ³)	106-98-9	1	0,2
1-propène (mg/m ³)	115-07-1	1	2,3
2- méthyl-1,3 butadiène (mg/m ³)	78-79-5	1	0,2
Trans-2-nonène (mg/m ³)	6434-78-2	1	0,521
Trans-3-nonène (mg/m ³)	20063-92-7	1	3,44
2-butanethiol (mg/m ³)	513-53-1	3	2,0
Disulfure, dipropyl (mg/m ³)	629-19-6	1	0,036
Oxysulfure de carbone (mg/m ³)	463-58-1	2	0,29
Pentathiol (mg/m ³)	110-66-7	4	0,11
1,2 dichloroéthylène, (mg/m ³)	540-59-0	1	0,10
1,2,3 triméthylbenzène (mg/m ³)	95-36-3	7	1,1
m+p-xylènes (mg/m ³)	-	3	0,33
Décaline (µg/m ³)	14727-56-1	2	870
Tétradécane (µg/m ³)	629-59-4	1	330
Tridécane (µg/m ³)	629-50-5	3	2300
Cyclopentane (µg/m ³)	287-92-3	5	110
Décaméthylcyclopentasiloxane (mg/m ³) (D5)	541-02-6	10	200
Décaméthyltétrasiloxane (L4 ou MD2M)	141-62-8	5	1,6
Héxaméthylcyclotrisiloxane (mg/m ³) (D3)	541-05-9	7	5,9
Octaméthylcyclotétrasiloxane (mg/m ³) (D4)	556-67-2	10	6,0
Octaméthyltrisiloxane (mg/m ³) (L3 ou MDM)	107-51-7	7	5,2
Equivalent SiO ₂ (mg/m ³)	sans objet	2	5,7
Σ cycloalcanes C10 (mg/Nm ³)	sans objet	2	5,8
Σ cyclohexanes (mg/Nm ³)	sans objet	2	8,03

²¹ Le H₂SO₄ a été écarté de cette liste car la concentration renseignée ne correspond pas à une mesure mais à un calcul sur le soufre total (H₂S et mercaptans) ; on ne peut donc pas dire que cette substance soit mesurée uniquement dans le biogaz de STEP.

C5-C2 (mg/m ³)	sans objet	1	1,5
C6-C10 (mg/m ³)	sans objet	1	170
Σ C4 alkyls bezènes (mg/m ³)	sans objet	3	2,9
HAP : Σ C11H20 (µg/m ³)	sans objet	2	660

Substances mesurées uniquement dans le biogaz issu de boues de STEP – concentration par défaut à partir des données de LQ

<i>Substances/groupes de substances</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>Max</i>
Poussières (mg/m ³)	sans objet	1	1,0
Acroléine (mg/m ³)	107-02-8	1	0,0725
Butanal (mg/m ³)	123-72-8	2	0,0146
Heptanal (mg/m ³)	111-71-7	1	0,0725
Octanal (mg/m ³)	124-13-0	1	0,0243
Propionaldéhyde (mg/m ³)	123-38-6	1	0,0146
Octanone (mg/m ³)	27457-18-7	1	0,0584
1,3 butadiene (mg/m ³)	106-99-0	1	0,005
Camphor+ Fenchène (mg/m ³)	76-22-2	1	0,005
Isomères du pentène (somme) (mg/m ³)	25377-72-4	1	0,75
Menthène (mg/m ³)	29350-67-2	1	0,005
Acide butyrique (mg/m ³)	107-92-6	1	0,1125
Butanoate, propyl (mg/m ³)	105-66-8	1	0,0105
Ester acétique (mg/m ³)	-	1	0,005
Sulfure, diéthyl (mg/m ³)	352-93-2	2	0,0045
Furane, tétrahydro (mg/m ³)	109-99-9	1	0,0025
Ethylène, 1,2 trans dichloro (mg/m ³)	156-60-5	4	0,1
Propane, chloro (mg/m ³)	-	1	0,005
Bromure d'éthylène (mg/m ³)	593-60-2	1	0,005
Dibromure d'éthylène (mg/m ³)	106-93-4	1	0,005
Benzonitrile, 2 chloro (mg/m ³)	873-32-5	1	0,005
Benzonitrile, 4 chloro (mg/m ³)	623-03-0	1	0,005
Heptane, méthyl, (µg/m ³)	50985-84-7	1	68,5
Pentane, 2,4 diméthyl (µg/m ³)	108-08-7	1	86
Cyclopentane, éthyl (µg/m ³)	1640-89-7	1	5
Dodécaméthylpentasiloxane (mg/m ³) (MD3M)	141-63-9	3	0,003
Hexaméthyl disiloxane (mg/m ³) (L2 ou MM)	107-46-0	6	0,5

Substances mesurées uniquement dans le biogaz issu de boues de STEP – concentration en équivalent toluène

<i>Substances/ groupes de substances</i>	<i>N°CAS</i>	<i>n</i>	<i>Max</i>
2-octène (mg/m ³)	111-67-1	1	0,0390
Iso terpinolène (mg/m ³)	586-63-0	1	0,5700
Terpinolène (mg/m ³)	586-62-9	2	0,5800
Naphtalène, trans-décahydro (µg/m ³)	493-02-7	1	1010,000
Heptane, triméthyl (µg/m ³)	79004-86-7	1	39,000
Octane, triméthyl (µg/m ³)	98060-52-7	1	1620,0
Pentane, éthyl, (µg/m ³)	-	1	39,000
Σ méthylheptane (µg/m ³)	50985-84-7	1	169,000
Σ méthylnonane (µg/m ³)	-	1	1058,000

Σ méthylotane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	1	117,000
Cyclohexane (isomères) substitués en C4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	1190,000
Cyclohexane, éthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1678-91-7	2	106,000
Cyclohexane, butyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1678-93-9	1	1080,000
Cyclohexane, diméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	27195-67-1	1	13,000
Cyclohexane, methyl, propyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	26967-64-6	1	1550,000
Cyclohexane, triméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30498-63-6	1	125,000
Cyclopentane, diméthyl, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	28729-52-4	1	39,000
Cyclopentane, triméthyl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30498-64-7	1	39,000
>C10 (mg/m^3)	sans objet	1	79,0
alcanes + benzène substitué en C4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	1644,000
décane, 2,3 diméthyl + benzène substitué en C4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	1170,000
C10H16 + alcanes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	1410,000
1R a-pinene + cyclohexane subst. C4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	2170
isomères cyclohexane subst. C4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	1190
alpha-fellandrene + divers ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sans objet	1	909



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr