

SERVICE DE TOXICOLOGIE
Professeure Dr Corinne CHARLIER - C.Charlier@chuliege.be
Cheffe de Service, Professeure ordinaire - Experte auprès des Tribunaux
TOXICOLOGIE CLINIQUE
Dr Raphaël DENOZ
Pharmacien Biologiste
Tél. : 00-32/4 366 88 16
Raphael.Denoz@chuliege.be

Marine DEVILLE
Pharmacienne Biologiste
Tél. : 00-32/4 366 80 95
M.Deville@chuliege.be

TOXICOLOGIE MEDICO-LEGALE
A Liège et à Charleroi
Dr Raphaël DENOZ
Pharmacien Biologiste
Expert auprès des Tribunaux
Tél. : 00-32/4 366 88 16
GSM : 0498/75 70 94
Raphael.Denoz@chuliege.be

Marine DEVILLE
Pharmacienne Biologiste
Tél. : 00-32/4 366 80 95
GSM : 0498/31.13.71
M.Deville@chuliege.be

A Charleroi
Isabelle RENAUX-MUYLKENS
Pharmacienne
Experte auprès des Tribunaux
Tél. : 00-32/71 32 91 25
GSM : 0472/88 60 93
Isabelle.Muykens@chuliege.be

TOXICOLOGIE ENVIRONNEMENTALE
Dr Catherine PIRARD
Master en Sciences Chimiques
Tél. : 00-32/4 366 88 16
C.Pirard@chuliege.be

Julien CLAESSENS
Pharmacien
Tél. : 00-32/4 366 80 95
Julien.Claessens@chuliege.be

TOXICOLOGIE EN ENTREPRISE
Dr Nathalie DUBOIS
Ingénieure Industrielle
Tél. : 00-32/4 366 76 82
Nathalie.Dubois@chuliege.be

UNITE GLP – AEPT
**UNITE GLP d'Analyse et d'Evaluations
Préclinique et Toxicologique**
Dr Patrice CHIAP
Pharmacien
Tél. : 00-32/4 366 43 50
Patrice.Chiap@chuliege.be

Thomas DUBROWSKI
Bioingénieur
Tél. : 00-32/4 366 24 76
Thomas.Dubrowski@chuliege.be

Dr Nathalie DUBOIS
Ingénieure Industrielle
Tél. : 00-32/4 366 76 82
Nathalie.Dubois@chuliege.be

Liège, le 24 octobre 2019

**Avis toxicologique de C. CHARLIER concernant les mesures
pratiquées dans le et en périphérie (retombées) du site du broyeur à
métaux KEYSER & fils à Courcelles**

La filière de récupération et recyclage des métaux est une des plus importantes par le tonnage de matières traitées. Elle fait intervenir, très souvent, des broyeurs à métaux.

Les broyeurs à métaux ont divers usages, dont le plus connu est la destruction physique des véhicules hors d'usage par écrasement et fragmentation.

L'opération est potentiellement contaminante pour l'environnement et évidemment à risque pour les travailleurs qui y sont affectés.

Le procédé est susceptible de générer des polluants, principalement sous forme de poussières, d'aérosols métalliques, de composés gazeux issus de phénomènes d'échauffement et/ou de dégradation thermique de revêtements présents sur les métaux ou inhérents aux procédés de traitement eux-mêmes.

J'ai reçu, de l'Agence wallonne de l'Air et du Climat (AwAC), des tableaux compilant diverses mesures de polluants dans les retombées atmosphériques dans l'environnement des broyeurs (et, en particulier, du broyeur KEYSER = *shredding plant 1*), à l'émission, ainsi que des mesures effectuées dans différentes matières présentes sur le site KEYSER : fluff, boue du laveur à gaz et poussières.

Bien que la population ne soit pas directement exposée à ces dernières matières résiduelles présentes sur le site, elle l'est bien évidemment aux retombées atmosphériques collectées autour des sites et qui en émanent directement lors du broyage et de la manutention¹. Les chiffres sont particulièrement interpellants.

Les mesures effectuées ne concernent pas les éléments métalliques, mais des polluants que l'on peut regrouper comme suit :

¹ Vu que l'on y retrouve en grande quantité les mêmes toxiques très spécifiques.

Secrétaire de Direction
Bernadette CORNET - toxclimedileg@chuliege.be
Tél. : 00-32/4 366 76 83 - Fax : 00-32/4 366 88 89

Secrétaire administrative (Liège)
Shirley PARENT - secretoxico@chuliege.be
Tél. : 00-32/4 366 76 83 - Fax : 00-32/4 366 88 89

Secrétaire administrative (Charleroi)
Céline DEBAIX - Celine.Debaix@chuliege.be
Tél. : 00-32/71 32 91 25 - Fax : 00-32/71 47 07 25

- Polychlorobiphényles (PCBs) : mesurés soit sur base du PCB 126 soit des 6 PCBs DIN ;
- Equivalent toxicologique à la dioxine de SEVESO (PCDD/Fs + PCBs « dioxin like »)
- Retardateurs de flamme bromés (RFB) :
 - Diphényles éthers polybromés (PBDEs) : il en existe 209 congénères, la mesure a porté sur les 8 PBDEs US-EPA ; l'ATSDR a publié très récemment (2017) une valeur toxicologique par ingestion particulièrement restrictive pour le BDE47 (inclus dans les 8) ;
 - TétraBromoBisphénol A (TBBA) : principal RFB en termes de production ;
 - Biphényles polybromés (PBBs), dont la production est interdite en Europe depuis les années 2000 ;
 - HexaBromoCycloDodécane (HBCD) ;
- Composés perfluorés (PFC) :
 - PFOA : PerfluoroOctanoic Acid ;
 - PFOS : PerfluoroOctane Sulfonate ;
- Plastifiants :
 - Bisphénol A ;
 - Phtalates :
 - Diethylhexylphtalate (DEHP) ;
 - Dibutylphtalate (DBP) ;
- Tensioactif : Nonylphénol ;
- Chloronaphtalènes : PCNs ;
- Retardateurs de flamme chlorés : paraffines chlorées à chaîne courte (SCCPs) ;
- Retardateurs de flamme phosphorés : Tris (2-ChloroEthyl) Phosphate (TCEP) ;
- Hexachlorobutadiène, utilisé dans la fabrication des caoutchoucs et autres polymères,... ;
- Formaldéhyde ;
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : la mesure a porté sur le BaP, benzo(a)pyrène.

Des critères toxicologiques, établis sur base des meilleures connaissances scientifiques disponibles, s'appliquent à des **concentrations atmosphériques de polluants**, mais ne peuvent s'appliquer tels quels aux mesures de polluants dans les retombées atmosphériques.

Cependant, des **critères dérivés** peuvent être établis en prenant en considération la possible ingestion de poussières (analogie au comportement pica des jeunes enfants).

En effet, la principale voie d'exposition à ces substances est l'ingestion de poussière contaminée.

En évaluation quantitative des risques sanitaires, l'ingestion de sol est une voie d'exposition influente. Le potentiel d'exposition aux polluants du sol est plus grand pour les enfants que pour les adultes en raison du comportement de type « main bouche » plus fréquent. Il est classique d'utiliser comme valeur (Stanek, 2001) l'ingestion de 20 à 30 mg de sol (poussières) par jour mais l'utilisation de la valeur de 100 mg/jour (source : US-EPA Exposure Factors Handbook, 2011 Edition, large compilation de 2011 sur les données de diverses études, ingestion de 20 à 100 mg/jour suivant les classes d'âge) permet d'être tout à fait précautionneux.

Ainsi, des critères pour les retombées atmosphériques peuvent être facilement déduits pour les divers produits chimiques considérés sur base de valeurs toxicologiques de référence pour l'ingestion, disponibles dans la littérature scientifique spécialisée (OEHHA, US-EPA, ATSDR...).

Toxiques	Critère de qualité (retombées atmosphériques)
PCB 126 (ng/kg dw)	10
5 x (Σ 6 PCBs DIN) (ng/kg dw)	100000
BDE47 (μ g/kg dw)	45
Σ 8 PBDEs US-EPA (μ g/kg dw)	1500
PCDD/Fs + PCBs DL (ng WHO-TEQ 2005/kg dw)	1
Benzo(a)pyrène (μ g/kg dw)	12
DEHP (μ g/kg dw)	18000
DBP (μ g/kg dw)	8700
Bisphénol A (μ g/kg dw)	40
4-Nonylphénol (μ g/kg dw)	5700
PCNs (ng/kg dw)	1000
SCCPs (μ g/kg dw)	1700
Hexabromobiphényl (PBBs) (μ g/kg dw)	20
Formaldéhyde (μ g/kg dw)	7000
TBBPA (TétraBromoBisphénol A) (μ g/kg dw)	47000
HBCD (HexaBromoCycloDodécane) (μ g/kg dw)	130
TCEP (Tris(2-ChloroEthyl) Phosphate) (μ g/kg dw)	1000
PFOA (PerFluoroOctanoic Acid) (μ g/kg dw)	140
PFOS (PerFluoroOctane Sulfonate) (μ g/kg dw)	110
Hexachlorobutadiène (μ g/kg dw)	2000

Si l'on compare les données retrouvées dans le document « **POPs emissions from scrap shredders** » pour les retombées atmosphériques autour du site KEYSER (= *shredding plant 1*) aux critères ci-dessus, on constate des dépassements de plusieurs ordres de grandeur pour de multiples substances.

Notons par exemple, le PCB 126 qui atteint des valeurs de 57 à 1350 (!) ng/kg dw pour un critère fixé à 10 ng/kg dw ainsi que l'équivalent toxicologique à la dioxine de SEVESO qui

atteint un maximum de 151 ng WHO-TEQ₂₀₀₅/kg dw (!) pour un critère fixé à 1 ng WHO-TEQ₂₀₀₅/kg dw.

On peut aussi citer les 8 PBDE US-EPA qui devraient plafonner à 1500 µg/kg dw et qui atteignent des valeurs supérieures à 10895 µg/kg dw (!). A la lecture des remarques des divers laboratoires d'analyse, également transmises par l'AwAC, le niveau de contamination de certains échantillons était tel qu'il induit des problèmes pour l'obtention de résultats quantitatifs de qualité (interférences et pollution des dispositifs utilisés pour les analyses).

De la même façon, dans le document intitulé « **Keyser analyses fluff, boue laveur et poussières site prélevés en juin 2019** », on constate des dépassements tout aussi spectaculaires.

On peut s'arrêter sur le cas d'un polluant classique, le formaldéhyde, pour lequel le critère en matière de retombées atmosphériques est fixé à 7.000 µg/kg dw, lequel est déjà nettement supérieur au niveau indicatif d'une contamination sérieuse du sol de 100 µg/kg dw définie aux Pays-Bas en 2000.

Les mesures pour le formaldéhyde vont de 26.000 à 60.000 µg/kg dw !

Pour le DEHP, avec un critère fixé à 18.000 µg/kg dw, les mesures rapportées vont de 160.000 à 4.000.000 µg/kg dw.

Pour le bisphénol A, les mesures vont de 2.800 à 20.000 µg/kg dw pour un critère fixé à 40 µg/kg dw !

Et il en va de même pour la presque totalité des polluants mesurés !

Pire, pour les PCNs, seule une évaluation semi-quantitative a été possible en raison de l'importance des interférences dues à l'extrême contamination des matrices.

Sans doute encore plus préoccupant, lorsque l'on compare les valeurs ainsi rapportées dans les deux documents par rapport, non pas à des critères de qualité mais à **des valeurs réelles, correspondant à des fonds réputés peu ou moyennement contaminés**, les dépassements sont encore plus importants.

Ainsi, le PCB 126 atteint des valeurs de 2,4 (médiane) à 3,48 ng/kg dw (percentile 75) (pour un critère fixé à 10 ng/kg dw) lorsqu'il est mesuré dans le sol de surface de prairies autrichiennes. L'équivalent toxicologique à la dioxine de SEVESO atteint 1,76 ng WHO-TEQ₂₀₀₅/kg dw au percentile 75 pour un critère fixé à 1 ng WHO-TEQ₂₀₀₅/kg dw.

Les PBDEs US-EPA (seuls 6 sur les 8 ont été dosés dans les prairies autrichiennes) ne dépassent pas, dans ces sols, la valeur de 1,1 µg/kg dw au percentile 75 alors qu'ils dépassent, par exemple, largement les 10000 µg/kg dw dans la boue du laveur à gaz du site KEYSER et dans certains prélèvements de retombées autour dudit site.

Pour les composés perfluorés, une référence a été trouvée dans les sols du Vermont aux USA : le PFOA ne dépasse pas 4,9 µg/kg dw et le PFOS est mesuré à des concentrations de 0,11 à 9,7 µg/kg dw. Le PFOS est mesuré, dans la boue du laveur à gaz dont nous parlons ici, à une concentration de 340 µg/kg dw !

On peut encore proposer une autre comparaison, avec cette fois des mesures effectuées en Chine : les sols d'une zone rurale proche de Shanghai (Chongming Island) renferment de 0,42 à 420 µg/kg dw de SCCPs (moyenne : 9,6 µg/kg dw), contre une concentration de 100000 µg/kg

dw (!!!) dans la boue du laveur à gaz, et des sols d'une zone industrialisée renferment de 0,123 à 363 µg/kg dw d'HBCD, avec une valeur moyenne à 7,2 µg/kg dw, alors que ce paramètre atteint la valeur de 710 µg/kg dw dans la boue dudit laveur.

Toutes ces valeurs « de fonds » sont bien inférieures aux critères fixés pour les retombées atmosphériques et renforcent *a fortiori* le caractère particulièrement élevé des valeurs retrouvées dans les prélèvements qui font l'objet de cet avis.

La contamination appréciée à la lumière de ces divers éléments est donc particulièrement préoccupante, car les produits chimiques concernés sont dotés de toxicités importantes et variées.

On peut noter, dans un souci de simplification :

- Des effets « sans seuil » :
 - des effets cancérogènes : pour le benzo(a)pyrène (classé 1 au CIRC), pour les PCBs (groupe 1 du CIRC), PCBs dioxin-like (groupe 1 du CIRC), formaldéhyde (classé 1 pour le CIRC), PFOA (cancérogène possible pour US-EPA), PFOS (cancérogène possible pour US-EPA),
 - des effets « perturbateurs endocriniens » : PCBs, PCDD/Fs, PBDEs, PFOA, PFOS, DEHP, DBP, nonylphénol, bisphénol A, TBBPA,
 - des effets reprotoxiques : DBP, DEHP, ... ;
- Divers effets avec seuil comme des toxicités hépatiques, neurologiques, rénales, métaboliques.

Il ne me semble pas nécessaire de détailler dans cet avis la toxicité potentielle de chacune des substances retrouvées ici en concentration particulièrement élevée.

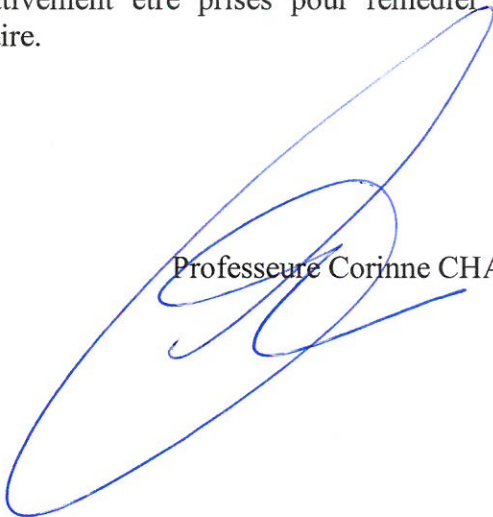
Les effets cancérogènes et les effets perturbateurs endocriniens sont des effets qui résultent d'un mécanisme de toxicité chronique ou à long terme. Les PCBs, les phtalates, le bisphénol A, entre autres, ont été régulièrement soupçonnés puis reconnus assez largement comme agents causals, ou comme facteurs de risque de pathologies endocriniennes parmi lesquelles le cancer du sein, l'hypofertilité masculine ou la puberté précoce. Ce sont en effet les perturbations de l'axe des stéroïdes sexuels qui sont le mieux décrites dans la littérature. Mais l'axe des stéroïdes sexuels n'est pas le seul concerné. L'exposition à ces mêmes produits chimiques est susceptible d'entraîner des perturbations pouvant conduire à l'obésité et/ou au diabète par dysrégulation du métabolisme énergétique sous le contrôle de la fonction thyroïdienne. D'autres effets toxiques des produits chimiques à effet perturbateur endocrinien concernent le cerveau : lors d'une exposition fœtale, le ratio entre matière blanche et matière grise est modifié, avec risque d'apparition de troubles du spectre autistique chez l'enfant ; des problèmes de vigilance, une baisse du quotient intellectuel, des altérations de la santé mentale sont aujourd'hui mis en rapport avec l'exposition aux perturbateurs endocriniens.

Ainsi, les perturbateurs endocriniens peuvent agir sur de multiples cibles biologiques (transmetteurs, enzymes, hormones, récepteurs, ...), ce qui explique la complexité du problème

accentuée par le grand nombre de produits chimiques concernés et qui sont susceptibles d'être retrouvés dans les différents compartiments de notre environnement.

En conclusion, mon avis sur les deux documents reçus de l'AwAC est le suivant :

- 1) Il ne fait aucun doute que les produits chimiques, mis en évidence dans des prélèvements spéciaux (fluff, boue du laveur à gaz ou poussières) contaminent l'entièreté du site d'exploitation et se retrouvent dans les retombées atmosphériques dans l'environnement proche ;
- 2) Le niveau de dépassement des critères établis pour les retombées atmosphériques et la dangerosité des produits chimiques concernés sont tels que l'on peut parler ici de danger qui met gravement en péril la protection de l'environnement et la sécurité ou la santé de la population, qu'il s'agisse de travailleurs du site ou de la population riveraine ;
- 3) Des mesures doivent impérativement être prises pour remédier à cette situation inacceptable sur un plan sanitaire.



Professeure Corinne CHARLIER