



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 203887 - 2079442 - v4.0

08/06/2023

Recensement des substances toxiques (ayant un impact potentiel à court, moyen et long terme) susceptibles d'être émises par un incendie - Ω 16

PRÉAMBULE

Les rapports Oméga sont la propriété de l'INERIS. Il n'est accordé aux utilisateurs qu'un droit d'utilisation n'impliquant aucun transfert de propriété.

Le rapport Oméga est établi sur la base des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur, ainsi que des pratiques et méthodologies développées par l'INERIS. Bien que l'INERIS s'efforce de fournir un contenu fiable, il ne garantit pas l'absence d'erreurs ou d'omissions dans ces documents.

Ce rapport est destiné à des utilisateurs disposant de compétences professionnelles spécifiques dans le domaine des risques accidentels. Les informations qu'il contient n'ont aucune valeur légale ou réglementaire. Ce sont des informations générales et ne peuvent, en aucun cas, répondre aux besoins spécifiques de chaque utilisateur. Ces derniers seront donc seuls responsables de l'utilisation et de l'interprétation qu'ils feront des rapports. De même, toute modification et tout transfert de ces documents se fera sous leur seule responsabilité.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra, en aucun cas, être engagée à ce titre. En toute hypothèse, la responsabilité de l'INERIS ne pourra être retenue que sur la base de la version française de ces rapports.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION GENERALE

Rédaction : TRUCHOT BENJAMIN ; JOUBERT LAURIS; PERRONNET KAREN

Vérification : CHAUMETTE SYLVAIN; BOUET REMY

Approbation : Document approuvé le 08/06/2023 par PIQUETTE BERNARD

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Benjamin Cea, Serge Collet, Adrien Dermigny, Vincent Fuvel, Nicolas Karoski, Adrien Troise, Hugues Biaudet, Ahmad El-Masri, Arnaud Papin

Table des matières

1.	Introduction	11
2.	Analyse d'incendies significatifs	13
2.1	Incendie ayant eu un impact majeur sur la pollution de l'air et ayant conduit à des dépôts ..	13
2.1.1	Incendie de Lubrizol-Normandie Logistique (France - 2019).....	13
2.1.2	Incendie de la cathédrale Notre Dame de Paris (France - 2019)	14
2.1.3	Sao Francisco do Sul – (Brésil – 2013)	14
2.1.4	Lac Megantic (Canada - 2013)	15
2.1.5	West Fertilizer Company (US – 2013)	16
2.1.6	Incendie de Macassar (Western Cape, Afrique du Sud - 1995)	16
2.1.7	Incendies de pneumatiques.....	17
2.2	Incendies ayant eu un effet majeur via le ruissellement des eaux d'incendie	18
2.2.1	Incendie de la station Seine aval du SIAAP (France - 2019).....	18
2.2.2	L'incendie de la société Sandoz (Suisse - 1986).....	18
2.2.3	Incendie d'un entrepôt de peinture (Dayton, Ohio, 27/05/1987).....	18
3.	Mécanismes de formation des polluants majeurs	19
3.1	Devenir du carbone	19
3.2	Comportement des halogénés	20
3.3	Devenir de l'azote	21
3.3.1	Nox thermiques.....	21
3.3.2	NOx prompt	21
3.3.3	Fuel NOx.....	21
3.4	Cas particulier du soufre.....	22
3.4.1	Cas des feux de soufre.....	22
3.4.2	Cas des combustibles contenant du soufre	22
3.5	Phosphore	22
3.6	Particules de suies.....	23
3.6.1	Nature chimique des particules produites et constitutives des suies.....	23
3.6.2	Mécanisme de formation des suies dans les incendies.....	23
3.7	HAP	25
3.7.1	Description des HAP.....	25
3.7.2	Mécanismes de formation des HAP dans les incendies.....	25
3.8	Dioxines, furanes et PCB.....	25
3.8.1	Description des dioxines, furanes et PCB	25
3.8.2	Mécanisme de formation des PCDD/DF.....	26
3.9	Les composés organiques volatils.....	27
3.10	Métaux.....	27
3.11	Cas particulier des phénomènes de décomposition thermique.....	28
3.12	Influence de l'extinction sur l'incendie	28
3.12.1	Modification des émissions atmosphériques durant l'extinction	28
3.12.2	Toxicité des eaux d'extinction.....	28

4.	Données d'émissions disponibles	29
4.1	Emissions de CO/CO ₂	29
4.1.1	Influence de la ventilation du foyer	29
4.1.2	Influence de la présence d'oxygène dans la molécule	30
4.2	Emissions de composés halogénés	30
4.2.1	Devenir du Chlore	30
4.2.2	Devenir du Fluor	31
4.2.3	Devenir du Brome	31
4.3	Emissions d'oxydes d'azote	31
4.3.1	Devenir de l'azote présent dans le combustible	31
4.3.2	Evaluation expérimentale de la formation de NOx thermique dans les incendies	32
4.3.3	Evaluation expérimentale de la présence de NOx prompt dans les incendies	33
4.3.4	Influence de la ventilation sur le devenir de l'azote du combustible	33
4.3.5	Influence du foyer environnant sur le dégagement de composés azotés	33
4.3.6	Synthèse sur la formation de composés azotés dans les incendies	35
4.4	Devenir du soufre	35
4.5	Emissions de HAP	35
4.6	Emissions de PCDD/DF	36
4.7	Emissions de COV	38
4.8	Influence de l'extinction	39
4.8.1	Toxicité des eaux d'extinction	39
4.8.2	Influence de l'extinction sur les émissions	39
4.9	Synthèse des éléments existants	40
5.	Essais complémentaires réalisés en 2021	41
5.1	Description de l'installation expérimentale	41
5.1.1	Dispositif expérimental	41
5.1.2	Métrologie	41
5.1.3	Calibration du débit d'eau	42
5.1.4	Liste des essais réalisés	42
5.2	Analyse des résultats	43
5.2.1	Caractéristiques thermiques des foyers	43
5.2.2	Gaz émis	46
5.2.3	Emissions de COV	52
5.2.4	Emissions des HAP	54
5.2.5	Emissions de PCDD/DF	56
5.2.6	Emissions de particules de suies	58
5.2.7	Influence de l'extinction	59
6.	Synthèse relative à la composition des fumées d'incendie	63
6.1	Devenir des éléments chimiques pour l'évaluation de la toxicité accidentelle	63
6.2	Facteurs d'émission des composés responsables de la toxicité chronique	64
6.3	Toxicité des eaux d'extinction	64
7.	Comportement du panache de fumée	65

7.1	Cas d'un incendie en milieu ouvert.....	65
7.1.1	Equations du modèle d'Heskestad	65
7.1.2	Mise en application des corrélations d'Heskestad sur un incendie en milieu ouvert	67
7.1.3	Evaluation de la pertinence et des limites de l'approche.....	68
7.2	Cas d'un incendie dans un bâtiment avec perte de la toiture.....	68
7.2.1	Mise en application du couple Flumilog / formulations d'Heskestad	68
7.2.2	Evaluation de la pertinence et des limites de l'approche.....	70
7.3	Cas d'un incendie dans un bâtiment avec toiture résistante	72
8.	Comportement des polluants dans l'environnement pour les principales familles chimiques	73
8.1	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	73
8.2	Métaux.....	75
8.3	Composés organiques volatils.....	75
8.4	Dioxines/furanes chlorées	77
9.	Prise en compte des données toxicologiques	78
9.1	Sélection des valeurs toxicologiques utilisables.....	78
9.1.1	Durée d'exposition	78
9.1.2	Type d'effet.....	79
9.1.3	Types de valeurs	79
9.2	Valeurs disponibles pour les substances identifiées dans ce rapport	80
10.	Estimations a posteriori des polluants émis par quelques incendies majeurs.....	81
10.1	Incendie de l'entrepôt Allopedeu	81
10.2	Incendie du Lac Megantic.....	81
11.	Références	82
12.	Liste des annexes.....	86
Annexe I : Emissions des feux de pneumatiques.....		87
I.1	Composition chimique des pneumatiques.....	87
I.2	Nature des composés émis en cas d'incendie	87
I.2.1	Composés induisant une toxicité accidentelle.....	87
I.2.2	Emissions de COV	87
I.2.3	Emissions de HAP	88
I.2.4	Emissions de métaux	89
I.3	Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales.....	90
Annexe II Le pyralène et les polychlorobiphényles		91
II.1	Composition chimique des PCB	91
II.2	Nature des composés émis en cas d'incendie	92
II.2.1	Composés induisant une toxicité accidentelle.....	92
II.2.2	Autres composés émis	92
II.3	Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales.....	92
Annexe III Les produits phytosanitaires et assimilés.....		93
III.1	Composition chimique des produits phytosanitaires	93
III.2	Nature des composés émis en cas d'incendie	94
III.2.1	Composés induisant une toxicité accidentelle.....	94

III.2.2 Emission de COV	94
III.2.3 Emission de HAP	94
III.2.4 Emission de PCDD/DF et PCB.....	95
III.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales	95
Annexe IV Hydrocarbures	96
IV.1 Composition chimique des hydrocarbures liquides	96
IV.2 Nature des composés émis en cas d'incendie	96
IV.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle	96
IV.2.2 Emissions de COV	96
IV.2.3 Emissions de HAP	96
IV.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales	97
Annexe V Les plastiques	98
V.1 Composition chimique des plastiques	98
V.2 Nature des composés émis en cas d'incendie	99
V.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle	99
V.2.2 Emission de COV	100
V.2.3 Emission de HAP	100
V.2.4 Emission de PCDD/DF.....	102
V.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales	103
Annexe VI Synthèse des essais	105

Table des figures

Figure 1 : Transfert entre la source et les matrices environnementales, reproduit de [7]	11
Figure 2 : Photographie du panache de fumées résultant de l'incendie des sites Lubrizol et Normandie Logistique	13
Figure 3 : Incendie de la cathédrale Notre Dame	14
Figure 4 : Panache observé lors de la décomposition auto-entretenu d'engrais	15
Figure 5 : Panache de fumées lors de l'incendie de Lac Megantic [22]	15
Figure 6 : Vue du panache du feu de soufre à Macassar	16
Figure 7 : Image du satellite SIVIRI lors du feu de soufre d'Al-Mishrak, selon [19]	17
Figure 8 : Panache dégagé par l'incendie de l'entrepôt de pneumatiques de Valence	17
Figure 9 : Evolution de la quantité d'acétylène produite en fonction de la richesse pour une flamme de CH_4/O_2 , d'après [49]	20
Figure 10 : Schéma réactionnel de formation de NO_x à partir de l'azote présent dans le combustible, selon [48]	22
Figure 11 : Séquence des réactions conduisant à la formation des suies, selon [36]	23
Figure 12 : Evolution du taux volumique de suies en fonction de la température, du rapport C/O et de la pression, selon Böhm [37]	24
Figure 13 : Exemple des HAP	25
Figure 14 : Structure moléculaire des dioxines (gauche) et furanes (droite)	25
Figure 15 : Structure moléculaire des PCB	26
Figure 16 : Mécanisme de formation des dioxines à partir de précurseurs organiques	27
Figure 17 : Influence de la proportion d'oxygène sur la production de CO et de suies	29
Figure 18 : Influence de la proportion d'oxygène sur la production COV	30
Figure 19 : Influence de la concentration d'oxygène et donc de la température de flamme sur la production de NO_x	32
Figure 20 : Concentration en NO_x mesurée lors d'un essai FPA sur un feu de magnésium	32
Figure 21 : Concentration en NO_x mesurée lors d'essais au FPA sous air ambiant et sous air enrichi	33
Figure 22 : Schéma de principe de l'essai de combustion de la mousse PU seule	34
Figure 23 : Schéma de principe de l'essai de combustion de la mousse PU avec une charge de 340 kg de bois	34
Figure 24 : Répartition des HAP produits lors d'un incendie de pneumatiques	36
Figure 25 : Quelques facteurs d'émissions de dioxines selon les données de la littérature	37
Figure 26 : Proportion de COV lors du brûlage de pneumatiques, selon [71]	38
Figure 27 : Evolution des concentrations dans le panache pendant la phase d'arrosage de l'incendie	39
Figure 28 : Concentration en COV dans les fumées d'incendie	40
Figure 29 : Schéma de l'installation expérimentale	41
Figure 30 : Evolution de la fraction radiative au cours de quelques essais incendie	44
Figure 31 : Evolution de la fraction radiative en fonction du diamètre caractéristique du foyer, selon Koseki [80]	44
Figure 32 : Evolution de la fraction radiative pour des feux d'heptane de 0,5 et 2 m ²	45
Figure 33 : Evolution de la vitesse de combustion selon la taille du foyer pour des combustibles liquides, d'après Blinov et Kyudyakov [81]	45
Figure 34 : Profil vertical adimensionné de température pour les feux de nappe d'acétone (0,25 m ²), d'heptane (0,25 m ²) et d'huile (0,5 m ²)	46
Figure 35 : Concentration en oxygène en aval du foyer pour le bucher d'OSB, pic de puissance à 700 kW	47
Figure 36 : Rapport CO/CO_2 pour le bucher d'OSB, pic de puissance à 700 kW	47
Figure 37 : Rapport CO/CO_2 pour le feu de nappe d'huile, pic de puissance à 500 kW	48
Figure 38 : Taux d'émission de monoxyde d'azote pour quelques combustibles	50
Figure 39 : Evolution de la température au droit du foyer	51
Figure 40 : Facteurs d'émission de COV_1 pour certains essais de la campagne	52
Figure 41 : Facteurs d'émission de formaldéhyde pour certains essais de la campagne	53
Figure 42 : Proportion des différents HAP émis lors des feux de bois, huiles, contre-plaqué, PEHD et PVC	55
Figure 43 : Proportion des différents HAP condensables émis lors des feux de bois, huiles, contre-plaqué, PEHD et PVC	55

Figure 44 : Proportion des différents HAP émis lors de plastiques en mélange avec et sans extinction	56
Figure 45 : Evolution du facteur d'émission de chlorure d'hydrogène pour les produits sur lesquels les émissions de dioxine ont été mesurées	57
Figure 46 : Proportion des différents congénères de dioxine mesurés	57
Figure 47 : Proportion des différents congénères de furanes mesurés.....	58
Figure 48 : Distribution de diamètres de particules pour les essais réalisés.....	58
Figure 49 : Photographies de particules obtenues au MET	59
Figure 50 : Quantités émises des différents congénères de dioxine mesurés pour un mélange de PE/PVC/PMMA.....	60
Figure 51 : Quantités émises des différents congénères de HAP mesurés pour un mélange de PE/PVC/PMMA.....	61
Figure 52 : Evolution de la puissance au cours de l'incendie pour les cas plastiques avec et sans arrosage	61
Figure 53 : Evolution de l'opacité des fumées au cours de l'incendie pour les cas plastiques avec et sans arrosage.....	62
Figure 54 : Vue schématique d'un panache d'incendie et grandeurs thermocinétiques, selon Heskestad [91].....	66
Figure 55 : Courbe de puissance obtenue au moyen du logiciel Flumilog.....	69
Figure 56 : Evolution des caractéristiques du panache au cours du temps	70
Figure 57 : Courbe de puissance et caractéristiques du panache estimées pour l'incendie sur site Allopneu.....	71
Figure 58 : Photographies prises lors de l'incendie du site d'Allopneu	71
Figure 59 : Représentation schématique d'un incendie confiné, selon Karlsson et Quintière [94].....	72
Figure 60 : Représentation schématique de la démarche de prise en compte des effets sanitaires	78
Figure 61 : Proportion de COV lors du brulage de pneumatiques.....	88
Figure 62 : Répartition des HAP produits lors d'un incendie de pneumatiques	88
Figure 63 : Proportion relative des HAP émis lors de brulage de pneumatiques, et susceptibles de condenser lors du transport.....	89
Figure 64 : Proportion relative des métaux émis lors de brulage de pneumatiques.....	90
Figure 65 : Proportion de chaque composé dans les émissions de HAP.....	97
Figure 66 : Proportion des différents HAP dans les émissions pour des plastiques seuls.....	101
Figure 67 : Proportion pour des plastiques en mélange avec et sans extinction	101
Figure 68 : Proportion de chaque congénère de PCDD (haut) et PCDF (bas) dans les émissions	102

Résumé

Les incendies survenus en 2019, en particulier celui de Normandie Logistique / Lubrizol, ont mis en évidence l'importance de mieux caractériser les émissions, notamment atmosphériques, en cas de sinistre. Cette nécessité concerne à la fois les substances pouvant induire des effets de toxicité aiguë mais également celles pouvant être à l'origine d'effets chroniques. Au-delà de cet incendie, le retour d'expérience sur les incendies majeurs met en évidence de nombreuses situations au cours desquelles la question de la composition des fumées et de l'impact éventuel sur le voisinage et sur l'environnement de celles-ci.

Pour répondre à ce besoin, une analyse théorique, bibliographique et expérimentale a été réalisée.

L'analyse bibliographique montre que, si des données existent, elles sont généralement dispersées, c'est-à-dire qu'il est rare de trouver dans la littérature les facteurs d'émissions pour les différentes familles chimiques d'intérêt. Cette analyse bibliographique met également en évidence la variabilité des facteurs d'émission en fonction de la configuration de l'incendie, un même produit mais des conditions de feu différentes conduisent à des facteurs d'émissions sensiblement différents.

Sur le plan théorique, s'il est possible de déterminer des grandes tendances concernant les mécanismes de formation des polluants, la complexité des réactions chimiques mises en œuvre lors des incendies sont telles que la prédiction des facteurs d'émissions reste aujourd'hui impossible.

Une analyse expérimentale des émissions peut permettre d'apporter des éléments relatifs à la quantification de ces facteurs d'émission ou, plus exactement, des ordres de grandeurs de ces facteurs d'émission. Toutefois, si la mesure de certains composés est relativement classique et simple à mettre en œuvre, oxydes de carbone, la mesure de l'ensemble des facteurs d'émissions lors d'un incendie en laboratoire exige la mise en place de manière simultanée des techniques complexes à la fois pour la réalisation des prélèvements et leurs analyses en laboratoire. Dans le cadre de ce travail, une douzaine d'essais a été réalisée afin de fournir des éléments relatifs aux facteurs d'émission de ces substances, telles que le bois ou des plastiques, ou produits combustibles, comme les batteries ou du matériel informatique.

La caractérisation des émissions estimées, il reste ensuite à caractériser la dispersion du panache. Ce rapport propose différentes méthodes, basées sur les éléments disponibles dans la littérature, pour caractériser le terme source de l'incendie et notamment le débit de fumées et les caractéristiques du mélange air et fumées. Ces données permettent ensuite de calculer la dispersion du panache au moyen d'un outil de calcul de dispersion atmosphérique, tant pour les effets aigus en champ proche que pour les dépôts potentiels à plus grande distance.

Ce rapport fourni également des éléments relatifs au comportement des polluants émis dans l'environnement, comme leur persistance ou leur toxicité.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Recensement des substances toxiques (ayant un impact potentiel à court, moyen et long terme) susceptibles d'être émises par un incendie, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 203887 - v4.0, 08/06/2023.

1. Introduction

Au cours de l'année 2019, deux incendies à fort impact médiatique se sont produits en France :

- l'incendie de la cathédrale Notre-Dame de Paris, le 15 avril, cathédrale dont la couverture était constituée de plomb ;
- l'incendie des installations de l'usine Lubrizol de Rouen et de Normandie Logistique, le 26 septembre.

Pour ces deux incendies, comme pour nombre d'incendies de plus faible ampleur, la question des impacts sur l'environnement, à court, moyen et long terme, est apparue rapidement. Pour ces deux sinistres, l'impact environnemental a été évalué au moyen de mesures sur le terrain [1][2], associés à des modélisations de la dispersion du panache et de ses retombées [3][4] mais les délais de réalisation de telles études et analyses sont parfois importants.

Les différents transferts entre la source à l'origine des impacts environnementaux et les compartiments environnementaux peuvent être illustrés via par le schéma de la norme 26367-1 [7], reproduit sur la *Figure 1*, qui illustre ces mécanismes. A noter que ce guide traite des émissions des incendies, il n'inclut pas l'évaluation des risques pour les écosystèmes (ERE) qui font l'objet d'un autre document [8].

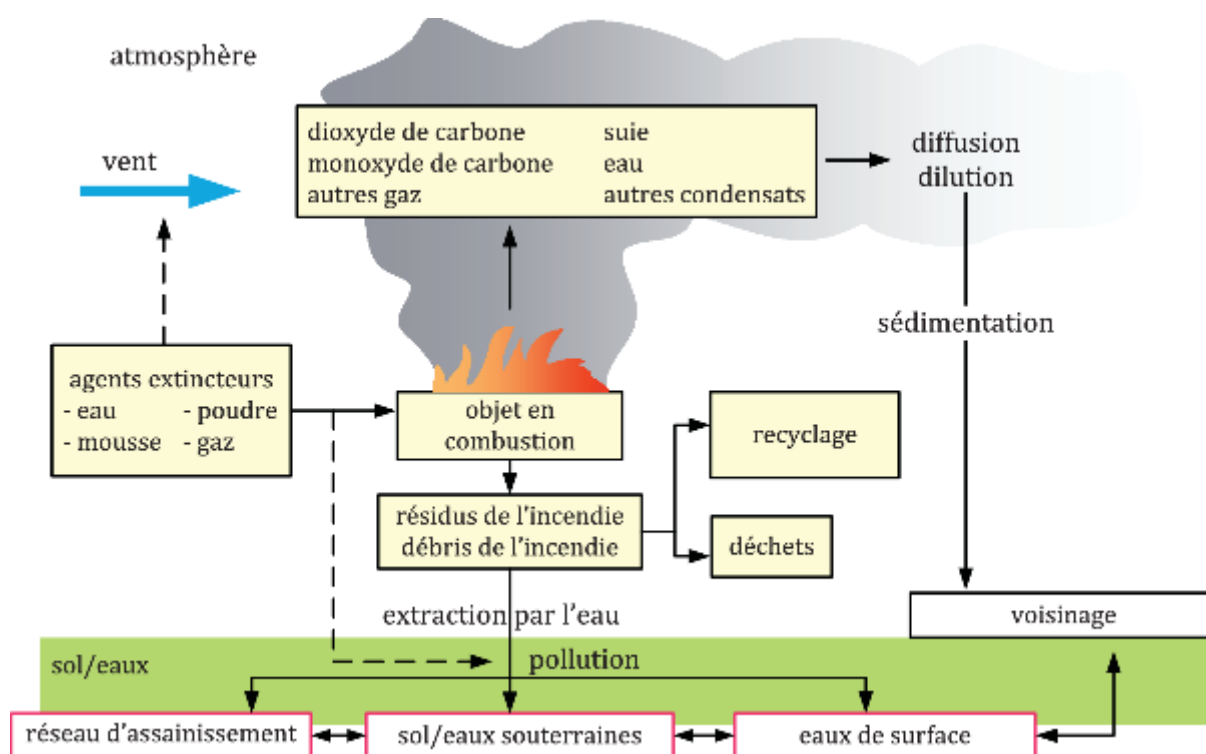


Figure 1 : Transfert entre la source et les matrices environnementales, reproduit de [7]

Si ce schéma paraît relativement simple, il met en évidence les mécanismes de transfert des polluants, facteurs d'émission vers l'air ou les eaux d'extinction, mécanisme de transport et de retombées atmosphériques. Le point de départ de l'évaluation de l'impact environnemental des incendies réside ainsi, pour la première étape, dans l'évaluation des quantités émises de chacun des polluants, généralement dénommé facteur d'émission (FE), pour mémoire la notion de facteur d'émission se rapporte à une quantité de polluant émise par unité de masse de produit consommée par l'incendie, les FE sont exprimés en g/g, gramme de polluant par g de matière brûlée. Cette notion est à distinguer des flux d'émission de polluants, quantité de polluant émise par unité de temps exprimés en g/s, gramme de polluant émis par seconde. L'objet de ce rapport est de détailler les émissions d'un incendie dans le but d'améliorer les connaissances sur ces FE. Le présent rapport ne porte pas sur la quantification des substances qui font l'objet de mécanismes directs de transfert (sans passer par des phases de re-déposition de substances d'abord entraînées par le panache) via les eaux d'incendie ou de ruissellement dans le système hydrologique ou les sols.

En particulier, à l'issue des travaux réalisés, la déclinaison pratique de la méthodologie a été réalisée avec la mise à jour du rapport relatif aux émissions de composés toxiques pour 5 produits types [5]. Cette mise à jour a été effectuée, dans le présent rapport, sous la forme de fiches unitaires pour chacun des produits présentés en annexe afin de faciliter des mises à jour ou des ajouts de fiches spécifiques pour un produit.

Ce présent document annule et remplace le rapport Ineris Ω16, « Toxicité et dispersion des fumées d'incendie : Phénoménologie et modélisation des effets », daté de 2005.

Le présent rapport est structuré selon les chapitres suivants :

- Analyse d'incendies significatifs : ce chapitre a pour objet, sur la base des différentes grandeurs disponibles, de revenir, de manière quantifiée, sur un certain nombre de sinistres majeurs de ces dernières années.
- Mécanisme de formation des polluants majeurs : afin de permettre une meilleure lecture des facteurs d'émission (FE) et d'estimer certains ordres de grandeurs, ce chapitre présente les mécanismes, souvent complexes, de génération des composés chimiques toxiques lors des incendies.
- Eléments expérimentaux disponibles : avant de réaliser une nouvelle campagne d'essais, une analyse des données disponibles tant dans les archives de l'Ineris que dans la littérature a été réalisée et est présentée dans ce chapitre.
- Essais complémentaires : ce chapitre présente les essais réalisés dans le cadre de la présente étude et les enseignements qui en sont tirés.
- Comportement du panache de fumées : au-delà des facteurs d'émission il convient, pour la modélisation des conséquences des incendies, de disposer de ses caractéristiques thermocinétiques, ce dernier chapitre revient sur ces notions et les modèles disponibles pour les estimer.
- Comportement des polluants dans l'environnement pour les principales familles chimiques : ce chapitre décrit les modes de transport et de dépôt des différentes familles de produits générés par un incendie dans l'environnement.
- Prise en compte des données toxicologiques : ce chapitre précise les données toxicologiques disponibles selon les durées d'exposition des personnes, à noter qu'il ne traite que de l'aspect sanitaires et toxicologiques, les autres aspects, éco-toxicologiques par exemple, ne sont pas abordés.
- En annexe : Fiche relative aux émissions de composés toxiques pour 5 produits types.

Il convient enfin de préciser que l'analyse qui est faite dans ce rapport porte plus spécifiquement sur des incendies en milieu ouvert, certaines conclusions ou interprétations sont à considérer avec la plus grande prudence pour une transposition à un feu se déroulant à l'intérieur d'un local : en effet, lors du développement d'un feu en milieu confiné conventionnel (immeubles d'habitation, ERP, ...), la dilution des émissions toxiques est assez rapidement contrariée et conditionnée par la disponibilité locale de l'air de combustion et il est bien connu que les effets irréversibles voire létaux dans ces conditions - sauf exception- sont associés aux émissions du seul monoxyde de carbone, tant que le bâti résiste au feu.

2. Analyse d'incendies significatifs

Il est possible de distinguer les grands incendies passés de diverses manières pour illustrer leur impact environnemental. Ils sont généralement distingués par la nature des produits impliqués initialement [6][7]. Il a été fait le choix ici de les distinguer principalement au travers de leur principaux impacts :

- impact sur l'atmosphère via les fumées de l'incendie et les dépôts induits ;
- impact sur les sols et les eaux via les eaux d'extinction.

Bien évidemment certains incendies majeurs ont eu un impact sur les différentes matrices et ne seront cités que pour l'une d'entre elles. Une analyse de certains incendies est également proposée par Martin et al. [9].

2.1 Incendie ayant eu un impact majeur sur la pollution de l'air et ayant conduit à des dépôts

2.1.1 Incendie de Lubrizol-Normandie Logistique (France - 2019)

Le 26 septembre 2019, un incendie de très grande ampleur est survenu sur les sites des sociétés Lubrizol et Normandie Logistique, situées à proximité immédiate de la ville de Rouen. Ces sociétés sont spécialisées, respectivement, dans la fabrication de lubrifiants spécifiques pour Lubrizol et le stockage de divers produits, dont des lubrifiants, pour Normandie Logistique. Au plus fort du sinistre, une nappe d'hydrocarbures de plus de 20 000 m² était en feu, dégageant un important panache de fumées au-dessus de la ville.



Figure 2 : Photographie du panache de fumées résultant de l'incendie des sites Lubrizol et Normandie Logistique

Dans une telle situation, la connaissance de la composition du panache de fumée représente un enjeu majeur pour la bonne gestion des risques et l'information des populations. Comme pour nombre d'incendies, sous l'effet de l'entraînement d'air important, créant une dilution des composés chimiques, mais également de l'effet ascensionnel induit par la puissance du feu, la toxicité accidentelle, au sens des effets irréversibles et létaux, reste limitée dans le voisinage du sinistre. Il convient toutefois de considérer les émissions de composés présentant une toxicité sur le long terme et susceptible de générer un impact sur la santé des populations ou sur l'environnement. A noter qu'au-delà de ces effets potentiels à long terme, les effets transitoires et d'inconfort peuvent être également pris en compte. Cet incendie a mis en exergue la nécessité de développer des connaissances dans ce domaine.

Par ailleurs, lors de ce sinistre, une partie des eaux d'extinction s'est écoulee vers la Seine et une stratégie de confinement des eaux dans une darse située à proximité du sinistre a été mise en place par les services de secours pour limiter la pollution du fleuve.

2.1.2 Incendie de la cathédrale Notre Dame de Paris (France - 2019)

Le 15 avril 2019, un incendie se déclare dans les combles de la cathédrale Notre Dame, et se propage à l'ensemble de la charpente, [3]. Se produit alors un incendie majeur en plein cœur de Paris.



Figure 3 : Incendie de la cathédrale Notre Dame

L'une des particularités de la cathédrale Notre Dame est d'être recouverte de tuiles de plomb. La présence d'une telle quantité de plomb, plus de 460 t¹, a fait l'objet d'études sur les conséquences sanitaires possibles de l'incendie induites par les dépôts de plomb au voisinage. Des éléments détaillés sur cet incendie et, en particulier, la modélisation des zones de dépôt d'oxyde de plomb sont disponibles dans le rapport INERIS relatif à la dispersion du plomb lors de l'incendie de la cathédrale Notre-Dame de Paris [3].

Situé à proximité immédiate de la Seine, le risque de pollution est également considéré avec la vérification de l'absence de plomb par les stations d'épuration situées en aval du sinistre.

2.1.3 Sao Francisco do Sul – (Brésil – 2013)

Le 24 septembre 2013, une décomposition auto-entretenue (DAE) d'engrais composé se déclenche dans cette localité du Sud-Est brésilien avec le dégagement d'un panache très important de fumées, Figure 4. Cet incident survient dans un bâtiment de 4 500 m², dont 3 300 m² dédiés au stockage d'engrais, l'autre partie étant dédiée à des activités de logistiques. Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'un incendie, cet accident met en évidence le potentiel toxique de ce type de phénomène. Pour la suite, si certaines approches de modélisation détaillées dans ce rapport sont exploitables dans de telles circonstances, les cas de DAE ne sont pas traités explicitement dans le présent document.

¹ 210 t pour la toiture et 250 t pour la couverture de la flèche



Figure 4 : Panache observé lors de la décomposition auto-entretenue d'engrais

2.1.4 Lac Megantic (Canada - 2013)

Le 6 juillet 2013, un train constitué de 72 wagons remplis de pétrole a déraillé près de la ville de Lac Megantic au Canada [20][21]. Ce déraillement a conduit au déversement et l'incendie d'environ 5 700 m³ de pétrole avec propagation de l'incendie en surface et via des installations souterraines. La lutte contre l'incendie a duré 2 jours et plus de 2 000 personnes ont dû être évacuées. Cet incendie a conduit à la mort de 47 personnes et a fait de nombreux blessés. Outre le panache de fumées, 80 km de la rivière Chaudière ont été pollués, entraînant une mortalité importante de la faune aquatique. Les activités nautiques, pêche et baignade, ont été interdites, tout comme le prélèvement d'eau pour la consommation humaine, et ce pendant plus de 2 mois.

La panache de fumées produit était particulièrement important, Figure 5.



Figure 5 : Panache de fumées lors de l'incendie de Lac Megantic [22]

2.1.5 West Fertilizer Company (US – 2013)

Une explosion consécutive à un incendie dans un stockage d'engrais de la compagnie WFC (West Fertilizer Company) a eu lieu le 17 avril 2013 (Object: Warehouse fertiliser storage). L'incendie a concerné des semences et la structure en bois du bâtiment, cet incendie a ensuite conduit à l'explosion de 50 t environ d'engrais à base de nitrate d'ammonium. Les faits sont décrits de manière détaillée dans les références [23][24]. Les dégâts principaux associés à ce sinistre majeur sont dus aux effets de l'explosion consécutive à l'incendie initiateur, avec 15 morts, dont 14 pompiers, plus de 250 blessés ainsi que de très sérieux dommages à l'environnement bâti (dont des établissements scolaires, un EPHAD...).

2.1.6 Incendie de Macassar (Western Cape, Afrique du Sud - 1995)

Lors de cet incendie, plus de 7 000 tonnes de soufre ont brûlé conduisant à la libération dans l'atmosphère de plus de 14 000 t de SO₂, gaz particulièrement toxique et intrinsèquement lourd. Des éléments détaillés relatifs à cet incendie sont disponibles dans [16] et [18]. Il s'agit à ce jour du seul incendie accidentel en milieu ouvert ayant conduit à des décès dans la population au voisinage du site. Plusieurs personnes (les données évoquent jusqu'à 15 personnes, le nombre de victimes indiquées varie toutefois fortement selon la source) sont, en effet, mortes en conséquence de leur exposition au SO₂.

Avant l'incendie, le soufre était stocké en 3 piles de 3 m de hauteur et sur une surface totale au sol de 200x130 m² chacune, la masse totale de soufre était de plus de 15 000 t pour l'ensemble du stockage, Pour mémoire, un stockage local aussi massif de soufre s'explique du fait des sanctions induites par l'Apartheid. Un feu de végétation aux alentours du site (lequel a, d'ailleurs, entraîné une certaine confusion sur la nature critique des produits impliqués dans cet incendie). Cet incendie a duré plus de 20 h.

Il est intéressant de noter que la cotation de cet incendie au travers de l'échelle européenne des accidents est de 0, cotation réalisée par manque d'information sur les conséquences réelles du sinistre.

Il convient enfin, pour cet incendie, de faire le lien avec les feux de soufre déclenchés en Irak, Al-Mishrak en 2016. Il s'agit en effet également de feux de soufre mais le point important de ces derniers est la méthode d'estimation des conséquences mise en œuvre pour ces feux [19]. Pour ce faire, des mesures satellites ont été utilisées pour estimer le taux de dégagement de SO₂, Figure 7. Cette analyse a permis ensuite, via un outil de modélisation, d'affiner la quantification des effets sur les personnes.



Figure 6 : Vue du panache du feu de soufre à Macassar

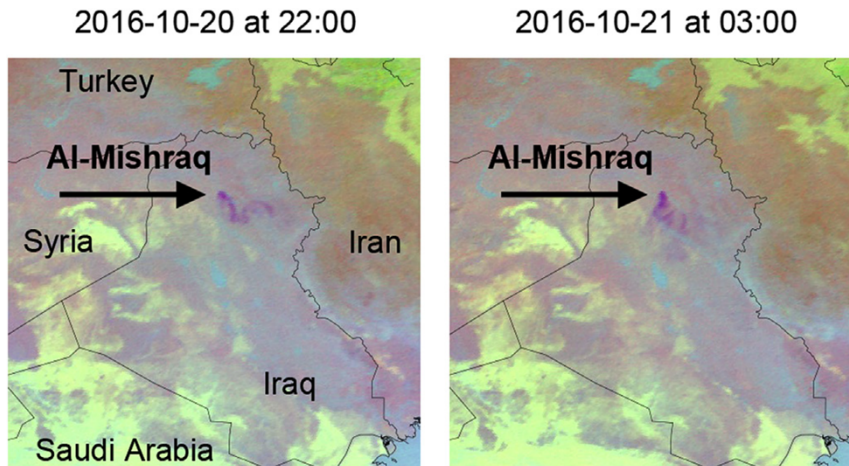


Figure 7 : Image du satellite SIVIRI lors du feu de soufre d'Al-Mishraq, selon [19]

Pour cet incendie, une analyse a posteriori a été réalisée par [16] avec estimation d'un terme source, un calcul de dispersion et l'évaluation des concentrations sur les personnes aux alentours. Dans les hypothèses de modélisation, une conversion totale du soufre consommé en SO_2 a été considérée, hypothèse jugée pertinente. Ainsi, en considérant la durée totale de l'incendie et la masse de soufre brûlée, le débit massique de SO_2 est estimé à 185 kg/s.

Pour la modélisation de la dispersion des fumées, il convient de souligner qu'un feu de soufre diffère très largement d'un feu d'hydrocarbure, notamment dans l'énergie ascensionnelle transmise aux fumées (cf. Figure 6). Il convient en conséquence d'adapter les hypothèses de modélisation en considérant un débit surfacique de SO_2 à une température estimée au moyen de l'énergie de combustion, et de réaliser une simulation de la dispersion sans considérer les habituelles hypothèses d'élévation du panache.

2.1.7 Incendies de pneumatiques

Les incendies de pneumatique dégagent une quantité importante de fumées et plusieurs exemples dans l'accidentologie récente montrent l'influence de ces feux sur l'environnement autour des stockages. Il convient de rappeler en préambule que les incendies de pneumatiques sont relativement fréquents, par exemple à Hagersville au Canada [27][28] ou à Iowa City (USA) [29]. Plus récemment, un incendie significatif est survenu en France dans un entrepôt de pneumatiques le 24 août 2018 sur la commune de Valence.

Lors de l'incendie de Valence, un important panache de fumées était visible et a entraîné des dépôts de polluants sur une distance de plusieurs kilomètres. Les conséquences d'un tel sinistre illustrent l'importance de savoir prédire les composés polluants émis lorsqu'un incendie se produit afin de gagner en réactivité pour l'information et la protection des populations.

Une difficulté récurrente de ce type d'incendie est la mise sous contrôle complète du sinistre, ayant parfois conduit par le passé à des émissions à l'environnement s'étalant sur plusieurs semaines.



Figure 8 : Panache dégagé par l'incendie de l'entrepôt de pneumatiques de Valence

2.2 Incendies ayant eu un effet majeur via le ruissellement des eaux d'incendie

2.2.1 Incendie de la station Seine aval du SIAAP (France - 2019)

Le 10 juillet 2019, un incendie survient sur le site de traitement des eaux de l'usine du SIAAP à Achères (78). L'incendie affecte un bâtiment de stockage de produits chimiques de 1 000 m² environ contenant, entre autres, du chlorure ferrique et entraîne la destruction d'une unité de traitement. Cette destruction a entraîné le déversement dans la Seine d'un volume important d'eaux usées non traitées, déversement conduisant à une mortalité importante de la population piscicole. Plus de 400 t de poissons morts ont ainsi été retrouvés le long des 10 km de rivière en aval du site.

Cet accident met une fois de plus en évidence l'impact environnemental potentiellement important des incendies avec cette fois un effet indirect.

2.2.2 L'incendie de la société Sandoz (Suisse - 1986)

Parmi les incendies ayant conduit à un impact significatif sur l'environnement au travers des eaux d'extinction, l'incendie de la société SANDOZ, dans la nuit du 31 octobre au 1^{er} novembre 1986, est peut-être l'exemple le plus connu. L'entrepôt de 90x50 m² contenait, lors du sinistre, 1250 t de pesticides, solvants et autres produits chimiques. L'intervention a été particulièrement délicate en raison d'une détection tardive du sinistre, ayant permis à celui-ci de prendre des proportions très importantes avant le début de l'intervention, couplé à la nécessité de protéger du feu un stockage voisin contenant, notamment, du phosgène. Malgré la destruction par l'incendie d'une part importante des produits présents, une quantité non négligeable de ces produits a été introduite dans le Rhin situé à proximité par l'écoulement des eaux d'extinction. A la suite de cette pollution, une mortalité piscicole importante a été constatée avec des effets à très grande distance et de long terme le long de ce fleuve.

Les conséquences importantes de ce sinistre ont été étudiées sous plusieurs angles au travers d'un numéro spécial de la revue Chemosphere [14].

2.2.3 Incendie d'un entrepôt de peinture (Dayton, Ohio, 27/05/1987)

Lors d'un incendie important affectant un entrepôt de stockage de peinture, le Sherwin Williams Paint Warehouse [22][26]. Cet incendie est survenu 6 mois après l'incendie de Sandoz à l'issue duquel est apparue l'option controversée du 'laisser brûler'. Lors de l'arrivée des secours, l'incendie s'était déjà propagé à 6 millions de litres de peinture et autres produits toxiques, stockage ne disposant pas d'une capacité de mise en rétention des eaux d'extinction. En raison de la proximité d'une source alimentant 1/3 de la population locale, soit 400 000 personnes, les services de secours ont considéré que l'impact environnemental serait réduit en laissant brûler l'incendie plutôt qu'en déployant une stratégie d'extinction, du fait notamment des effets potentiels pour ce qui concerne pollution des eaux profondes.

3. Mécanismes de formation des polluants majeurs

La réalisation d'expérimentations étant impossible pour la totalité des produits existants et dans toutes les conditions de feu, il convient, afin de caractériser les émissions de composés chimiques dans les fumées d'incendie, de réaliser une étude théorique de ces phénomènes. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'état de l'art sur la formation des polluants dans les incendies en s'appuyant à la fois sur les mécanismes théoriques mais également sur les éléments expérimentaux disponibles dans la littérature.

Ce chapitre traite des différents polluants émis par l'incendie, classés par famille de substances et en intégrant les polluants :

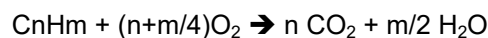
- pouvant induire une toxicité chronique, présentant un risque d'impact sur la santé sur le long terme ;
- pouvant induire une toxicité à effet rapide dite accidentelle, présentant un risque d'impact sur la santé sur le court terme.

Bien évidemment, dans une combustion, les mécanismes sont liés et certains aspects conduisent à la fois à des composés induisant à priori des effets chroniques et à des composés induisant une toxicité accidentelle.

3.1 Devenir du carbone

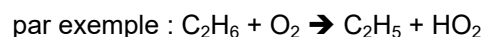
Le devenir du carbone dans les fumées d'incendie est un sujet étudié depuis de nombreuses années, tant pour la quantité de CO et CO₂ que pour le taux de production de suies, en témoignent les travaux publiés par Tewarson [47]. Ce travail fournit une grande quantité d'informations sur le rapport CO/CO₂ pour de nombreux combustibles. Bien évidemment, ce ratio dépend fortement du taux de ventilation du foyer, le taux de production de CO sera bien plus important pour un incendie sous-ventilé que pour un incendie parfaitement ventilé. L'évolution de ce rapport dépend toutefois également de la nature du combustible.

Si l'équation bilan de la combustion d'un hydrocarbure fait bien apparaître la formation de CO₂ :

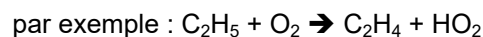


Une telle réaction ne permet pas d'illustrer les mécanismes chimiques d'oxydation des composés carbonés. Il convient pour cela de revenir aux schémas cinétiques présentant les réactions intermédiaires de combustion. L'illustration est faite ici pour les hydrocarbures les plus simples, c'est à dire les hydrocarbures ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Sans entrer dans le détail des cinétiques chimiques, qui mettent en jeu plusieurs centaines d'équations, il convient de souligner que ces mécanismes comportent :

- des réactions d'initiation (ou d'amorçage), réactions à l'origine de la formation des radicaux libres, et donc à l'origine de la réaction ;



- des réactions de propagation de chaînes, réactions de consommation des réactifs et de formation des intermédiaires de réactions et des produits ;



- des réactions de ramification qui multiplient le nombre de radicaux libres nécessaires à la combustion, réactions fonction de la température, les principales réactions sont :
 - $H + O_2 \rightarrow O + OH$, à haute température
 - $H_2O_2 + M \rightarrow 2 OH + M$ et $RO_2H \rightarrow RO + OH$ à basse température
- des réactions de terminaisons qui consomment les centres actifs.

Ces réactions se déroulant dans des conditions spécifiques de température et leur cinétique étant, comme toujours, fonction de la concentration des espèces, cela explique la présence dans les produits de combustion d'autres produits que l'eau et le dioxyde de carbone.

Ces réactions expliquent entre autres la formation des hydrocarbures imbrulés (HCt), par exemple par des phénomènes d'extinction locale de flamme, par étirement de flamme ou contact avec une paroi froide ou encore mécanismes de coincement de flamme [48].

Un élément important de la chimie du carbone est, par exemple l'évolution de la quantité d'acétylène (C_2H_2) produite dans une flamme de méthane et oxygène, Figure 9.

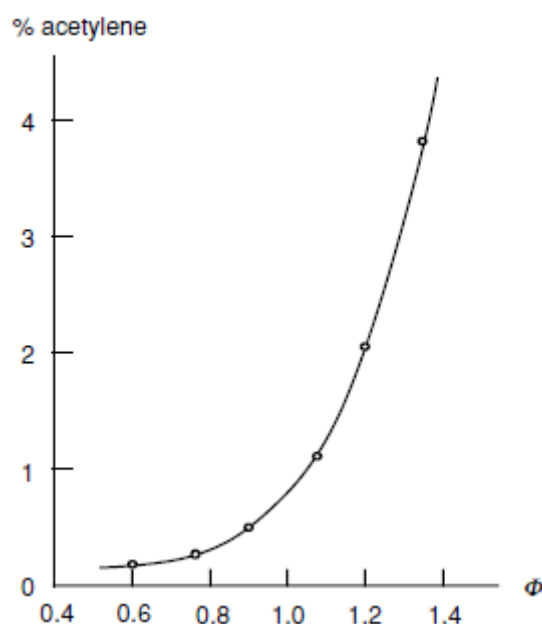


Figure 9 : Evolution de la quantité d'acétylène produite en fonction de la richesse pour une flamme de CH_4/O_2 , d'après [49]

Si cette espèce chimique n'est pas à considérer en termes de toxicité directe, ce focus sur l'acétylène est fondamental dans la mesure où cette espèce est l'un des principaux précurseurs de suies. Cette courbe montre également la complexité de la chimie du carbone dans les incendies.

3.2 Comportement des halogénés

La présence d'hétéroatomes de la famille des halogènes dans le combustible ou les produits affectés par l'incendie peut conduire à la formation de gaz toxiques. Il s'agit plus particulièrement du fluor, du chlore et du brome.

Les gaz potentiellement formés, et présentant un caractère de toxicité accidentelle, sont alors :

- pour le fluor : F_2 , HF (Fluorure d'hydrogène), COF_2 (Fluorure de Carbonyle ou fluoro-phosgène) ;
- pour le chlore : Cl_2 , HCl (Chlorure d'hydrogène) et $COCl_2$ (Phosgène) ;
- pour le brome : Br_2 , HBr (Bromure d'hydrogène), $COBr_2$ (Bromure de carbonyle ou Bromo-phosgène).

Il convient de souligner, par ailleurs, que ces produits peuvent se combiner avec les composés aromatiques pour générer des dioxines et furanes, fluorées (PFDD/DF), chlorées (PCDD/DF), dioxines bromés (PBDD/DF).

3.3 Devenir de l'azote

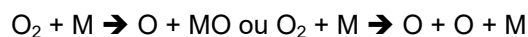
Pour ce qui concerne l'azote, il faut considérer comme source possible l'azote du combustible mais également l'azote de l'air. Sur le seul plan de la formation des NOx, quatre mécanismes ont été identifiés, le dernier n'étant pas pertinent pour les situations d'incendie, il est cité dans cette liste mais pas étudié plus en détail par la suite.

- formation de NOx thermique, basée sur l'oxydation du diazote de l'air et dominante à haute température ;
- formation de NOx prompt, provenant de réactions à grande vitesse en présence d'hydrocarbures ;
- formation de NOx combustible, provenant de l'oxydation de l'azote présent dans le combustible par l'oxygène de l'air (Fuel NOx) ;
- formation de NOx par l'intermédiaire de N₂O, dans les zones riches en oxygène et à haute pression.

L'importance relative de ces mécanismes en fonction des conditions de combustion est décrite, par exemple par De Soete [50].

3.3.1 Nox thermiques

Ce mécanisme de formation de NOx par dissociation thermique des molécules d'azote de l'air a été mis en évidence pour la première fois par Zeldovitch [51] et plus récemment par Baulch [52]. Ce mécanisme se produit dans les **zones pauvres et/ou proches de la stoechiométrie** et nécessite des températures suffisamment élevées pour casser les molécules d'azote de l'air et permettre ensuite leur recombinaison. La première équation de ce mécanisme est une équation de libération d'oxygène, par exemple lors de l'oxydation des molécules de combustibles, sous une forme générale cela peut s'écrire :



En présence d'oxygène sous forme atomique, l'oxydation des molécules d'azote est rendue possible, cette réaction est une réaction lente avec une énergie d'activation très élevée, d'où le terme NOx thermique, la température doit être suffisamment élevée pour que cette réaction s'amorce :



L'atome d'azote libéré peut ensuite également s'oxyder, cette réaction est cette fois une réaction rapide :



Le taux de formation de NO par cette réaction dépend de la température ambiante, celui-ci devient significatif pour des températures supérieures à 1 300°C environ.

3.3.2 NOx prompt

Mis en évidence pour la première fois par Fenimore [53], ce mécanisme est plus complexe que celui conduisant à la formation des NOx thermiques. Le mécanisme de formation résulte d'une interaction entre les intermédiaires réactionnels CH et l'azote de l'air. Les intermédiaires CH réagissent ainsi avec l'azote de l'air pour donner du HCN puis, par oxydation, du NO. **Les radicaux CH étant plus présents dans les environnements riches, la formation de NO prompt est plus susceptible de se produire dans les configurations d'incendie sous-ventilés.**

L'énergie d'activation de la réaction de HCN avec l'azote de l'air est faible, 75 kJ/mol, en comparaison du mécanisme de NOx thermique pour lequel l'énergie d'activation est de l'ordre de 318 kJ/mol. La production de NOx prompt est en conséquence possible dans des zones de plus faibles températures.

Il convient enfin de souligner que la formation de HCN via ce mécanisme est possible, notamment en régime sous ventilé pour lequel le défaut d'oxygène peut empêcher la recombinaison de celui-ci.

3.3.3 Fuel NOx

Le dernier mécanisme de formation de composés azotés dans les incendies, dont les NOx, est lié à la présence d'azote dans la molécule de combustible. Le mécanisme de formation de NOx à partir de l'azote du combustible est réalisé à partir de différents intermédiaires et notamment HCN et NH₃[48][54]. Lorsque l'air est en excès, cas des incendies parfaitement ventilés, HCN et NH₃ s'oxydent et forment des NOx. En défaut d'oxygène, cas des feux sous-ventilés, l'oxydation de ces produits peut être incomplète et conduire à leur présence dans les fumées d'incendie. Le schéma réactionnel proposé par Warnatz [48] est représenté ci-après, Figure 10.

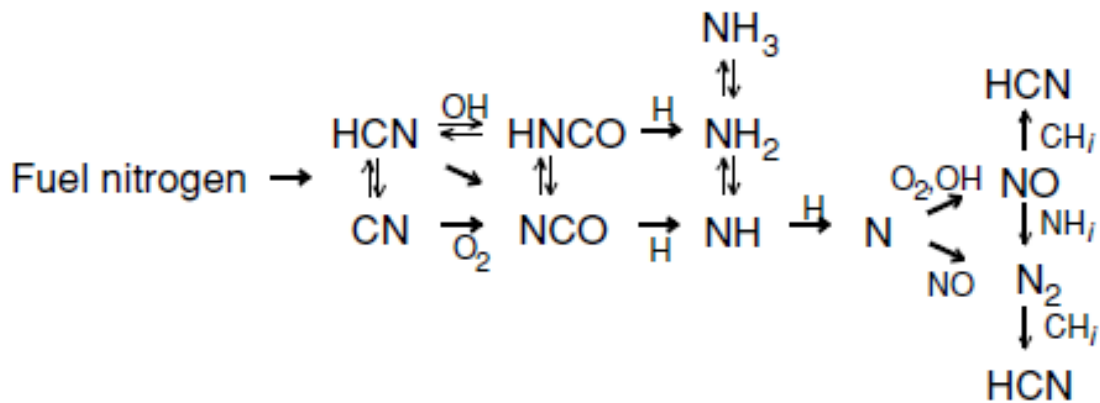
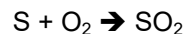


Figure 10 : Schéma réactionnel de formation de NOx à partir de l'azote présent dans le combustible, selon [48]

3.4 Cas particulier du soufre

3.4.1 Cas des feux de soufre

Les feux de soufre sont d'un intérêt très particulier dans le domaine de l'impact des incendies dans la mesure où ce sont les seuls cas d'incendie en milieu ouvert pour lesquels des décès ont été observés du fait des fumées [16][18]. La combustion du soufre est une réaction d'oxydation du produit :



Cette combustion est étudiée [55] car utilisée, notamment dans les procédés de génération d'acide sulfurique. Dans ce type de procédés, la combustion du soufre est optimisée avec un chauffage préalable du produit et son atomisation en gouttelette. Les mécanismes d'oxydation sont toutefois très similaires en situation d'incendie non maîtrisé. A noter toutefois que la température d'évaporation du soufre est de 445°C, soit bien plus élevée que la plupart des matériaux combustibles organiques, conduisant, de fait, à une combustion visuellement différente. La température de fusion du soufre est de 120°C environ.

Il est généralement considéré que le seul produit toxique émis par de tel incendie est du SO₂ [16].

3.4.2 Cas des combustibles contenant du soufre

Les émissions de soufre ont été étudiées majoritairement, comme pour le cas des NOx, pour optimiser et améliorer la combustion des fossiles, notamment le charbon [56][57][58]. Ces différentes études mettent en évidence la présence d'oxyde de soufre, SO₂, plus particulièrement dans les fumées de combustion.

Il ressort des mesures réalisées pour ces combustibles que le SO₂ est le composé soufré majoritaire émis par les combustibles contenant du soufre.

3.5 Phosphore

La réaction de combustion du phosphore, dans sa forme chimique la plus réactive, à savoir le phosphore blanc, forme du pentoxyde de phosphore (P₄O₁₀) puis, avec réaction avec l'humidité de l'air, de l'acide phosphorique (H₃PO₄). La formation d'acide phosphorique est le produit phosphoré résultant ainsi de la combustion de matière contenant des éléments phosphorés. Toutefois, en fonction de la nature chimique des liaisons dans la molécule de départ, le taux de conversion peut varier très largement, quasiment de 0 à 100%. Ainsi, si l'approche prudente consiste à supposer la conversion de la totalité du phosphore présent en acide phosphorique, celle-ci peut s'avérer extrêmement majorante.

3.6 Particules de suies

3.6.1 Nature chimique des particules produites et constitutives des suies

Pour les feux de composés organiques, la notion de particules de suies (ou suies), est une notion complexe qui intègre de nombreux composés chimiques carbonés avec des ratios H/C très variables depuis les suies fraîchement formées qui ont un ratio H/C proche de 1, car majoritairement composés de regroupement de HAP, à des valeurs presque nulles, typiquement pour les particules de 'black carbon', cf. Wagner [38]. Il s'agit d'un mélange d'aérosols liquides et de particules solides. Finalement, les suies dont il est question dans ce paragraphe sont émises par un incendie comportent majoritairement du carbone, environ 10% d'hydrogène et possiblement des traces d'autres composés.

3.6.2 Mécanisme de formation des suies dans les incendies

La formation des particules de carbone dans les phénomènes de combustion a été largement étudiée, une synthèse est par exemple proposée dans [38]. A noter qu'une large part de ces études concerne la combustion dans les moteurs automobiles et que la transposition aux incendies nécessite une certaine prudence et une analyse approfondie. Un état de l'art relativement ancien en matière de connaissance sur la formation des suies en conditions d'incendie a été publié par Hirschler [39].

La formation des particules de suies carbone est la continuité des réactions conduisant à la formation des HAP, l'agglomération de ces HAP, moléculaires, conduit à des agglomérats particulaires. Ce mécanisme est décrit par Bockhorn [36] qui synthétise ces mécanismes par la figure reproduite Figure 11 depuis la croissance moléculaire jusqu'aux phénomènes de croissance de surface, coagulation et agglomération. Ces suies peuvent ensuite être oxydées après mélange avec l'air ambiant.

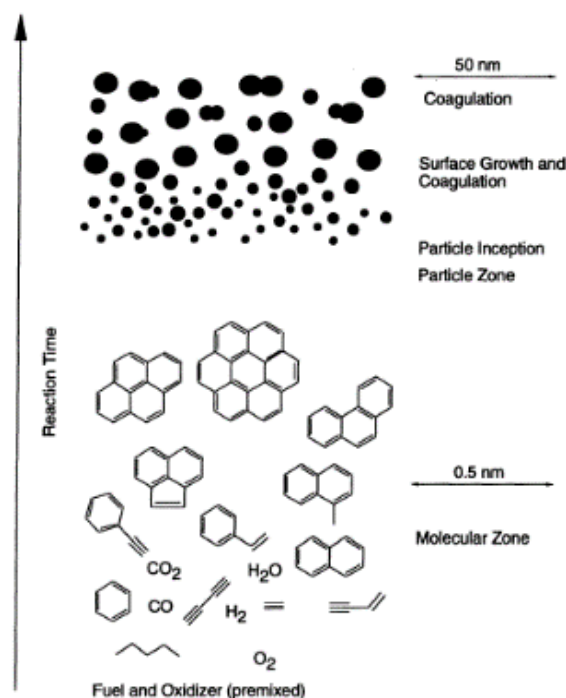


Figure 11 : Séquence des réactions conduisant à la formation des suies, selon [36]

Les mécanismes de formation des particules démarrent, selon les auteurs, pour des masses moléculaires des HAP de l'ordre de 500 à 2000 uma (unité de masse atomique), soit des composés comportant 38 à 150 atomes de carbone.

Il ressort des données expérimentales disponibles sur le taux de formation de suie que ce taux augmente quand augmente le rapport C/O², l'influence de la température est une courbe en cloche le taux de production de suie augmente ainsi entre 1300 et 1600 K (i.e. 1027 et 1327°C) et diminue ensuite. A noter, même si cela n'est pas en lien direct avec les phénomènes d'incendie, qu'une augmentation de la pression conduit également à une augmentation du taux de formation de suie. Cette influence peut être représentée graphiquement, Figure 12.

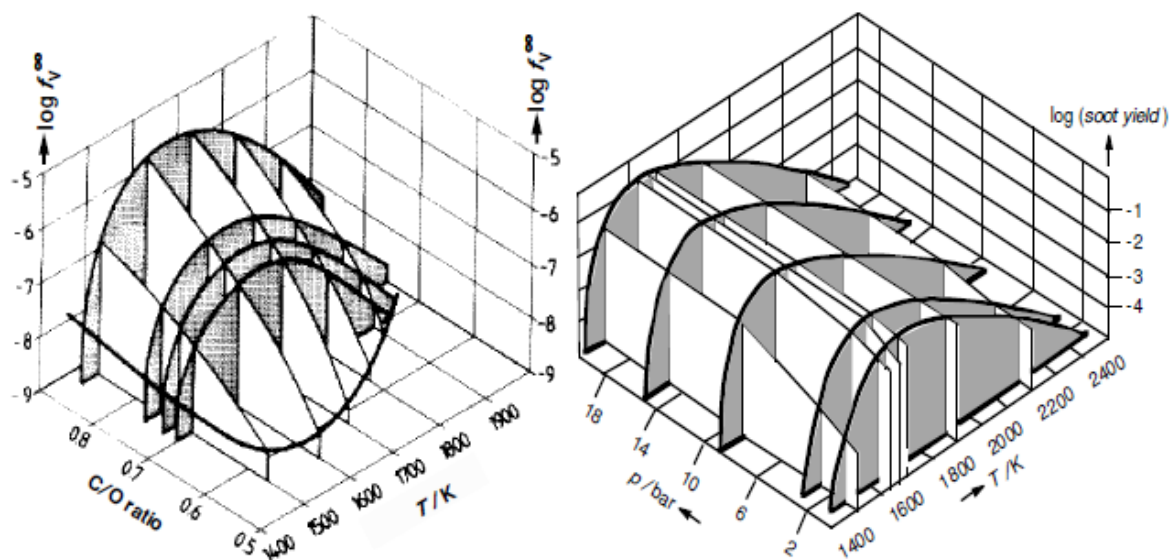


Figure 12 : Evolution du taux volumique de suies en fonction de la température, du rapport C/O et de la pression, selon Böhm [37]

Cette figure montre que lorsque le ratio C/O augmente, pour mémoire la valeur stœchiométrique est de l'ordre de 1/3 pour les hydrocarbures, le taux de suies augmente. Cela signifie que le taux de production de suies est plus important lorsque la proportion d'oxygène est plus faible, i.e. dans les feux sous-ventilés par exemple.

Il existe peu d'études relatives à la formation des suies dans le domaine des incendies. Des différences relativement fondamentales dans les mécanismes de formation des suies en conditions d'incendie par rapport aux émissions particulaires issues de procédés de combustion dans les moteurs peuvent résulter du fait que les incendies conduisent à des flammes de diffusion et non pas à des flammes de prémélange. Pour le cas des incendies, il convient toutefois de citer les travaux d'Ouf [42] qui mettent en évidence les mêmes mécanismes, à savoir nucléation, croissance de surface, coagulation et agglomération et oxydation. Différents résultats sur les caractéristiques des suies et les facteurs d'émissions sont également disponibles dans ce document. Certains éléments sont également synthétisés dans la norme ISO 29904 [43].

Il convient de souligner que les suies sont des particules non-sphériques avec une dimension fractale qui évolue le long du transport du fait de la coalescence entre particules. Ce point peut avoir un effet important dans la modélisation de la dispersion des particules [43].

² Le rapport C/O est à considérer par rapport au rapport C/O à la stœchiométrie, [37], par exemple 1/3 pour la combustion de l'acétylène et 0,32 pour l'heptane.

3.7 HAP

3.7.1 Description des HAP

Les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) regroupent de nombreuses molécules avec pour point commun de comporter plusieurs cycles aromatiques dans leur structuration. A titre d'exemple, sont reproduits sur la Figure 13.

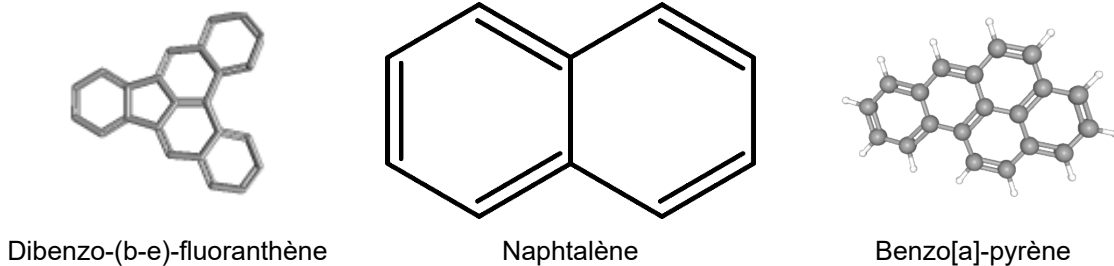


Figure 13 : Exemple des HAP

3.7.2 Mécanismes de formation des HAP dans les incendies

Le principal précurseur de la formation des HAP est l'acétylène (C_2H_2), molécule formée en quantité importante dans les zones riches de la combustion [32][48]. La réaction de l'acétylène avec un radical CH ou CH_2 conduit à la formation de C_3H_3 , molécule susceptible de former le premier cycle, C_6H_6 [33][34][35]. L'une des raisons de cette recombinaison est que les mécanismes d'oxydation de la molécule C_3H_3 sont lents, laissant ainsi un temps de vie suffisant pour permettre la recombinaison en benzène (C_6H_6). Par la suite, le benzène forme des composés de type phényl (C_6H_5-R) par substitution d'un atome d'hydrogène et en particulier le phényl-acétylène, $C_6H_5C_2H$, composés marquant le début de la formation des HAP.

Ce mécanisme se produit donc dans les incendies dès lors que des composés organiques sont présents. Il faut enfin souligner que, selon le développement de l'incendie, feu couvant, présence d'un fort effet de sous-ventilation ou feu pleinement développé, les facteurs d'émission peuvent varier sensiblement.

3.8 Dioxines, furanes et PCB

3.8.1 Description des dioxines, furanes et PCB

Les dioxines et furanes sont des molécules aromatiques polycycliques sur lesquelles se greffent un ou plusieurs atomes de la famille des halogènes, comme le chlore ou brome. La différence entre dioxines et furanes réside dans la nature de la liaison entre les cycles aromatiques, Figure 14.

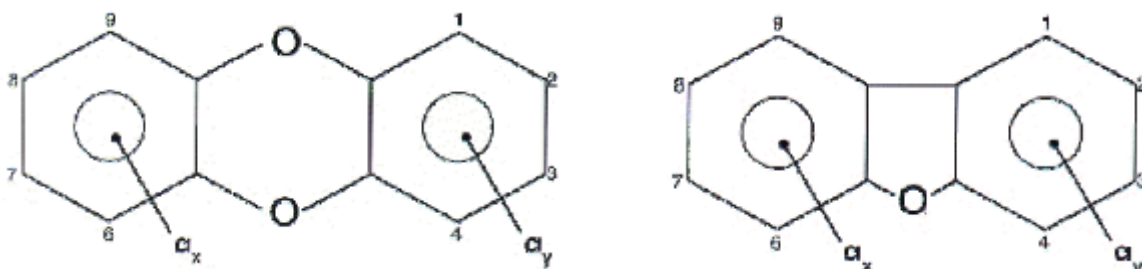


Figure 14 : Structure moléculaire des dioxines (gauche) et furanes (droite)

En fonction de l'atome halogéné présent, il est ainsi fait mention de PolyChloroDibenzoDioxine (PCDD) ou DibenzoFuranes (DF) pour les dioxines, resp. furanes, dites chlorées, et de PolyBromoDibenzoDioxine (PBDD) pour les dioxines bromées, PBDF pour les furanes bromés. La formation de composés analogues fluorés (PFDD, ...) reste peu étudiée mais est à ce jour jugée fortement improbable en condition d'incendie en raison de la trop forte température requise pour la création de la liaison chimique CF. Pour les seules dioxines chlorées, la notion de PCDD regroupe un nombre important de composés différents, chacun ayant un effet différent sur la santé. Les PCDD comporte 75 congénères dénommés en fonction du nombre de la position des atomes halogénés, par exemple la 2,3,7,8-Tétra-Chloro-Dibenzo para-Dioxine (TCDD), connue en raison de sa présence majoritaire lors de l'accident de SEVESO.

La toxicité des dioxines et furanes est couramment exprimée en référence à la 2,3,7,8-TCDD au travers de la notion d'ITEQ (International Toxic Equivalent Quantity).

Les PCB (PolyChloroBiphényles) sont également des composés aromatiques chlorés mais avec une seule liaison entre les cycles carbonés, Figure 15.

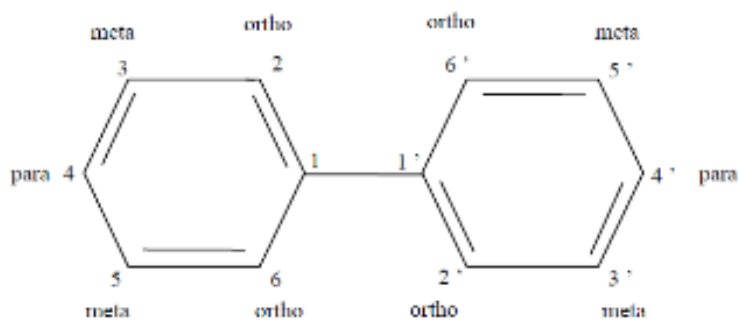


Figure 15 : Structure moléculaire des PCB

Toutes ces substances, dioxines, furanes et PCB sont des composés persistants, bioaccumulables et toxiques.

3.8.2 Mécanisme de formation des PCDD/DF

Un point important dans les mécanismes de formation des dioxines est que, si elles sont présentes dans les produits brûlés, elles sont détruites par la combustion [30]. En effet, elles ne résistent pas à des températures supérieures à 850°C. Les PCDD/DF sont en fait formées dans les zones où la température est plus faible, de l'ordre de 250 à 400°C, avec un optimal autour de 300°C.

Il existe deux modes principaux de formation de PCDD/DF en situation d'incendie :

- à partir de précurseurs organiques par voie hétérogène ;
- selon la synthèse « de novo ».

Des éléments détaillés relatif à la formation des PCDD/DF sont disponibles dans [30]. Seuls quelques éléments fondamentaux sont rappelés ici pour faire le lien ensuite avec les caractéristiques des incendies.

Le mécanisme de formation à partir de précurseurs organiques par voie hétérogène peut être résumé par la Figure 16 Ce mécanisme est complexe et basé sur un équilibre entre plus d'une dizaine de réaction chimique entre les intermédiaires réactionnels.

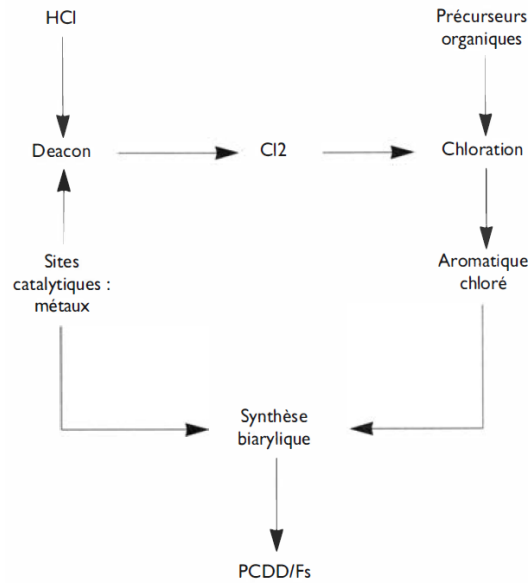


Figure 16 : Mécanisme de formation des dioxines à partir de précurseurs organiques

Dans le mécanisme « De Novo » de production des PCDD/DF, le carbone précurseur de la formation des PCDD/DF est issu des suies, il existe de fait un lien direct entre la capacité à former des suies et la quantité de PCDD/DF formée. La source de chlore peut, pour ce mécanisme, provenir autant de gaz, HCl ou Cl₂, que de sels chlorés présents dans les fumées, type KCl, CuCl ou encore CuCl₂. La formation des PCDD/DF nécessite, dans ce mécanisme, la présence d'un catalyseur de type ion métallique. Le cuivre est le métal qui semble le plus efficace pour ce mécanisme de formation de PCDD/DF [31].

Vu les niveaux de température et de pression rencontrés dans les incendies, le carbone des suies est a priori de nature pré-graphitique dégénéré, structure atomique permettant l'oxydation en différents endroits, configurations favorables pour la formation de dioxines. Cet élément met en évidence l'importance de la mesure des suies dans les incendies.

3.9 Les composés organiques volatils

Comme pour les HAP, la notion de COV regroupe de nombreux produits qui ont une toxicité fort différente de l'un à l'autre. Les produits typiques de cette famille, considérés pour la toxicité, sont les BTX (Benzène, Toluène et Xylène) mais il convient de citer également, dans cette famille, les différents aldéhyde (formaldéhyde, acétaldéhyde ou benzaldéhyde). De nombreux produits de cette famille sont des alcanes ou alcènes, de type pentane, isobutane ou encore butène. De manière classique, les COV suivis sont benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène.

Ces produits sont formés par un ensemble de réaction lors de la séparation et recombinaison des chaînes carbonées. Le méthane et le propane résultent par exemple de chaînes carbonées combustibles qui ne sont pas oxydées lors des phases de combustion, par exemple lorsque le mélange local est trop riche. Les aromatiques sont les premières étapes de recombinaison qui peuvent conduire à la formation des HAP.

3.10 Métaux

De nombreux métaux présentent un risque toxique [44] pour les organismes, certains d'entre eux sont en particulier classés cancérigènes possible, c'est le cas par exemple du cadmium. Au vu de ces éléments, il convient de souligner que, pour nombre d'entre eux, il existe une valeur toxicologique de référence (VTR) [45].

Dans le cadre d'un incendie, si le combustible comporte des éléments métalliques, ou que des métaux sont présents dans l'environnement, ceux-ci peuvent se retrouver dans les fumées. La forme chimique présente dépend alors des caractéristiques des métaux, notamment les états possibles d'oxydation, et des caractéristiques de l'incendie. Il convient également de souligner que les propriétés chimiques, mais également toxicologiques des oxydes métalliques peuvent varier très sensiblement de celle des métaux initiaux.

3.11 Cas particulier des phénomènes de décomposition thermique

Il est essentiel de distinguer, pour le devenir des produits, les conditions de température pour les différentes situations d'incendie, notamment les phénomènes de décomposition thermique, produits pour piscine, engrais, Les éléments disponibles dans ce rapport sont applicables pour les situations d'incendie. En cas de décomposition thermique, une analyse est à réaliser au cas par cas, ce sujet n'est pas traité dans le présent rapport.

A titre d'exemple, pour des produits, chlorés, bromés ou fluorés, sujets à décomposition thermique, les gaz toxiques peuvent différer de ceux émis en situation d'incendie développé. Un aspect important pour la formation de ces composés est la stabilité thermique de ces molécules, et l'équilibre entre la formation de l'acide associée par rapport à la molécule diatomique. L'une des conséquences est que la molécule diatomique de composés halogénés n'est pas présente dans les incendies développés, elle est toutefois à considérer pour des phénomènes particuliers de type décomposition thermique de produits comportant du chlore, comme les produits utilisés pour le traitement des piscines (DCCNa ou ATCC).

3.12 Influence de l'extinction sur l'incendie

3.12.1 Modification des émissions atmosphériques durant l'extinction

Un autre aspect important de l'usage de l'eau pour l'extinction des incendies est la modification des émissions de toxiques. Ce point a été particulièrement mis en évidence par [66]. Les essais présentés dans ce rapport montrent que, sur un feu de pneumatiques, les facteurs d'émissions de COV sont multipliés par environ 4 pendant la phase d'extinction de l'incendie, les émissions de HAP par 2 avec, dans tous les cas, une réduction de la quantité totale de fumées produites, dont une influence sur le flux de produits. A l'inverse, les émissions de particules sont réduites pendant cette phase, celles-ci étant pour partie piégées dans les eaux d'extinction. De plus, l'analyse des eaux d'extinction a montré, une contamination importante de celles-ci par des COV, HAP, PCDD/DF et métaux. Des essais utilisant de l'eau avec additif conduisent à la même conclusion, la présence d'un système d'extinction modifie fortement les émissions de polluants.

Cet aspect est fondamental pour ce qui concerne l'évaluation des polluants pour un incendie industriel dans la mesure où, de manière quasi-systématique, les services de secours arrosent le foyer. A noter que cet arrosage conduit également à la limitation de l'effet ascensionnel du panache.

3.12.2 Toxicité des eaux d'extinction

S'il existe de nombreux documents relatifs à la rétention des eaux d'extinction [59][61], bien peu d'études ont été réalisées pour déterminer la composition et le potentiel toxique sur les populations³, via les points de captage par exemple de ces eaux. L'étude [62][63] identifie en particulier les produits présents pouvant générer des risques pour les populations si les eaux d'incendie les contenant sont rejetées dans la nature avec, en particulier :

- les biocides, pesticides, fongicides ou autres produits stérilisants ;
- les métaux, mercure, plomb, cuivre, ... ;
- les sources d'ammoniaque ou de cyanure ;
- les produits affectant le pH ;
- les produits organiques halogénés.

Cette liste met en évidence à la fois la diversité des substances qu'il convient de prendre en compte mais également la diversité des provenances. En effet, la toxicité des eaux d'extinction peut provenir à la fois des produits présents eux-mêmes, parfois même de produits non-combustibles présents sur le site et relâché dans l'environnement de manière indirecte, comme lors de l'incendie survenu sur le site du SIAAP [15] avec un rejet d'eaux non traitées suite à l'indisponibilité de certaines installations du fait du sinistre, des produits de décompositions formés lors de la combustion ou encore des agents extincteurs utilisés [64].

Le rapport [63] présente notamment des données qualitatives et quantitatives sur les produits présents dans les eaux d'extinction pour différents types de combustible.

³ Les eaux d'incendie peuvent également présenter un risque écotoxique, cet aspect n'est pas abordé dans le présent rapport

4. Données d'émissions disponibles

Ce chapitre présente un état de l'art des connaissances expérimentales disponibles sur le devenir des composés chimiques dans les fumées en distinguant, comme dans le chapitre précédent, les composés responsables de la toxicité accidentelle des fumées et ceux ayant un impact chronique. Au regard des informations disponibles, ce chapitre est construit, soit sur la base d'exemples pour les différents composés chimiques, comme pour les dioxines par exemple, soit sur une analyse plus approfondie lorsque de nombreuses données sont disponibles, comme pour les émissions d'oxydes de carbone.

4.1 Emissions de CO/CO₂

4.1.1 Influence de la ventilation du foyer

Le principal enseignement relatif au devenir du carbone dans les incendies est l'influence de l'oxygénation du feu, tant sur le rapport CO/CO₂ que pour le taux de formation de suies. Ainsi, plus le taux d'oxygène est réduit par rapport à la valeur stœchiométrique, plus le rapport CO/CO₂ est élevé et plus le taux de suies augmente.

Ces principes sont bien vérifiés lors d'essais réalisés par l'Ineris.

Dans les essais FPA (Fire Propagation Apparatus), tels que décrits dans la norme ISO 12136, l'influence de la ventilation est traduite par le rapport ϕ :

$$\phi = \frac{S \cdot \dot{m}'' A}{\dot{m}_{air}}$$

Dans cette équation, S est le rapport massique stœchiométrique air / carburant (en g/g), \dot{m}'' la perte de masse (en g/m²/s), A, la surface exposé (en m²) et \dot{m}_{air} le débit d'air en g/s. Au vu de cette définition, à la stœchiométrie, ϕ vaut 1, quand ϕ est inférieur à 1, le débit d'air est supérieur au débit stœchiométrique, le feu est donc sur-oxygéné, à l'inverse, pour ϕ supérieur à 1, le feu est sous-ventilé.

L'évolution du rapport CO/CO₂ et du taux de production de suie en fonction de ce rapport ϕ est représenté, sur la Figure 17.

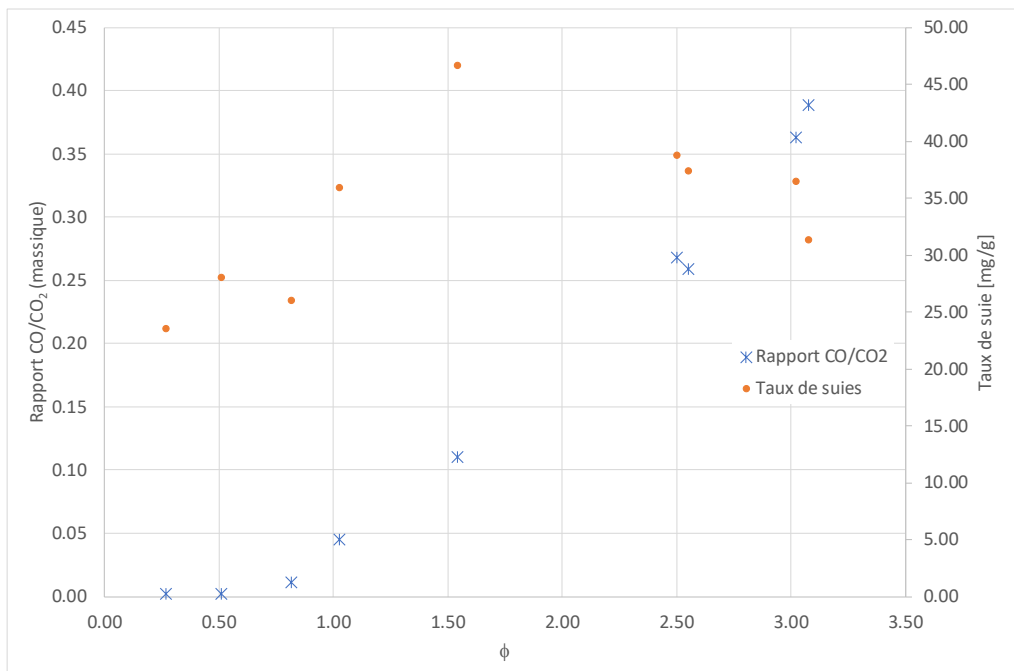


Figure 17 : Influence de la proportion d'oxygène sur la production de CO et de suies

Afin de mieux exploiter ce résultat, il est intéressant de regarder également le taux de COV en fonction de ce rapport ϕ , Figure 18. Cette courbe met clairement en évidence une forte augmentation des COV pour les feux sous-ventilés.

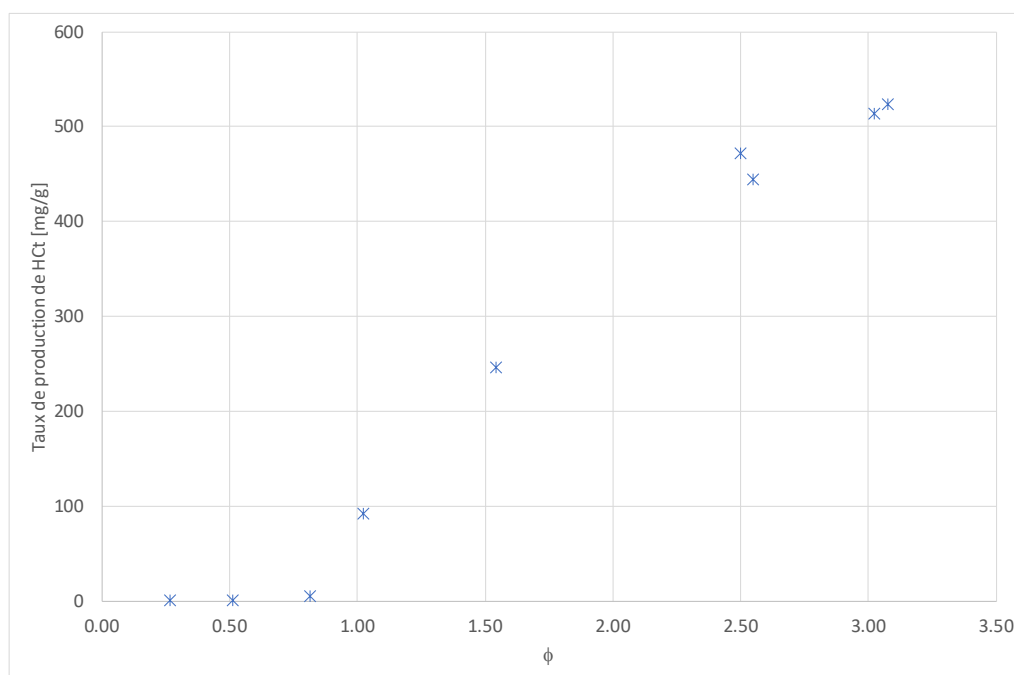


Figure 18 : Influence de la proportion d'oxygène sur la production COV

4.1.2 Influence de la présence d'oxygène dans la molécule

La présence d'atome d'oxygène dans la molécule est susceptible de venir modifier l'efficacité de l'oxydation. Toutefois, il convient de souligner que tout l'oxygène présent dans une molécule en contenant n'est pas forcément mobilisable par la combustion.

4.2 Emissions de composés halogénés

L'un des composés les plus étudiés dans les fumées d'incendie est le chlore dont la présence pilote la toxicité accidentelle mais aussi la toxicité chronique via la formation des PCDD/F. A noter que, avec le développement des batteries, le devenir du fluor est de plus en plus étudié.

4.2.1 Devenir du Chlore

4.2.1.1 En situation d'incendie

Le devenir du chlore dans les fumées a fait l'objet de nombreuses études expérimentales, dont certaines ne sont pas publiées. Pour les configurations d'incendie de molécules organiques combustibles contenant du chlore, les taux de conversion généralement observés des atomes chlore en chlorure d'hydrogène varient de 30 à 100% avec une très forte dépendance à la nature de la liaison chimique entre les atomes de chlore et les autres atomes composant la molécule. De même, l'environnement de l'incendie peut influencer cette valeur. En l'absence de données expérimentales disponibles, et dans une approche prudente, il convient de retenir un taux de conversion de 100% des atomes de chlore présents dans la molécule.

A noter que, dans les configurations d'incendie, les éléments disponibles relatifs à la formation de dichlore (Cl_2) montrent l'absence de ce composé dans les fumées.

4.2.1.2 Cas des décompositions thermiques

Dans le cas de décomposition thermique de produits, les températures dans la zone de réaction sont plus faibles et les mécanismes de décomposition diffèrent. Les taux de recombinaison des atomes de chlore en HCl peuvent alors atteindre près de 100% en présence d'une source de chaleur ou former du dichlore (Cl_2) en l'absence de combustible tiers. Dans cette dernière configuration, environ 50% des atomes de chlore présents initialement sont susceptibles de se recombinaison en Cl_2 , le reste est émis sous forme de HCl.

4.2.2 Devenir du Fluor

En situation d'incendie, le principal composé formé en présence de fluor est le fluorure d'hydrogène mais d'autres produits peuvent être créés en moindre proportion tel le fluorure de Carbone (COF_2) ou, en présence d'autres éléments chimiques, divers composés fluorés, soit de manière directe lors de la combustion, soit par réaction avec le fluorure d'hydrogène, POF_3 ou SiF_4 par exemple. Selon la nature chimique du fluor dans le produit en feu, le taux de conversion peut varier sensiblement. Dans le cas d'une molécule organique contenant des atomes de fluor, le taux de conversion du fluor en fluorure d'hydrogène est proche de 100%, c'est le cas par exemple du fluorotulène. Pour des composés plus complexes, la chimie du fluor se diversifie. L'évaluation du devenir du fluor dans les fumées d'incendie a pris une nouvelle dimension avec le développement des batteries Li-Ion avec de nombreuses publications sur ce sujet [74][75]. Au vu des connaissances disponibles aujourd'hui, considérer un taux de conversion du fluor présent à 100% en HF est acceptable à défaut de données expérimentales plus précises. A noter toutefois que cette analyse n'est valable que pour des molécules dans lesquelles le rapport de nombre d'atomes d'hydrogène, H, sur le nombre d'atomes de fluor, F, est supérieur à 1. Dans le cas contraire, la recombinaison du fluor avec l'hydrogène ne peut pas être totale et d'autres composés peuvent se former, CF_4 , COF_2 , ... Trop peu de données sont disponibles aujourd'hui sur de tels produits pour disposer de facteur d'émission.

Enfin, le fluor étant un élément de la famille des halogénés, la formation de dioxines et furanes fluorées (PFDD/DF) ne peut pas être exclue comme exposé au paragraphe 3.2. De telles dioxines fluorées ont été mises en évidence dans les processus de combustion de produits organo-fluorés [76] ou encore lors de l'incinération de déchets [77].

4.2.3 Devenir du Brome

Le brome est un composé largement utilisé en tant que retardateur de flamme dans de nombreux produits polymères. Lors des phénomènes d'incendie, le brome est majoritairement converti en bromure d'hydrogène (HBr). A noter que, comme pour les autres halogénés, la formation de dioxines et furanes (PBDD/DF)[69] doit être prise en compte, voir paragraphe 3.8.

Enfin, comme pour le chlore, dans les mécanismes de décomposition thermique, le brome présent peut également se recombinaison en Br_2 , notamment en l'absence de source de chaleur importante.

4.3 Emissions d'oxydes d'azote

Sur la base des éléments théoriques relatifs au devenir de l'azote, il convient de considérer les trois mécanismes de production de NO :

- NOx thermique ;
- prompt Nox ;
- fuel NOx.

4.3.1 Devenir de l'azote présent dans le combustible

De nombreux essais ont été réalisés par le passé à l'Ineris avec des composés azotés, soit liquide, feu d'acétonitrile ou d'adiponitrile [78], soit pour des solides, mousse polyuréthane notamment. Le rendement de conversion de l'azote du fuel en oxyde d'azote pour ces produits est de l'ordre de 5 à 40% selon les configurations de l'incendie. Une valeur de 40% permet de conserver une approche prudente, cette valeur peut bien sûr être ajustée si des données expérimentales sont disponibles.

4.3.2 Evaluation expérimentale de la formation de NOx thermique dans les incendies

Pour vérifier la présence de NOx thermique, un cas intéressant est un feu d'hydrocarbure ne contenant pas d'azote en faisant varier la concentration en oxygène dans l'air, cela conduit à une augmentation de la température de flamme [73]. Des essais réalisés à l'échelle du calorimètre FPA montre l'influence de la température sur le taux de production de NO, Figure 19.

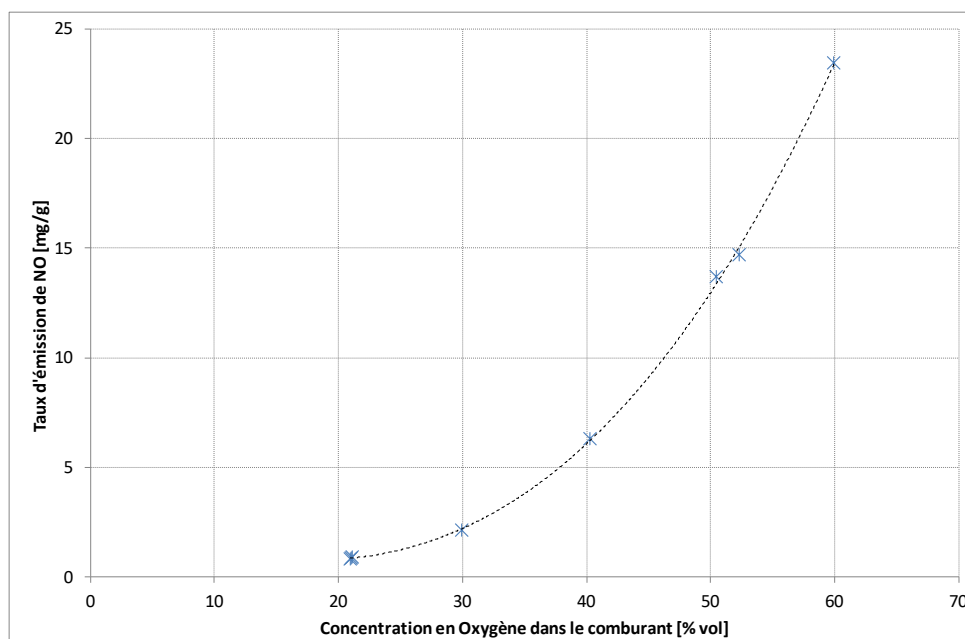


Figure 19 : Influence de la concentration d'oxygène et donc de la température de flamme sur la production de NOx

Cette courbe met en évidence la mise en place possible, dans les incendies, de ce mécanisme de formation des NOx thermiques pour des conditions de température particulières.

Sans enrichissement de l'air incident, les incendies de métaux sont également propices à la formation de NOx thermique, Figure 20. Ce résultat confirme la formation de NOx sous l'effet de températures importantes.

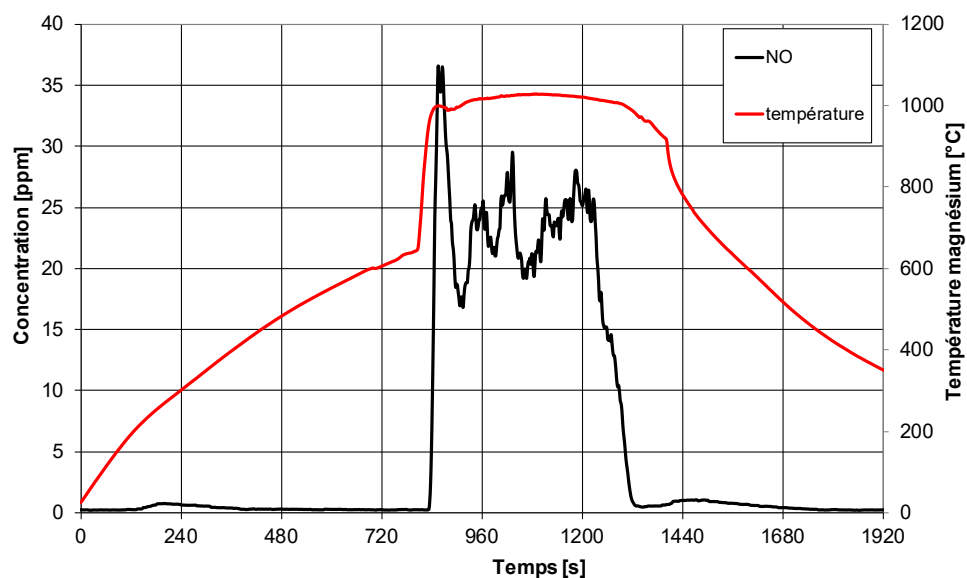


Figure 20 : Concentration en NOx mesurée lors d'un essai FPA sur un feu de magnésium

4.3.3 Evaluation expérimentale de la présence de NOx prompt dans les incendies

Pour de plus faibles températures, les mécanismes de formation de 'prompt' Nox sont également possibles, en témoigne la présence de NO dans les feux d'heptane sans enrichissement en oxygène. Pour illustrer l'influence de chacun de ces deux mécanismes, la Figure 21. Dans le cas d'une combustion sous air ambiant, le taux de formation de Nox n'est pas nul mais fortement réduit par rapport aux essais en air enrichi en oxygène.

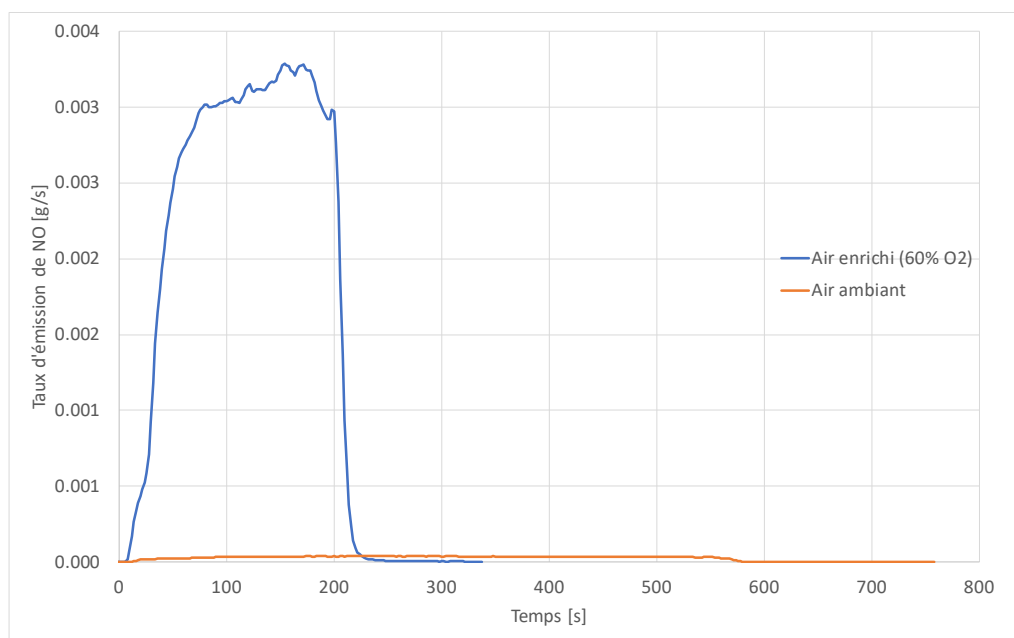


Figure 21 : Concentration en NOx mesurée lors d'essais au FPA sous air ambiant et sous air enrichi

4.3.4 Influence de la ventilation sur le devenir de l'azote du combustible

Les essais réalisés dans le cadre de la thèse de S. Brohez [78] permettent de mettre en évidence l'influence du taux de ventilation du foyer sur le devenir de l'azote du combustible. Parmi les essais réalisés au cours de ce travail, la combustion de pyridine, substance de formule chimique C_5H_5N pour différents régimes de ventilation, associée à la mesure des composés chimiques produits, permet en effet d'évaluer le taux de formation des différents composés azotés en fonction du régime de ventilation. Les essais réalisés dans le cadre de cette thèse montrent que le taux de production d'oxydes d'azote diminue quand le facteur d'enrichissement augmente, la formation de HCN est alors favorisée.

4.3.5 Influence du foyer environnant sur le dégagement de composés azotés

Un point clé dans l'évaluation des conséquences toxiques d'un incendie réside dans la prise en compte des conditions réelles du feu et de son environnement sur les taux de dégagement. L'analyse croisée de la combustion de mousse PU seule et de mousse PU en présence de combustible contribuant à augmenter la puissance du feu est ainsi particulièrement intéressante. L'analyse croisée de ces essais montre ainsi l'augmentation du taux de conversion de l'azote de la mousse PU en NOx et/ou HCN en présence d'un autre combustible.

La comparaison d'un essai de combustion d'une mousse PU seule et d'une mousse PU en présence d'une charge de 340 kg de bois permet d'évaluer cette influence. La configuration d'essai pour le cas d'une mousse PU brûlant de manière isolée est schématisée sur la Figure 22. Cet essai a été réalisé dans la galerie incendie de l'Ineris [79].

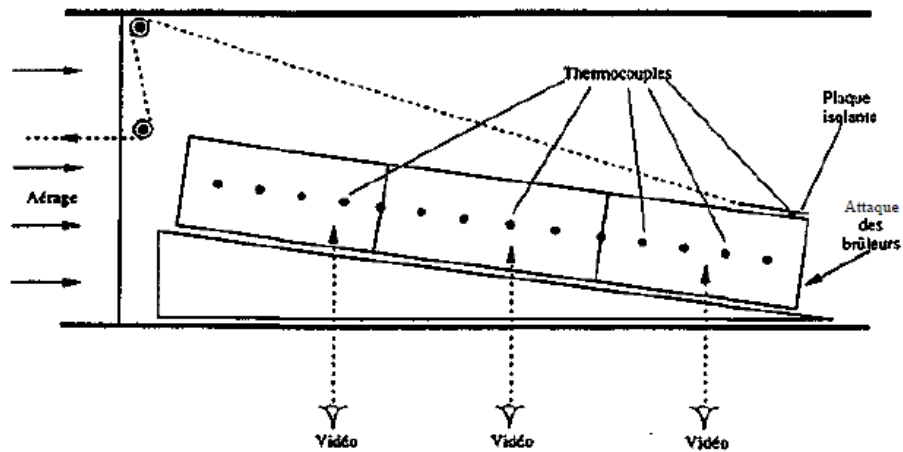


Figure 22 : Schéma de principe de l'essai de combustion de la mousse PU seule

L'essai de combustion de la mousse PU en présence d'une charge de 340 kg de bois a été réalisé dans la chambre 1 000 m³ de l'Ineris [79]. Un schéma de principe de l'essai est représenté sur la Figure 23.

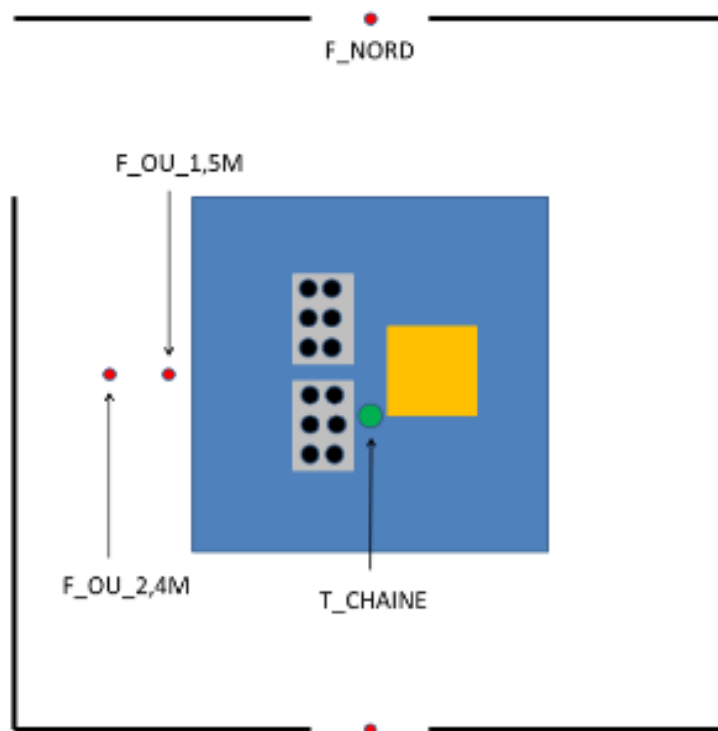


Figure 23 : Schéma de principe de l'essai de combustion de la mousse PU avec une charge de 340 kg de bois

Sans entrer dans le détail des émissions au cours du temps, les éléments à retenir de cette comparaison sont synthétisés dans le Tableau 1. Pour ces deux essais, le facteur d'enrichissement est petit devant 1 pour la mousse seule et 0,2 pour la mousse avec une charge de 340 kg de bois.

Configuration testée	Masse d'azote totale présente [kg]	Taux de conversion massique de l'azote présent	Taux de production de NOx [g/kg]	Taux de production de HCN [g/kg]
Mousse seule	200	15%	2 à 2,5	1 à 3
Mousse avec charge de bois	56	25%	8,5	1,5

Tableau 1 : Synthèse des enseignements pour un feu de mousse PU seule et de mousse PU avec une charge de bois

En considérant le schéma réactionnel du fuel-NOx, paragraphe 3.3.3, ce constat expérimental semble bien cohérent. En effet, en présence d'un autre combustible, la probabilité pour le fuel-NOx de rencontrer un radical CH est plus importante, le taux de conversion en NOx est donc plus élevé.

4.3.6 Synthèse sur la formation de composés azotés dans les incendies

Les essais disponibles montrent que, dans la majorité des configurations, pour les composés ne contenant pas d'azote dans la molécule, le mécanisme de 'prompt' NOx peut conduire à la formation de NO, en faible quantité. Quelques configurations atypiques d'incendie, feu de métaux ou feux enrichis en oxygène, peuvent conduire à des émissions plus importantes de NOx du fait de l'activation du mécanisme de NOx thermiques. Il reste difficile, sur la base des éléments disponibles, de quantifier le terme source de NOx pour des incendies classiques.

Pour des carburants comportant des atomes d'azote dans la molécule, le taux de conversion observé est de l'ordre de 15 à 40% pour des incendies correctement ventilés. La sous-ventilation du foyer peut conduire à la formation de HCN, composé qui reste toutefois minoritaire.

4.4 Devenir du soufre

Outre le soufre lui-même, combustible et se convertissant en SO₂, différents composés chimiques comportent du soufre dans leur formulation, c'est le cas par exemple de certains produits phytosanitaires, de liquides ioniques, ... Des essais avec des produits soufrés ont par exemple été réalisés par [78]. S'il faut souligner que, pour la plupart des produits soufrés, la combustion laisse un résidu, les essais montrent un taux de conversion du soufre en SO₂ de 60 à 100%. Des traces de produits soufrés odorants (mercaptans) sont parfois relevés sur ces essais. Bien qu'à l'état de trace, ces composés peuvent induire un marquage à minima olfactif de l'incendie sur des distances importantes.

4.5 Emissions de HAP

Un autre aspect important à tirer des mesures existantes est le facteur d'émission des HAP et la répartition de ces HAP. Cette répartition, associée aux caractéristiques des produits, peut en effet permettre de mieux cibler le marquage environnemental lors d'un incendie.

L'exemple choisi ici pour illustrer les émissions des HAP est un feu de pneumatiques en exploitant le travail réalisé par Lönnermark [71]. Les estimations du facteur d'émission des HAP dans les incendies de pneumatiques sont d'environ 1 000 mg/kg en moyenne, valeur relativement élevée pour les émissions de ce type de composé. En appliquant ce facteur d'émission au cas de l'incendie de pneumatiques de Valence, paragraphe 2.1.7, au cours duquel environ 1 000 t de pneumatiques ont brûlé, cela représente une émission de 1 000 kg (1 t) de ces HAP émises durant la totalité du feu.

Au-delà de la quantité totale, il est toutefois nécessaire de considérer la distribution de ces HAP. En considérant les résultats présentés dans Lönnermark [71], la proportion des différents HAP émis lors d'un incendie est représentée sur la Figure 24.

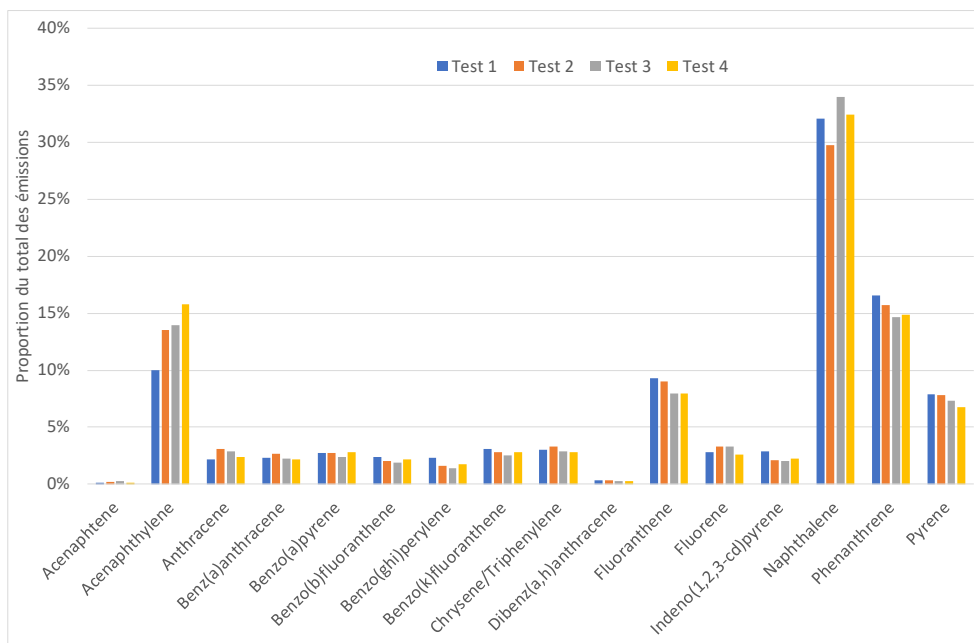


Figure 24 : Répartition des HAP produits lors d'un incendie de pneumatiques

Cette courbe montre par exemple que le seul HAP classé 1 sur l'échelle IARC (International Agency for Research on Cancer), le benzo(a)pyrène [72], est émis en quantité relativement faible en proportion des autres HAP. Pour mémoire, le naphthalène est classé, sur cette même échelle, 2B, soit un cancérigène possible pour l'homme, le phénanthrène et le fluoranthène sont classés 3, non classable par rapport au caractère cancérigène éventuel pour l'homme, et l'acénaphthylène n'est pas classé.

Il convient en outre de rappeler que ces composés, en dehors du naphthalène, sont peu solubles dans l'eau et interagissent ainsi certainement peu avec l'eau du panache d'incendie.

4.6 Emissions de PCDD/DF

Les émissions de dioxines dans les situations d'incendie sont un phénomène complexe et peu d'études sont disponibles sur le sujet. Il est toutefois possible, sur la base des quelques essais réalisés à l'Ineris et des rares publications disponibles dans la littérature, de faire une synthèse de l'état de l'art sur le sujet, en reprenant les mesures d'émission de PCDD/DF pour différents produits et sous différentes conditions de feu.

En ce qui concerne les câbles électriques, ceux-ci sont réputés être des produits conduisant à une production importante de dioxine en cas d'incendie. Si la présence de cuivre est effectivement un catalyseur de la formation de ces composés, il convient de bien différencier les différentes natures de câbles existantes et, notamment, les différentes formulations pour la gaine de protection.

A titre d'illustration, les facteurs d'émissions de PCDD/DF, PBDD/DF et PCB, mesurés au cours de différents essais de feu de câbles électriques en mélange, sont repris dans le Tableau 2. L'un des critères pouvant être associé à la formation de PCDD/DF, resp. PBDD/DF, est la quantité de chlore, resp. brome, présente dans la molécule initiale. Aussi, le facteur d'émission de chlorure d'hydrogène, resp. bromure d'hydrogène, est également reporté dans ce tableau. Plus la proportion de l'atome halogéné dans la molécule de départ est élevée, plus la quantité de l'acide équivalent doit être importante. Dans ce tableau, ND signifie Non Détecté, NM, Non Mesuré. Ce tableau met en évidence la forte variabilité des facteurs d'émission pour les dioxines pour une même famille générique de produit, ici les câbles.

Produits [Réf.]	PCDD/DF [ng ITEQ/kg]	HCl [mg/g]	PBDD/DF [ng ITEQ/kg]	HBr [mg/g]	PCB [ng/kg]
Câbles, test 1 [69]	21 480	63,2	38,8	ND	351,6
Câbles, test 2 [69]	7 814	95	633	ND	3 038
Câbles de bâtiment [69]	1 669	37	NM	NM	13
Câbles et matériel électrique de véhicule automobile [69]	254	2,1	NM	NM	10
Câbles gaine PVC, grande échelle, feu bien ventilé [70]	2 159	70	NM	NM	NM
Câbles gaine PVC, grande échelle, feu sous ventilé [70]	1 898	80	NM	NM	NM

Tableau 2 : Facteurs d'émission de PCDD/DF, PBDD/DF et PCB pour des câbles électriques

En s'appuyant sur les travaux réalisés principalement par l'Ineris et par le laboratoire SP [69][70], il est possible de déterminer des facteurs d'émissions de dioxine pour différents produits, Figure 25.

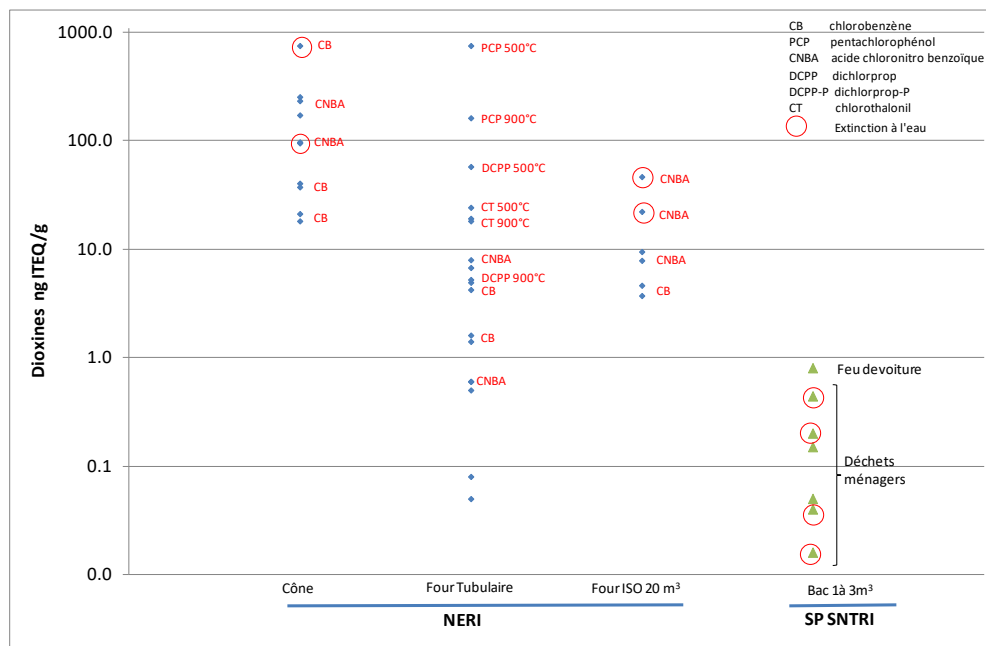


Figure 25 : Quelques facteurs d'émissions de dioxines selon les données de la littérature

4.7 Emissions de COV

Comme pour les HAP, il est possible, pour un feu de pneumatique, de déterminer la proportion des différents COV dans les fumées. Cette proportion est représentée, pour 4 tests différents et pour les émissions moyennes de ces tests, sur la Figure 26. Ce travail s'appuie sur les travaux de Lönnermark [71].

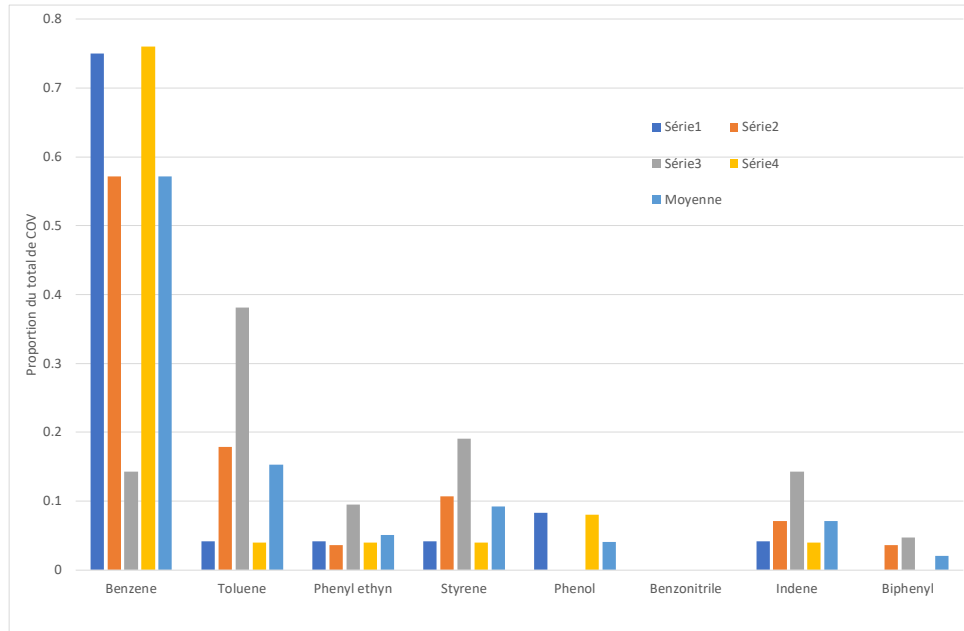


Figure 26 : Proportion de COV lors du brûlage de pneumatiques, selon [71]

Cette courbe montre de nouveau la prédominance du benzène et du toluène dans les COV émis. Un autre exemple de l'importance des émissions des COV peut être tiré des nombreux essais réalisés sur des mousses de polyuréthane, Tableau 3.

	Facteur d'émission – Moyenne sur les essais réalisés avec de la mousse PU [$\mu\text{g/g}$]
Benzène	0,69
Toluène	0,65
Phénylacétylène	0,55
Styrène	0,56
Benzaldéhyde	0,57
Cyanobenzène	0,63
Naphtalène (HAP)	0,69

Tableau 3 : Produits aromatiques émis lors d'un feu de polyuréthane et facteurs d'émission.

Il faut remarquer que, pour cet incendie, les facteurs d'émissions des différentes substances sont similaires, contrairement aux pneumatiques cités précédemment.

4.8 Influence de l'extinction

4.8.1 Toxicité des eaux d'extinction

Les quelques essais disponibles dans la littérature sur la toxicité des eaux d'extinction [65][66] montrent qu'un grand nombre de composés chimiques est absorbé lors de l'arrosage du foyer. Il s'agit en particulier des acides, fluorure d'hydrogène, chlorure d'hydrogène, ... Ce mécanisme contribue à réduire d'autant la quantité de ces produits dans les fumées. Toutefois, pour certains composés, les dioxines par exemple, la modification des températures dans la zone du panache peut conduire à une augmentation du facteur d'émission, les températures plus faibles dans les zones de réaction induisant une moins bonne combustion.

Par ailleurs, les eaux se chargent également des différents résidus solides de l'incendie incluant par exemple, les différents oxydes métalliques ou encore les suies. Il convient par conséquent d'évaluer la toxicité des eaux non pas sur la base de la composition des fumées mais sur les produits présents.

4.8.2 Influence de l'extinction sur les émissions

Comme évoqué au paragraphe 3.12, la lutte contre l'incendie peut conduire à une modification importante des taux d'émissions, tous produits confondus, selon Lönnemark [66].

Peu d'essai de caractérisation d'un incendie mettent en œuvre l'extinction. Au cours des années passées, l'Ineris a toutefois réalisé plusieurs essais de ce type. Les essais réalisés au cours du programme O2FEU [65] permettent toutefois de tirer de premières conclusions. La Figure 27 montre, à titre d'illustration, l'évolution des concentrations en COV, CO et SO₂ lors d'un essai de combustion de bois recouvert de poudre de soufre.

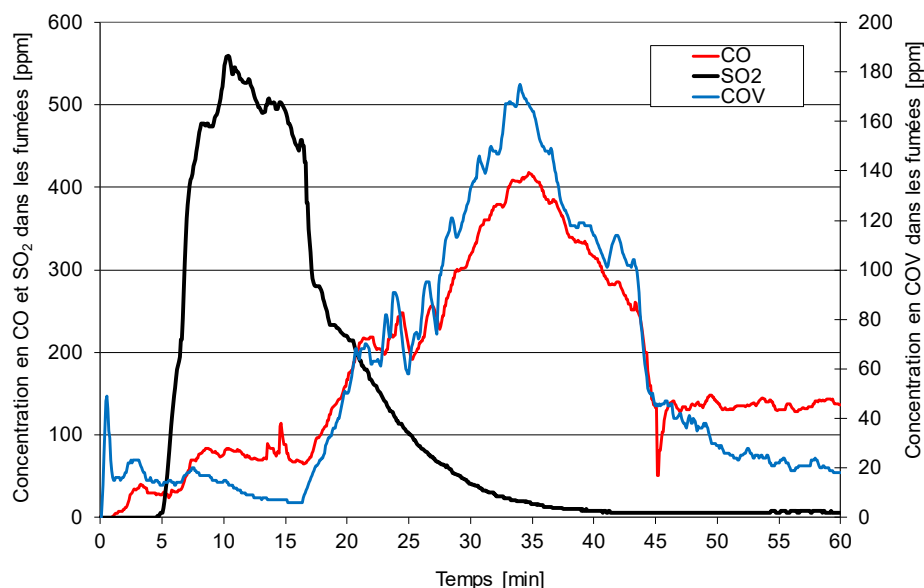


Figure 27 : Evolution des concentrations dans le panache pendant la phase d'arrosage de l'incendie

Cet essai met en évidence, lors du déclenchement de l'arrosage à 17 min environ après l'allumage, une forte baisse de certains composés responsables de la toxicité accidentelle, ici le SO₂. A l'inverse, le refroidissement de la zone de réaction conduit à une augmentation du taux de production de CO, multiplié par 4 environ par rapport à la situation avant extinction. De même, le taux de production de COV est multiplié par près de 8 du fait de l'extinction.

D'autres extinctions réalisées à l'Ineris conduisent au même constat, à titre d'exemple, la Figure 28 montre l'évolution de la concentration en COV dans les fumées pour un cas avec utilisation d'eau pour maîtrise de l'incendie, arrosage type sprinkler. Le taux d'émission de COV est multiplié par 6 pendant la phase d'arrosage.

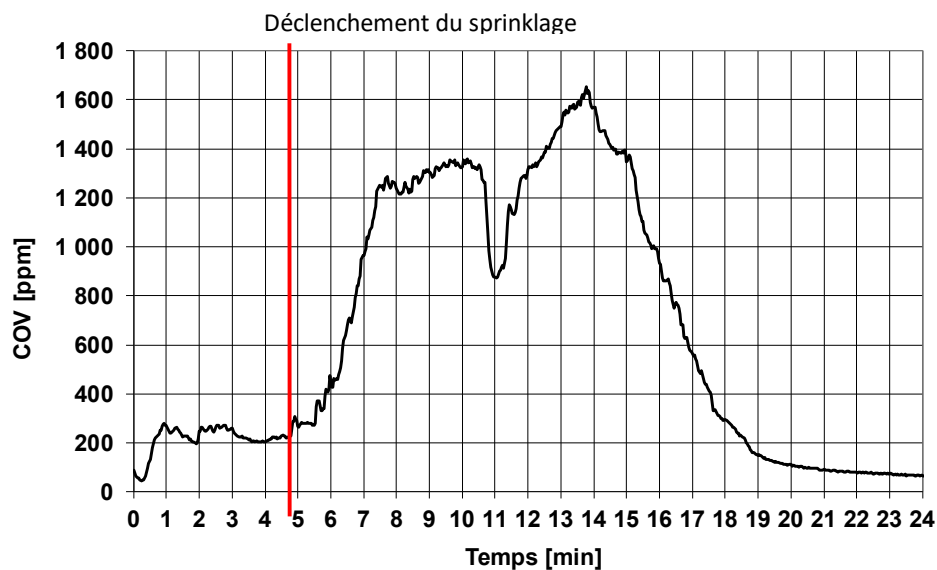


Figure 28 : Concentration en COV dans les fumées d'incendie

Ces éléments sont à confirmer en y associant notamment la modification des caractéristiques ascensionnelles du panache de fumée.

4.9 Synthèse des éléments existants

Les différentes campagnes expérimentales présentées dans ce chapitre permettent de disposer de premiers éléments pour construire des facteurs d'émissions. Pour ce qui concerne les polluants responsables de la toxicité accidentelle tout d'abord, nombre de données sont disponibles et permettront d'affiner les taux de conversion utilisés pour déterminer les termes sources des composés toxiques.

Concernant les polluants responsables de l'impact sur le long terme, les essais réalisés sont généralement focalisés sur une typologie de combustible et sur une espèce chimique principale émise. L'objectif de la campagne expérimentale présentée au chapitre suivant sera de disposer de données sur l'ensemble des émissions, sur un même échantillon afin d'identifier des liens entre les différentes émissions.

5. Essais complémentaires réalisés en 2021

Le chapitre précédent a permis de disposer d'un état de l'art des connaissances sur les facteurs d'émission. Il a également permis de mettre en évidence les éléments nécessitant des clarifications par le biais de mesures expérimentales. C'est l'objet de ce chapitre. La première partie du chapitre est consacrée à la description de l'installation expérimentale utilisée et la métrologie mise en œuvre.

Le chapitre est ensuite organisé selon les différents composés chimiques, gaz responsables des effets de toxicité accidentelle puis composés induisant une toxicité à plus long terme. Les différents essais effectués alimentent les deux aspects.

5.1 Description de l'installation expérimentale

Afin de disposer de mesure relative aux facteurs d'émission des incendies, il a été fait le choix de travailler à une échelle significative, les calorimètres de laboratoire ont été écartés, dans une installation permettant la maîtrise de la ventilation du foyer.

5.1.1 Dispositif expérimental

Les essais présentés ici ont été réalisés dans la chambre 80 m³ de l'Ineris, chambre de 5x4x4 m³. Un schéma de principe de l'installation est représenté sur la Figure 29.

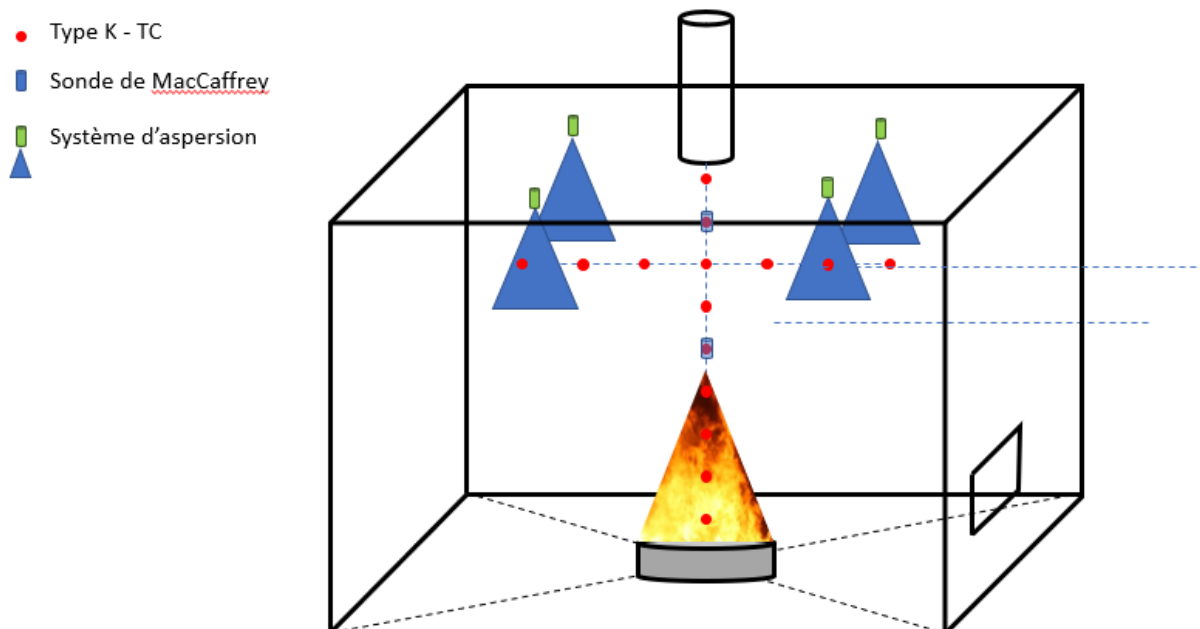


Figure 29 : Schéma de l'installation expérimentale

Cette installation permet le contrôle du débit d'air au niveau du point d'extraction, et donc, en conséquence, le pilotage de la ventilation du foyer.

5.1.2 Métrologie

Au niveau de la métrologie, il convient de distinguer la métrologie relative aux caractéristiques du feu lui-même, située dans la chambre, et celle dédiée aux émissions, situées au niveau de la gaine d'extraction.

A l'intérieur de la chambre, une ligne verticale de thermocouples était disposée au droit du foyer afin de mesurer les évolutions de température dans la flamme et le panache. Une seconde ligne, horizontale cette fois, était également disposée dans la chambre, à une hauteur de 3 m. Deux sondes de Mac Caffrey [67] étaient également positionnées au droit du foyer afin de déterminer les vitesses ascensionnelles.

Pour la mesure des effluents dans le panache, de nombreuses technologies d'analyse et de prélèvements ont dû être mises en place, de manière couplée. Pour les analyses gaz, ont été mises en place :

- un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour la mesure de multiples composés chimiques incluant oxydes de carbone, oxydes d'azote, gaz acides et formaldéhyde ;
- un analyseur infrarouge non-dispersif pour la mesure de CO et CO₂ ;
- un analyseur paramagnétique pour la concentration en O₂ ;
- un analyseur à ionisation de flamme (FID) pour la détection des COV_t ;
- un opacimètre.

Pour la mesure des particules, les mesurages suivants ont été effectués :

- prélèvement sur filtre chauffé selon la norme NF EN 13284-1 permettant la détermination par pesée de la concentration en particules totales (TSP) ;
- conditionnement de l'aérosol au moyen d'un diluteur et :
 - prélèvement sur filtre en vue d'une analyse thermo-optique pour la détermination du carbone élémentaire et du carbone organique (EC/OC) ;
 - mesurage au moyen d'un impacteur ELPI (impacteur basse pression à détection électrique) donnant accès au nombre total de particules en temps réel et à la granulométrie en nombre ;
 - prélèvement par MPS sur grilles en vue d'observation MET permettant d'accéder à la taille et la morphologie des particules.

Pour les mesures de métaux, PCDD/F et HAP, les prélèvements sont réalisés sur filtres et solutions d'absorption (métaux selon la norme NF EN 14385) ou résine XAD-2 (PCDD/F selon la norme NF EN 1948 et HAP selon la norme NF X 43-329) respectivement. Concernant les HAP, les prélèvements ont été réalisés et analysés en considérant 23 substances, ce qui va au-delà des préconisations habituelles pour ces substances [60]. Pour les COV, les prélèvements sont réalisés au moyen de canister.

5.1.3 Calibration du débit d'eau

Le débit d'eau lors de ces essais a été fixé de manière à représenter une action de lutte en situation réelle. L'objectif n'était ainsi pas de viser un contrôle ou une extinction du foyer par une action de type sprinkler mais bien une séquence de lutte sur un incendie pleinement développé. Pour ce faire, le taux d'application a été estimé à partir des débits d'eau donnés par la règle D9 [60] ramenés à la surface en feu.

A titre d'illustration, selon cette règle D9, pour un bâtiment de stockage, pour une hauteur de stockage de moins de 8 m, le débit d'eau requis est de 420 m³/h pour une surface de 6 000 m², soit un débit surfacique de 70 l/m²/h et donc 1,2 l/m²/min. Dans une intervention, l'eau n'est pas répartie sur la totalité de la surface mais sur une partie seulement. Il a été considéré, pour le dimensionnement du débit d'eau, que celle-ci était répartie sur la moitié de la surface, soit un débit surfacique porté à 2,4 l/m²/min.

5.1.4 Liste des essais réalisés

Sur la base des éléments décrits au chapitre précédent et pour compléter tant la base de données des facteurs d'émission que la compréhension des mécanismes, des essais complémentaires ont été réalisés, sous la forme de deux campagnes successives. La liste des essais réalisés et les composés mesurés sont résumés dans le Tableau 4.

Combustible	Puissance maximale mesurée [kW]	Mesures réalisées	Extinction
Bois naturel (pin) en bucher	400	FTIR, COV, HAP, particules, PCDD/DF	Non
Contreplaqué en bucher	600	FTIR, COV, particules, HAP, PCDD/DF	Non
Aggloméré en bucher	550	FTIR, COV, particules, HAP, PCDD/DF	Non
Aggloméré en bucher	500	FTIR, COV, PCDD/DF, particules et métaux	Oui
OSB en bucher	700	FTIR, COV, particules, métaux, PCDD/DF	Non
Feu de PEHD	500	FTIR, COV, HAP, particules	Non
Feu de PVC	175	FTIR, COV, HAP, particules, PCDD/DF	Non
Feu d'huile (15W40)	500	FTIR, COV, HAP, particules, métaux	Non
White spirit	1 000	FTIR, COV, HAP, particules	Non
Broyat de pneumatiques	150	FTIR, HAP, COV (sans screening), particules et métaux	Non
Feu de cellules de batterie Li-Ion	200	FTIR, COV, HAP, particules, métaux et phtalates	Non
Broyats informatique	150	FTIR, COV, HAP, particules, PCDD/DF, PBDD/DF.	
Mélange de plastique : PE+PMMA+PVC (1/3-1/3-1/3)	50	FTIR, COV, HAP, particules et PCDD/DF	Non
Mélange de plastique : PE+PMMA+PVC (1/3-1/3-1/3)	150	FTIR, COV, HAP, particules, PCDD/DF et phtalates	Oui

Tableau 4 : Matrice d'essais pour estimer les facteurs d'émissions en cas d'incendie

Dans les chapitres suivants, les résultats sont présentés au travers des caractéristiques des feux puis des composés chimiques. L'ensemble des résultats obtenus sont synthétisés dans l'annexe VI.

5.2 Analyse des résultats

5.2.1 Caractéristiques thermiques des foyers

5.2.1.1 Fraction radiative

Un point important dans la caractérisation des panaches d'incendie est la fraction radiative. En effet, plus la fraction radiative est faible, plus la part convectée est importante, soit des vitesses ascensionnelles plus importantes. L'évolution de la fraction radiative au cours de quelques essais est représentée sur la Figure 30.

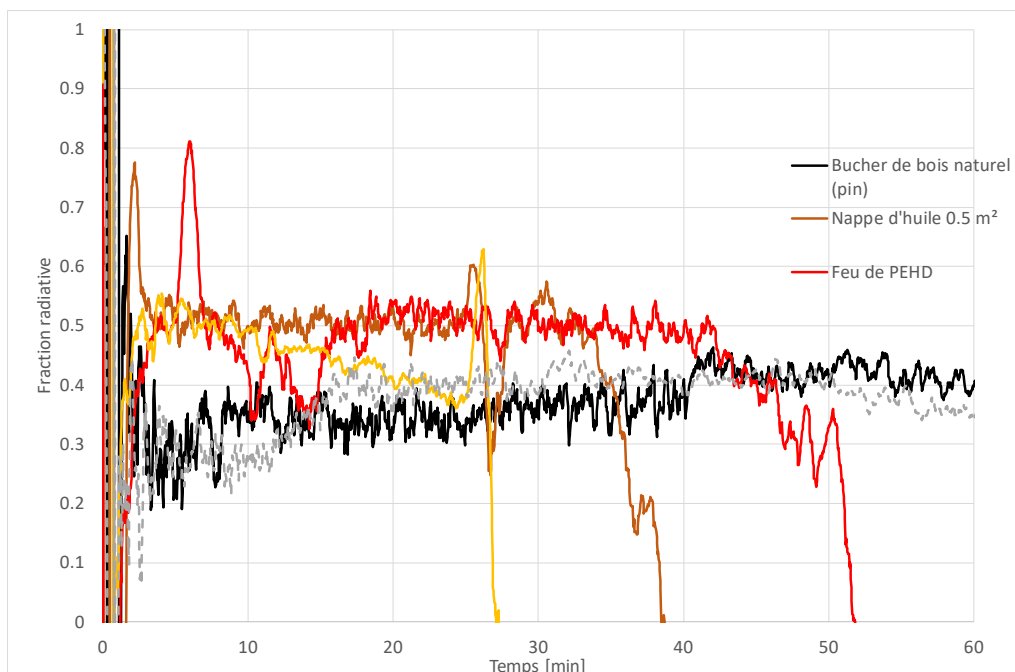


Figure 30 : Evolution de la fraction radiative au cours de quelques essais incendie

Les valeurs obtenues sont à considérer par rapport à la taille des foyers, 0,5 m² environ de dimension caractéristique. Pour cette dimension, les valeurs sont en bon accord avec les données publiées par Koseki [80], Figure 31. A noter, pour confirmer ce constat, la comparaison réalisée à l'Ineris entre un feu d'heptane de 0,5 m² et un feu de 2 m² de diamètre, Figure 32, confirme une valeur de 0,5 pour la fraction radiative pour cette gamme de diamètre.

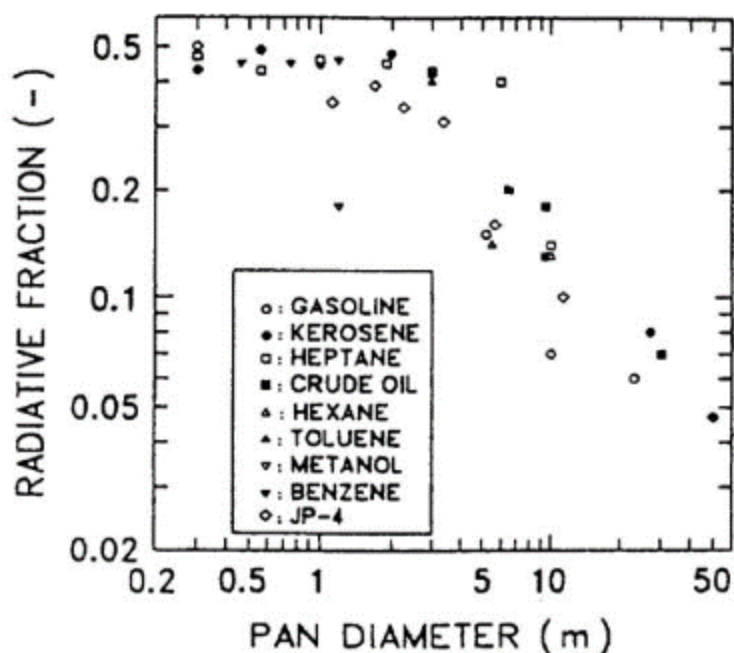


Figure 31 : Evolution de la fraction radiative en fonction du diamètre caractéristique du foyer, selon Koseki [80]

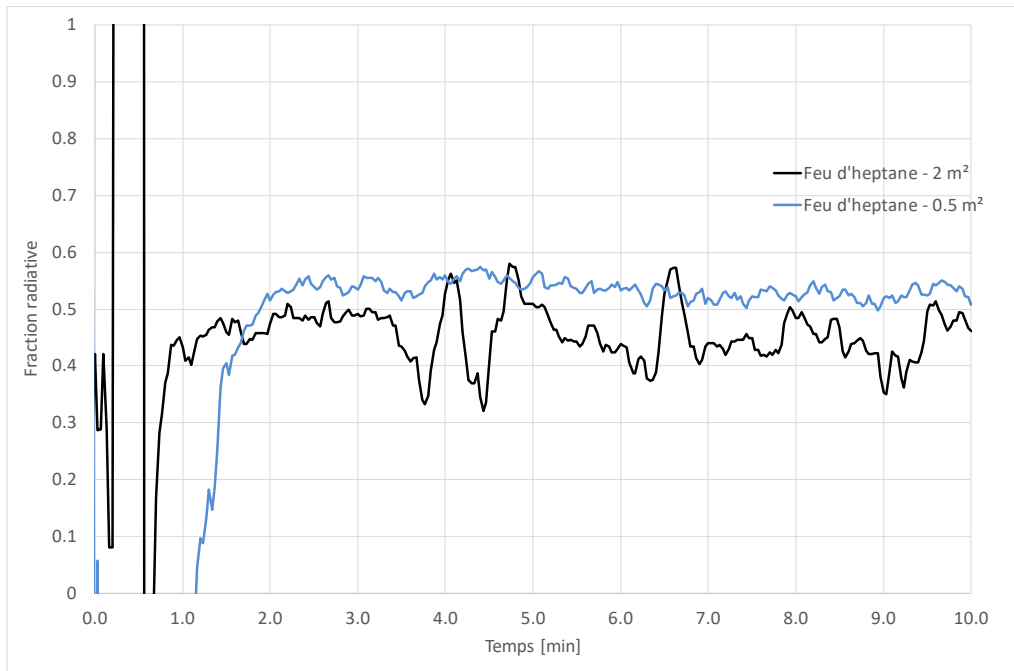


Figure 32 : Evolution de la fraction radiative pour des feux d'heptane de 0,5 et 2 m²

5.2.1.2 Vitesse de combustion

La vitesse de combustion est un paramètre fondamental des incendies, paramètre dépendant en outre de nombreux facteurs. Afin de s'assurer de la représentativité des essais réalisés, les valeurs mesurées ont été comparées aux données de la littérature pour des combustibles de référence, à savoir l'heptane et l'acétone. Pour les valeurs de surface de feu utilisées lors des essais, 0,5 m², selon Blinov et Kyudyakov [81], la vitesse de combustion est proche de la vitesse observée à grande échelle. A titre d'illustration, la vitesse de combustion de l'acétone est prise à 0,04 kg/m²/s à grande échelle, la valeur mesurée pendant les essais varie entre 0,035 et 0,04 kg/m²/s, confirmant bien la pertinence de l'échelle pour l'aspect vitesse de combustion. L'évolution des vitesses de combustion en fonction des tailles de foyer est reproduite sur la Figure 33.

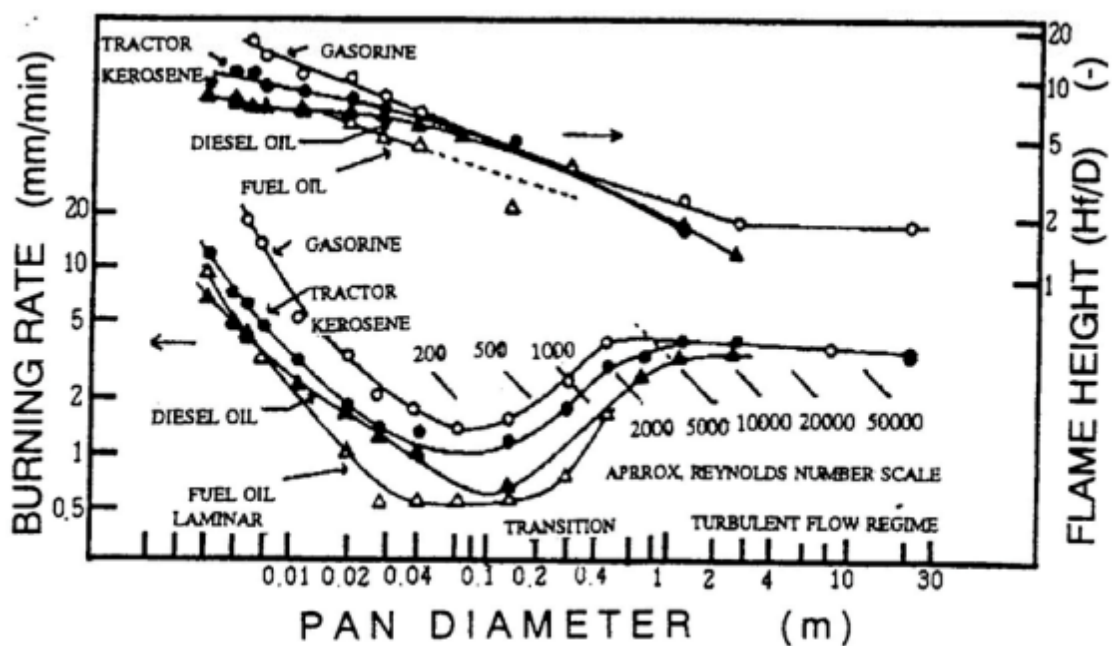


Figure 33 : Evolution de la vitesse de combustion selon la taille du foyer pour des combustibles liquides, d'après Blinov et Kyudyakov [81]

Afin d'évaluer le comportement de ces feux par rapport aux corrélations de la littérature, utiles pour la détermination ensuite des caractéristiques ascensionnelles par exemple, il convient de comparer le profil vertical de température dans un tel feu avec, par exemple les profils normalisés proposés par Mac Caffrey [82]. La Figure 34 montre le profil vertical adimensionné de température pour les trois feux de nappe réalisés sans extinction. Cette figure met en évidence un comportement similaire des feux dans le domaine adimensionné avec, toutefois, quelques écarts par rapport à la courbe théorique.

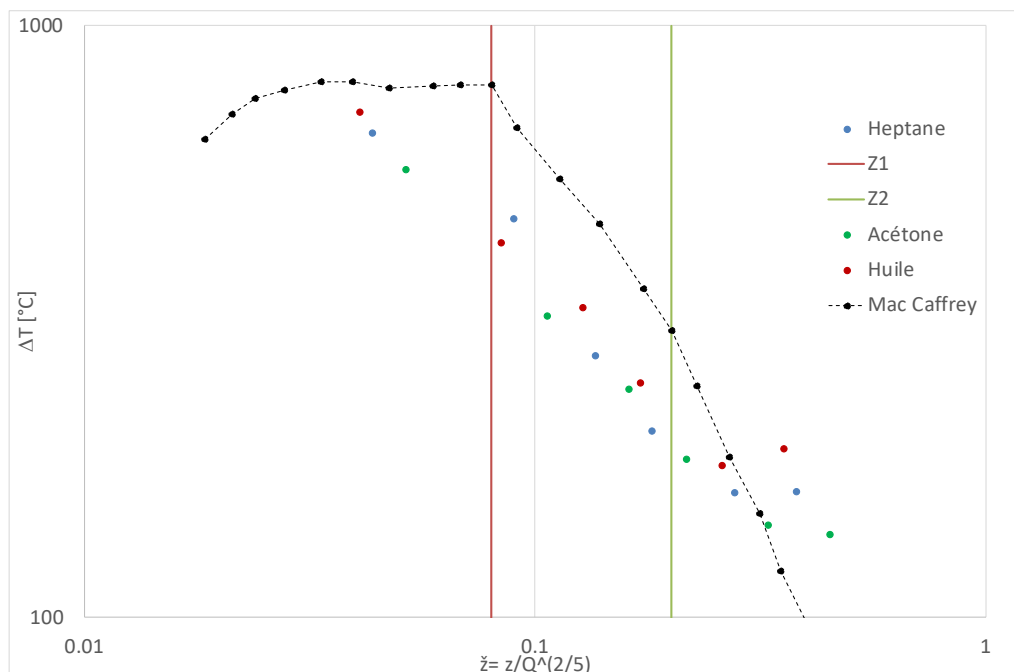


Figure 34 : Profil vertical adimensionné de température pour les feux de nappe d'acétone (0,25 m²), d'heptane (0,25 m²) et d'huile (0,5 m²)

5.2.2 Gaz émis

5.2.2.1 Oxydes de carbone

Bien évidemment, pour tous les essais réalisés, les principaux gaz émis sont le CO₂, l'eau et le CO. Pour cette campagne expérimentale, le débit de ventilation avait été fixé de manière à éviter, en tout cas de manière globale, les phénomènes de sous-ventilation. La puissance maximale des incendies mesurée lors de cette série d'essais a été de 1 000 kW environ pour le feu de white-spirit. En considérant le rapport 13,1 MJ/kg d'oxygène consommé [47] comme valeur moyenne, 700 kW requiert ainsi 0,05 kg/s d'oxygène, soit environ 0,25 kg/s d'air. Pour 1 MW, la consommation d'oxygène est portée à 0,08 kg/s d'oxygène, soit 0,4 kg/s d'air environ. Lors des essais, le débit de ventilation était fixé à 3000 Nm³/h d'air, soit 0,8 m³/s soit près de 1,1 kg/s. Un tel débit d'air représente ainsi 4 fois la quantité nécessaire pour le foyer développant 700 kW. Cette analyse est confortée par la mesure de la concentration en oxygène en aval du foyer, présentée sur la Figure 35.

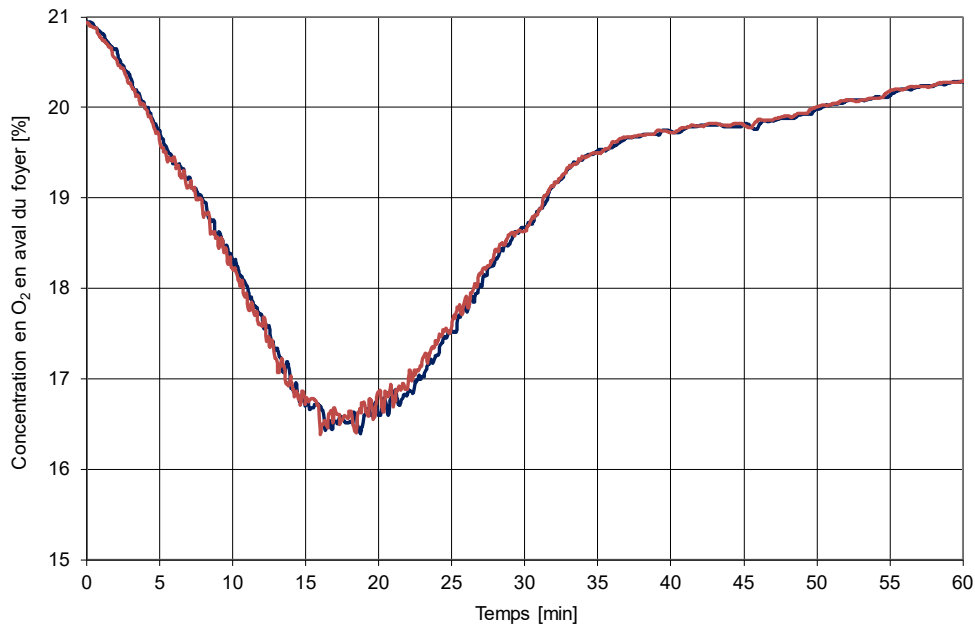


Figure 35 : Concentration en oxygène en aval du foyer pour le bucher d'OSB, pic de puissance à 700 kW

Le ratio CO/CO_2 pour cet incendie reste constant durant toute la phase de combustion développée, Figure 36, il augmente ensuite durant la phase de braises. Cette figure montre que le rapport CO/CO_2 lors de la phase de feu développé, est particulièrement faible, moins de 1%. Ce rapport est plus important dans la phase de préchauffage, lors de l'allumage, mais surtout lors de la phase de braise, la concentration en CO lors de cette phase de braise atteint ainsi près de 1500 ppm dans les fumées.

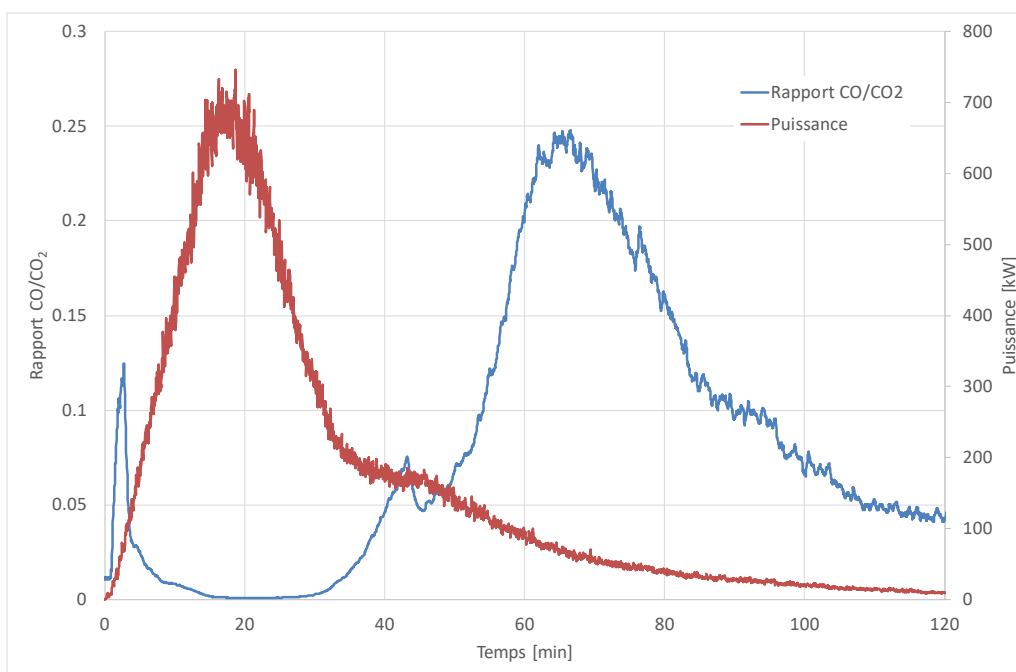


Figure 36 : Rapport CO/CO_2 pour le bucher d'OSB, pic de puissance à 700 kW

Pour des incendies sans phase de braise, feu d'huile par exemple, le rapport CO/CO_2 est bas, moins de 1%, pendant toute la phase de feu, Figure 37. Sur cette courbe, le pic initial est lié à la présence des brûleurs utilisés pour l'allumage et qui ne sont donc pas à considérer dans la puissance développée par l'incendie.

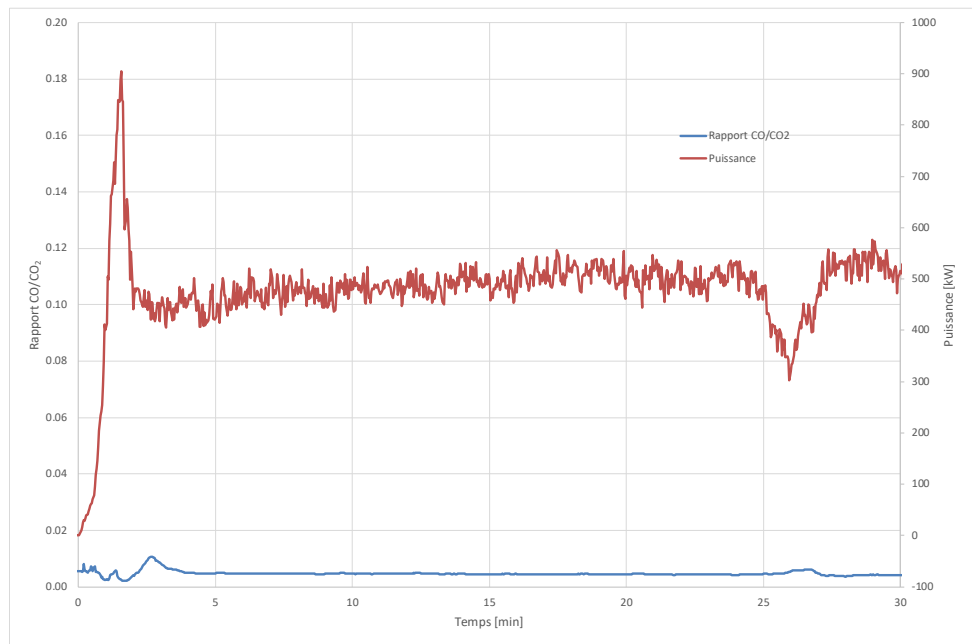


Figure 37 : Rapport CO/CO₂ pour le feu de nappe d'huile, pic de puissance à 500 kW

Le Tableau 5 présente la synthèse des valeurs maximales et moyennes du ratio CO/CO₂ mesurées au cours de l'essai. A l'exception de quelques rares produits, une valeur de 0,1 pour le rapport CO/CO₂ permet de couvrir les émissions de CO pour les incendies suffisamment ventilés.

Produit	Extinction	Rapport CO/CO ₂ max pendant essai	Rapport CO/CO ₂ phase stationnaire	Commentaires
Bois (Pin)	Non	0,8	0,1	Pic au début de l'incendie, puis valeur très faible de CO pendant la phase de feu, plus élevé pendant la phase de braise
Bois (Aggloméré)	Non	0,25	0,05	Pic au début de l'incendie, pas de CO pendant la phase de feu avec flamme, CO pendant la phase de braise
Bois (Aggloméré)	Oui	0,3	0,1	Pic au début de l'incendie, puis valeur très faible de CO avant reprise avec extinction
Bois (contre-plaqué)	Non	0,5	0,1	Pic au début de l'incendie, puis émission lentement croissante ensuite depuis 0 après le pic

Bois (OSB)	Non	0,2	0,1	Pic lors de l'inflammation, pas de CO pendant la phase avec flamme, présence de CO pendant la phase avec braises.
PVC	Non	0,4	0,05	Pic au début, valeurs décroissantes ensuite
PEHD	Non	1	0,01	Pic très court au démarrage de l'incendie
Huile	Non	0,1	0,01	Pic lors de l'allumage, valeur stable ensuite
Heptane	Non	1	< 0,01	Pic très court au débit, plus de CO ensuite
Ethanol	Non	0,4	0	Très court pic lors de l'inflammation, 0 ensuite
Mélange de plastique (PE+PMMA+PVC)	Non	0,2	0,04	Pic de faible durée après inflammation
Mélange de plastique (PE+PMMA+PVC)	Oui	0,2	0,04	Pic de faible durée après inflammation et lors du début de l'extinction
Broyats informatiques	Non	0,04	0,04	Ratio presque nul sur la première partie du feu, 0,04 constant ensuite
White spirit	Non	0,2	0,01	Pic de faible durée après inflammation
Pneumatiques	Non	0,2	0,2	Augmentation du rapport CO/CO ₂ pendant les premières minutes de l'incendie puis phase stabilisée
Batterie Lithium-Ion (NMC – 50%SOC)	Non	0,04	0,03	Valeur variant pendant la combustion entre 0,02 et 0,04

Tableau 5 : Rapports CO/CO₂ mesurés lors des essais

5.2.2.2 Oxydes d'azote et autres composés azotés

Il convient de distinguer deux configurations pour les oxydes d'azote :

- la combustion de produits contenant de l'azote dans leur formulation (polyuréthane, acrylonitrile, ...);
- la combustion de produits ne contenant pas d'azote.

Pour les composés contenant de l'azote, plusieurs configurations ont été étudiées par le passé à l'Ineris, comme détaillé dans le chapitre précédent. Ces essais permettent de bien apprécier les taux de conversion, ce point n'a donc pas fait l'objet de tests complémentaires en 2021.

Pour les produits ne contenant pas d'azote dans leur formulation, comme détaillé au chapitre 3.3, la présence de composés azotés ne peut pas être totalement exclue. A titre d'illustration, les taux d'émission sont représentés sur la Figure 38. Un point intéressant de cette comparaison est la faible dépendance du facteur d'émission de monoxyde d'azote à l'échelle du foyer, les résultats entre le FPA et un feu de nappe de 0,25 m² sont proches.

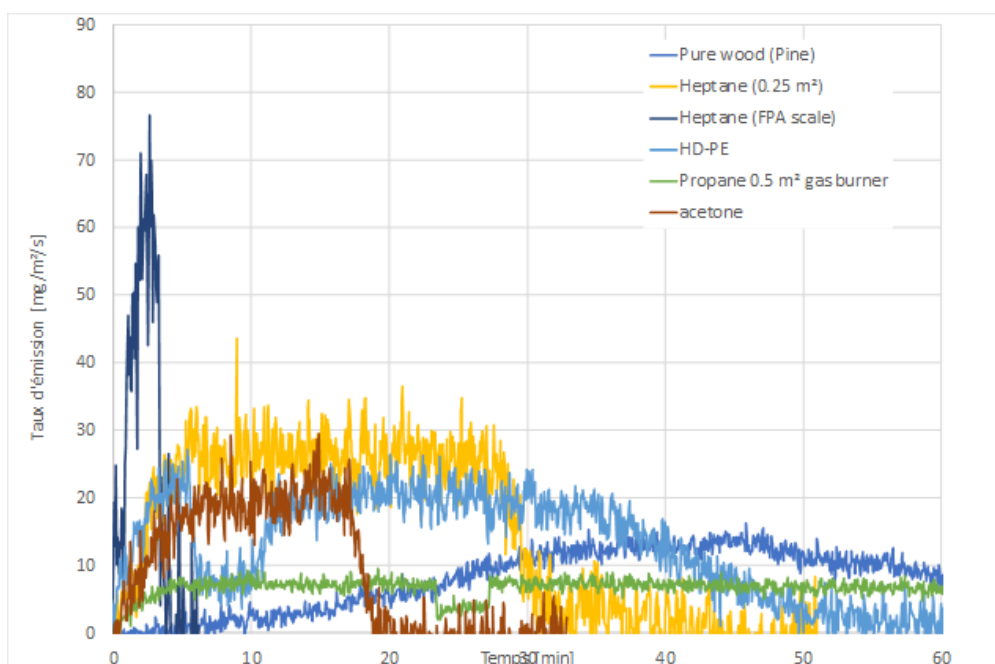


Figure 38 : Taux d'émission de monoxyde d'azote pour quelques combustibles

Les facteurs d'émission correspondants sont regroupés dans le Tableau 6.

Produit	HRR pic [kW/m ²]	Masse brûlée [kg]	Masse de NO produite [g]	Facteur d'émission [mg/g]
Bois (pin)	1250	80	38,64	0,48
HD-PE	1 000	25	23,51	0,94
PVC (avec brûleur propane en continu)	350	10	< 5	- (not relevant)
Propane (brûleur 0,5 m ²)	700	97,5	90	0,9
Heptane (0.5 m ²)	1 400	13,63	11,04	0,81
Heptane (FPA)	2 300	0,22	0,038	1,69
Acétone (0.25 m ²)	1 000	8,4	4,41	0,52
White-spirit (0,5 m ²)	2 000	25	14	0,5
Broyats de pneumatiques (0,5 m ²)	300 (baisse pendant l'essai)	11	30	2,7

Tableau 6 : Facteurs d'émission de NO pour différents combustibles ne contenant pas d'azote

Afin d'illustrer le potentiel toxique de ces oxydes d'azote, en comparaison par exemple au CO discuté précédemment, il est possible de convertir la masse de NO produite en masse de CO pour une toxicité équivalente, sur la base par exemple des seuils d'exposition respectifs pour une heure. Cet artifice ne vaut que pour l'illustration mais permet de relativiser la toxicité liée au monoxyde d'azote. Pour le feu de polyéthylène haute-densité par exemple, 23,51 g de NO correspond à 0,79 mol. Le rapport entre les seuils des effets irréversibles du CO et du NO étant de 10, il faut donc une émission de 7,9 mol de CO, soit 221 g, pour conserver une même concentration en ppm par rapport au seuil toxique dans les fumées. La quantité de CO émise lors de la combustion du HD-PE était de 480 g, les oxydes d'azotes formés représentent ainsi, au niveau de la toxicité, 50% d'équivalent CO en plus.

Deux mécanismes peuvent être à l'origine de la formation des oxydes d'azote dans les flammes, chapitre 3.3, mécanismes dits 'prompt' ou 'thermique'. Considérant les températures mesurées dans le foyer, par exemple pour le cas du feu de HD-PE, Figure 39, les températures sont bien inférieures à celles identifiées comme pouvant induire la formation de Nox thermiques, autour de 1300°C. Il peut donc être considéré que le mécanisme à l'origine de la formation des Nox dans les incendies est le mécanisme de 'prompt Nox'.

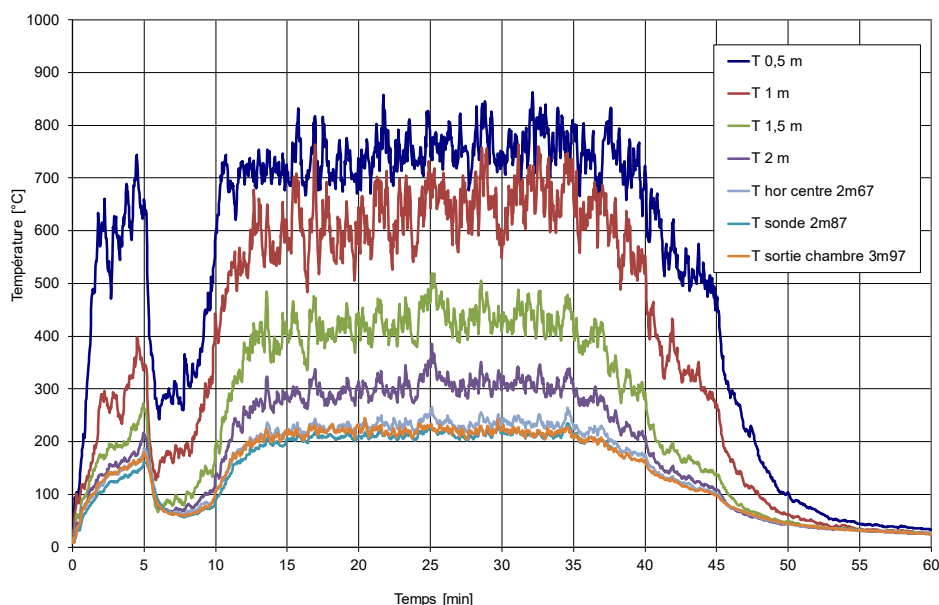


Figure 39 : Evolution de la température au droit du foyer

5.2.2.3 Autres gaz toxiques

Les principaux gaz responsables des effets de toxicité accidentelle dans les fumées d'incendie, hormis le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote, sont liés à la présence d'hétéroatomes et, en particulier, des atomes de la famille des halogènes, chlore, fluor ou brome par exemple. Le composé le plus pertinent en ce sens parmi les composés brûlés lors de la campagne spécifique est le PVC, produit comportant une part importante de chlore dans la molécule. Pour mémoire, le PVC est un polymère de chlorure de vinyle monomère, C_2H_3Cl . La molécule de polymère contient donc finalement 56% en masse et 16% en mole de chlore. Si le devenir du chlore dans les fumées d'incendie a déjà fait l'objet de test par le passé, la réalisation d'essais pour clarifier la formation de dioxines a permis de vérifier les hypothèses associées.

Lors de l'essai réalisé, 2760 g de HCl ont été émis pour une masse brûlée de PVC de 6,93 kg. Une telle masse de PVC correspond à 112 mol et, en supposant que tout le Cl est converti en HCl, la formation de 112 mol de HCl soit une masse de 4 kg environ. Afin d'affiner ce bilan et évaluer la pertinence de l'hypothèse relative à la composition chimique du produit brûlé, il convient d'évaluer la formation de composés carbonés. Le Tableau 7 présente les estimations de masse de gaz produites pour les composés carbonés principaux, CO_2 , CO et HCt (en équivalent propane). Les proportions relatives de ces produits sont prises égales, dans le calcul théorique, aux valeurs mesurées, en d'autres termes, les proportions sont conservées mais les valeurs sont adaptées. Les quantités mesurées correspondent à une masse brûlée de PVC de 8,7 kg environ. Ce résultat met en évidence que la proportion des différents constituants n'est pas respectée dans les produits brûlés. Ce résultat sur les composés carbonés confirme celui obtenu pour le devenir du chlore.

Produit	Masse mesurée [g]	Frac. masse C total dans produit	Masse théorique pour 6,93 kg perdu
CO ₂	10 386	84,3%	8 300
CO	681	9,4%	544
Hct (C ₃ H ₈)	258	6,2%	206

Tableau 7 : Evaluation théorique des quantités de gaz émises et comparaison aux quantités mesurées

En intégrant le comportement particulier du combustible, le taux de conversion du chlore est d'environ 70% en considérant la quantité de chlore dans la masse brûlée.

5.2.3 Emissions de COV

Comme indiqué au paragraphe 3.9, si de nombreux COV peuvent être émis lors d'un incendie, la quantification concerne principalement les BTX (Benzène, Toluène et Xylène), et plus spécifiquement le Benzène, composé à la toxicité la plus importante. Les techniques disponibles pour les COV, détecteurs par ionisation de flamme, permettent de disposer d'une mesure en ligne pour la quantité totale émise, les COV_t, mais pas d'un screening. Certains composés, le formaldéhyde notamment, sont en outre identifiables au FTIR, permettant, là encore, une analyse en continu des émissions.

Le facteur d'émission des COV_t pour quelques incendies réalisés dans le cadre de cette étude est présenté sur la Figure 40. Cette courbe montre que la dynamique de production des COV_t diffère fortement d'un composé à l'autre du fait notamment de la nature de l'incendie. Pour les feux de bois, bois naturel comme présenté ici mais également OSB et contre-plaqué, après une forte émission de COV_t lors de la phase de préchauffage du bois, le facteur d'émission est ensuite faible, de l'ordre du mg/g. A noter que, durant la phase de braise non présentée ici, ce facteur d'émission reste globalement faible mais atteint environ 10 mg/g en toute fin de feu. Pour les plastiques, le taux est plus élevé et surtout plus stationnaire même si un pic est observé à la fin du feu de PEHD. Ce pic est également observé pour un feu de nappe d'huile avec, durant la phase de feu stationnaire, une émission de l'ordre de 10 mg/g de COV_t.

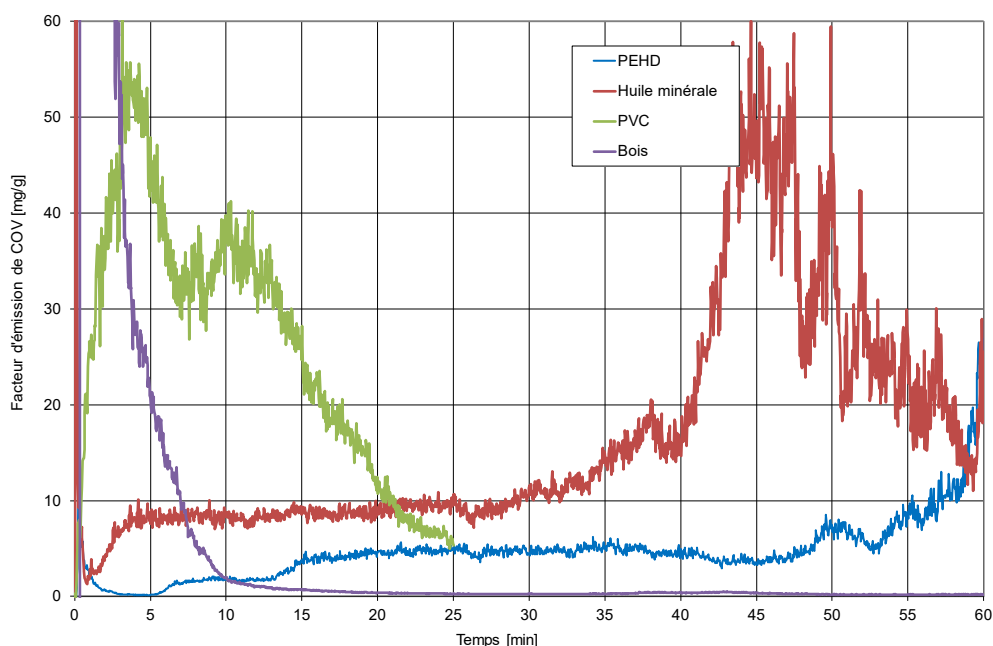


Figure 40 : Facteurs d'émission de COV_t pour certains essais de la campagne

En se focalisant sur un composé particulier, le formaldéhyde, la tendance est identique.

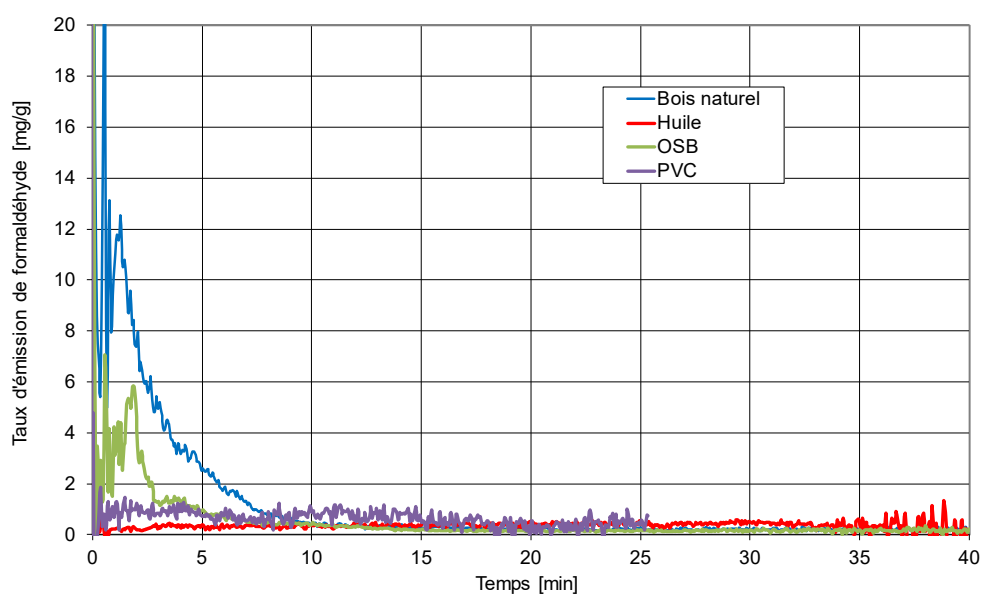


Figure 41 : Facteurs d'émission de formaldéhyde pour certains essais de la campagne

Pour les autres COV, les concentrations présentes étaient généralement inférieures aux limites de quantification pour chacun des composés. Un screening est, dans ces conditions sans intérêt. Lors de ces essais, le seul essai pour lequel du benzène a pu être quantifié à l'émission est le feu de PVC.

Les facteurs d'émission globaux pour les différents essais réalisés sont synthétisés dans le Tableau 8.

Combustible	Facteur d'émission de COV [mg/kg]
Bois naturel	1 500
Huile	8 880
Aggloméré	590
Contreplaqué	440
Heptane	3 800
PVC	37 500
PEHD	4 200
OSB	785
Ethanol	760
PE+PMMA+PVC	21 80
Déchets informatiques	35 000
White spirit	4 680
Pneumatiques	54 050
LIBs (NMC-50%SOC)	8 420

Tableau 8 : Facteurs d'émission de COV pour différents produits

5.2.4 Emissions des HAP

Les HAP peuvent être considérés comme émis par tout incendie de matière carbonée et sont ainsi des substances caractéristiques du marquage environnemental des incendies. Les résultats concernant les HAP sont présentés dans le Tableau 9.

Produit	Facteur d'émission
Bois naturel	28,7 mg/kg
Contre-plaqué	23,3 mg/kg
PEHD	320 mg/kg
PVC	526 mg/kg
Huile	0,55 mg/kg
Pneumatiques	2 120 mg/kg
White spirit	510 mg/kg
Batteries Li-Ion (NMC-50%SOC)	45 mg/kg
Broyats informatiques	60 mg/kg
Mélange PE+PVC+PMMA (1/3-1/3-1/3)	1 311 mg/kg
Mélange plastique + extinction	360 mg/kg

Tableau 9 : Facteurs d'émission de HAP (24 HAP) pour les essais réalisés

Un tel résultat permet de quantifier la quantité totale de HAP émis lors de l'incendie de Lac Megantic, paragraphe 2.1.4, au cours duquel 4500 t environ de produits pétroliers ont brûlé. Sur la base d'un facteur d'émission de 0,55 mg/kg, la quantité de HAP émise est estimée à 2 475 g et environ la moitié pour la part condensable.

Comme détaillé au paragraphe 3.6, il existe de nombreux HAP et tous ne présentent pas le même risque pour les populations. De même, les proportions de chacun dans les émissions lors d'incendies ne sont pas homogènes.

Un screening des HAP dans les émissions a pu être réalisé sur les essais réalisés. Les proportions de chacun des HAP mesurées pour les différents incendies sont indiquées sur la Figure 42. Il est intéressant de noter que, globalement, les principaux HAP émis sont similaires pour les différents combustibles avec, toutefois un pic de phénanthrène étonnant pour le contreplaqué, en soulignant que le feu de contreplaqué a été réalisé à la suite des feux de plastique, feux fortement émetteurs des HAP, un dépôt des condensables dans les équipements ne peut pas être exclu à ce stade. De même, pour le feu de white-spirit, le principal composé identifié est le 1-méthyl-naphtalène, composé peu présent pour les autres produits.

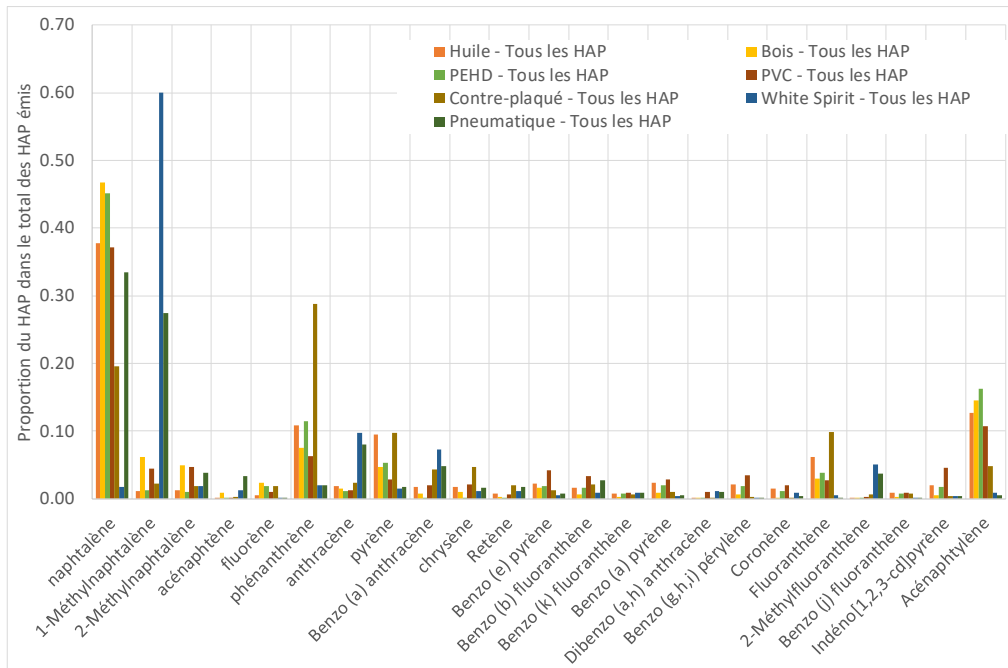


Figure 42 : Proportion des différents HAP émis lors des feux de bois, huiles, contre-plaqué, PEHD et PVC

Au-delà de ce graphique pour l'ensemble des HAP, une représentation des HAP condensables a été réalisée, Figure 43, la distinction entre produits condensables et non condensables s'appuie sur les propriétés des différents HAP et, en particulier la pression de vapeur saturante [86], cette distinction a pour but, par exemple dans des analyses dans différents matrices, de permettre de faire le lien entre les émissions des incendies et les prélèvements. La proportion est bien évidemment donnée ici sur la masse totale des HAP condensables émis. Cette figure montre que, globalement, les HAP condensables émis sont similaires pour tous les combustibles, exception faite du PVC et du white-spirit. Le PVC est bien évidemment un combustible particulier, contenant une charge minérale importante et notamment du chlore pouvant amener la formation des PCDD/DF. Le comportement du white-spirit, produit composé de chaînes carbonées, est plus atypique et confirme l'analyse faite pour l'ensemble des HAP.

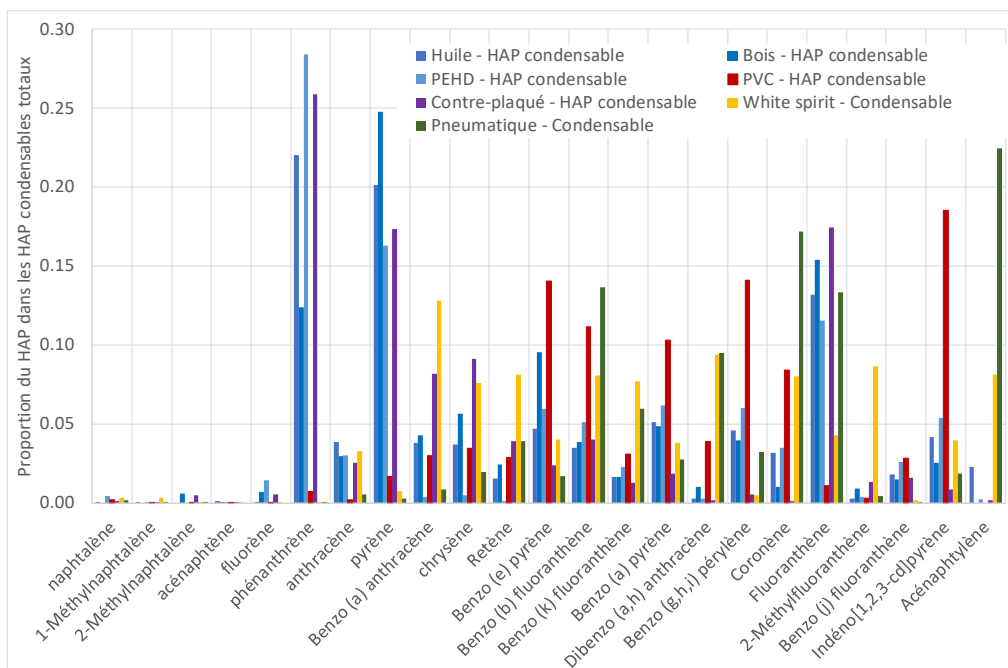


Figure 43 : Proportion des différents HAP condensables émis lors des feux de bois, huiles, contre-plaqué, PEHD et PVC

Il est par ailleurs intéressant de regarder l'influence de l'extinction non seulement sur la quantité totale émise mais également sur la distribution des composés dans les fumées, Figure 44. Cette analyse montre que les proportions des HAP sont modifiées en présence d'une action de lutte incendie, certainement liées à des différences d'absorptions des composés par l'eau.

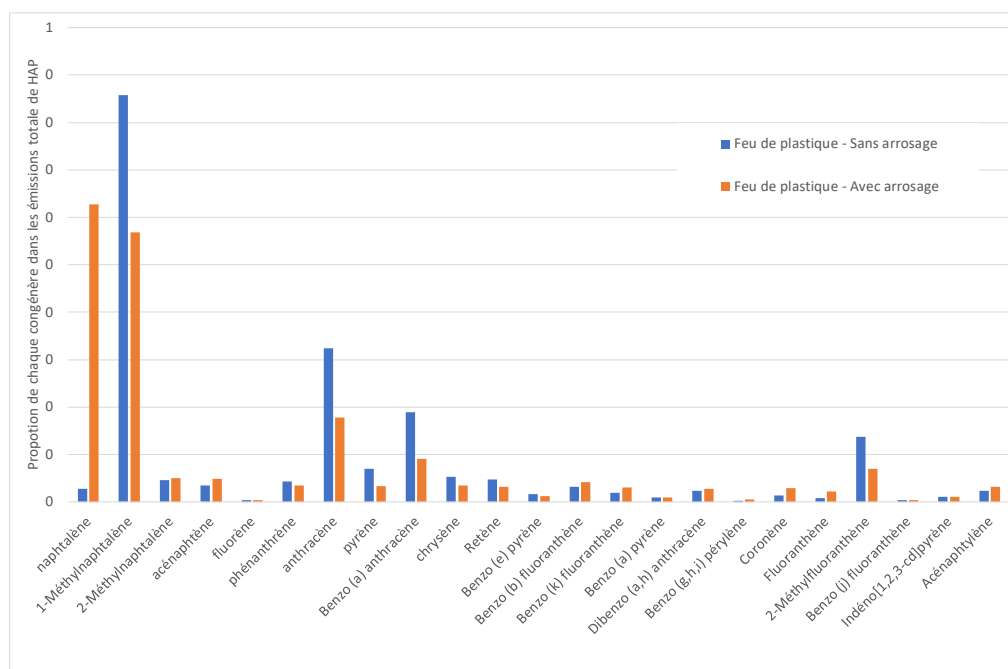


Figure 44 : Proportion des différents HAP émis lors de plastiques en mélange avec et sans extinction

5.2.5 Emissions de PCDD/DF

Comme pour les HAP et les COV, l'objectif de la campagne d'essais était à la fois de quantifier les émissions totales de dioxines et furanes pour divers produits, mais également de réaliser un screening sur les principaux congénères pour déterminer la répartition entre ces congénères d'un incendie à l'autre.

Les facteurs d'émissions de dioxines et furanes mesurés lors de ces essais sont synthétisés dans le Tableau 10. Ces valeurs sont cohérentes avec les données disponibles dans la littérature, voir par exemple le rapport Ineris [86]. A noter que l'ajout de produit combustible (PE et PMMA) à un feu de PVC conduit à la réduction du taux de production de dioxines, le PVC représentant lors des essais 1/3 de la masse de plastique, le taux de production de dioxines est divisé par 100.

Produit	Facteur d'émission de PCDD [ng.ITEQ/kg]	Facteur d'émission de PCDF [ng.ITEQ/kg]
Bois naturel (pin)	0,12	0,7
Aggloméré	1,8	1,3
OSB	1,25	7,2
Contreplaqué	0,5	4,1
PVC	2000	19 712
Mélange PE+PVC+PMMA	22	1 428
Mélange PE+PVC+PMME avec extinction	433	3 854
Broyats informatiques	300	1390

Tableau 10 : Facteurs d'émission de PCDD et PCDF pour les essais réalisés

Afin d'établir un lien entre les grandeurs classiquement mesurées et le facteur d'émission de dioxines, il est utile de considérer les facteurs d'émission mesurés pour l'acide chlorhydrique, marqueur de la présence de chlore dans une combustion de matières organiques. L'évolution du facteur d'émission d'acide chlorhydrique lors des essais pour lesquels des mesures de PCDD/DF ont été réalisées est présentée sur la Figure 45. A noter que le facteur d'émission pour le PVC est sur une échelle spécifique car sa valeur est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celles des autres produits présentés sur cette figure. Sans que cela ne présage de tous les cas, il semble que, pour ces 5 produits, plus le facteur d'émission de HCl est élevé, plus le facteur d'émission de dioxines est grand.

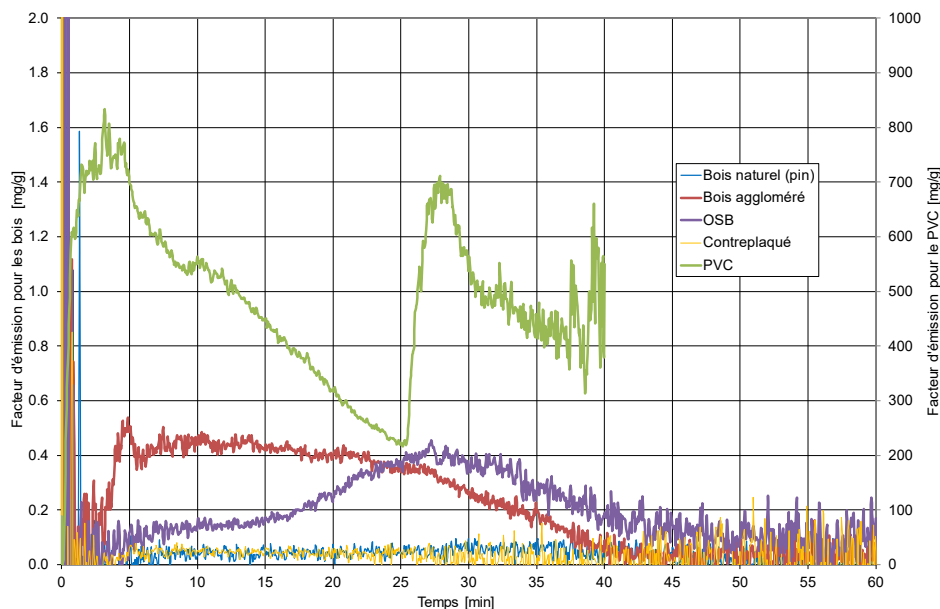


Figure 45 : Evolution du facteur d'émission de chlorure d'hydrogène pour les produits sur lesquels les émissions de dioxine ont été mesurées

Un autre aspect intéressant de ces essais réside dans le screening réalisé des PCDD et PCDF. En effet, comme pour les HAP et COV, il s'agit de nombreux produits avec une toxicité ramenée à celle de la 2,3,7,8-Tétra-Chloro-Dibenzo para-Dioxine (TCDD). Cette répartition est présentée, pour les différents essais réalisés, sur la Figure 46. S'il est difficile de tirer une tendance de cette courbe, deux congénères semblent toutefois prédominer dans les composés émis, la 1,2,3,7,8-PentaCDD et la 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD.

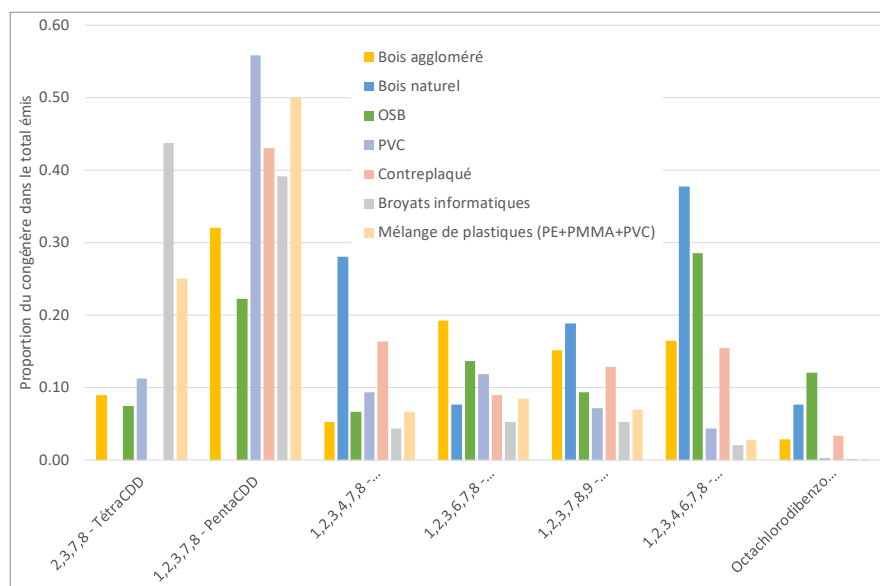


Figure 46 : Proportion des différents congénères de dioxine mesurés

Une analyse identique a été réalisée sur les PCDF, Figure 47. Une tendance très nette se dégage de ce screening avec une prédominance très marquée de la 2,3,4,7,8-PentaCDF.

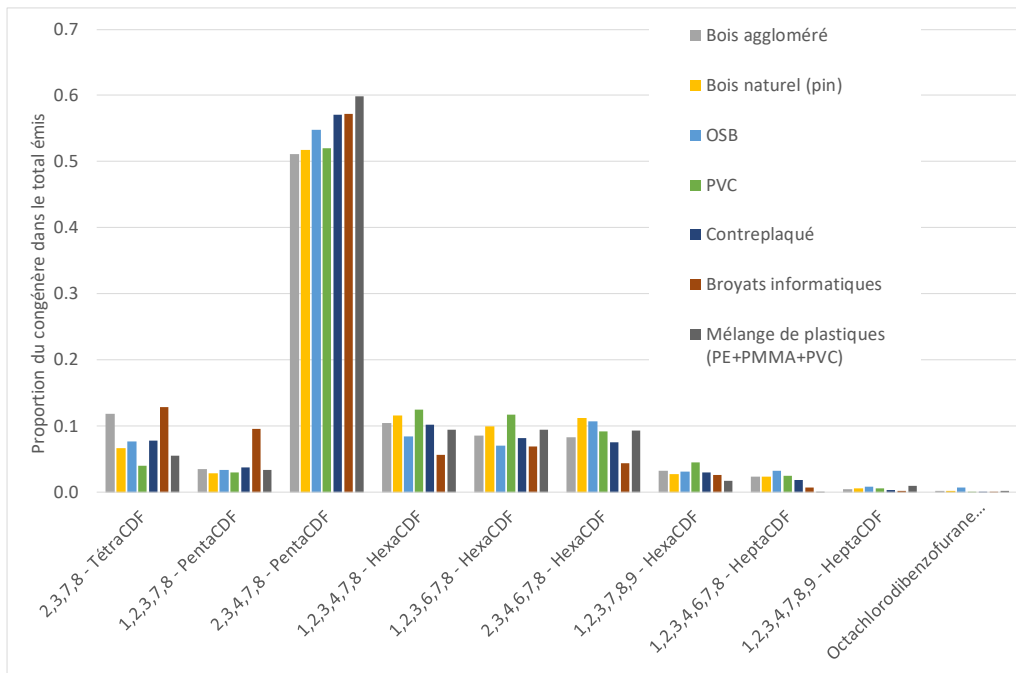


Figure 47 : Proportion des différents congénères de furanes mesurés

5.2.6 Emissions de particules de suies

Il convient de distinguer, dans les émissions de particules, les aspects quantitatifs et les caractéristiques des particules, diamètre et forme. Les distributions de diamètre des particules pour les essais réalisés sont représentées sur la Figure 48. Ces éléments sont en bon accord avec les éléments publiés par Blomqvist [83] et dans la norme NF ISO 29904 [84].

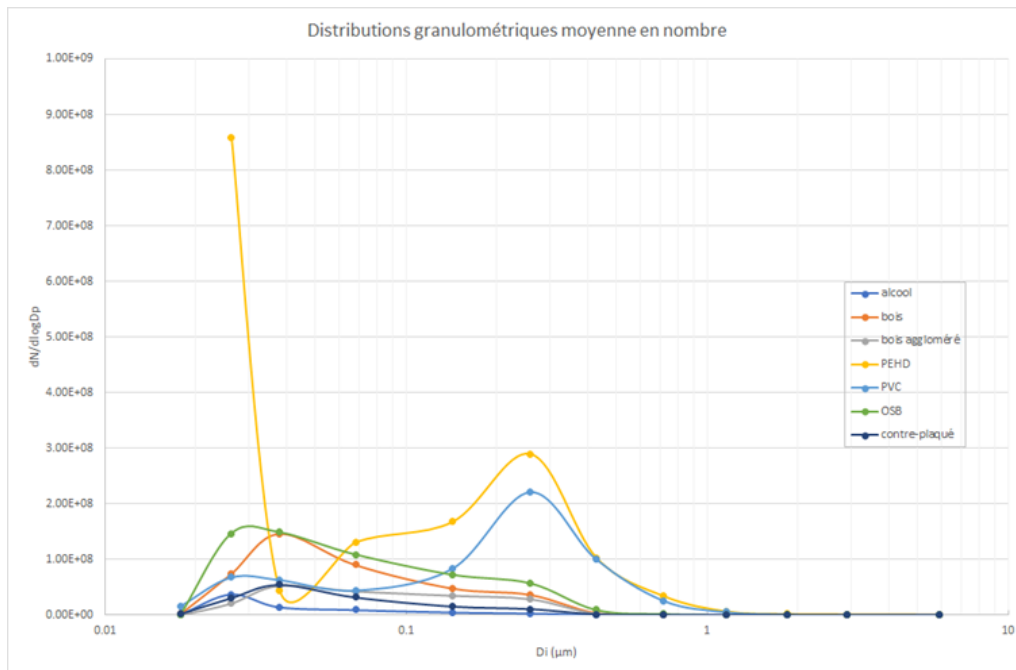
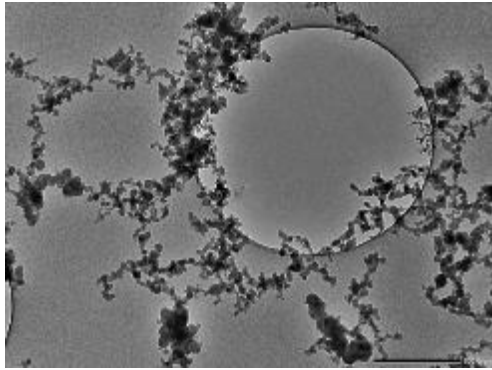
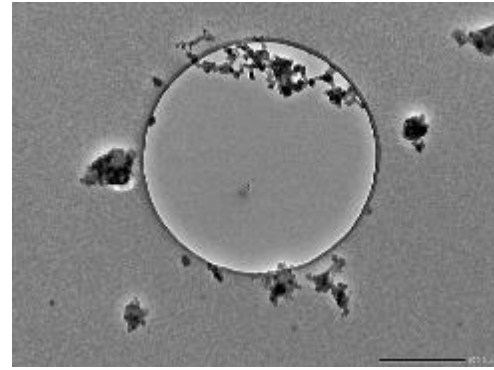


Figure 48 : Distribution de diamètres de particules pour les essais réalisés

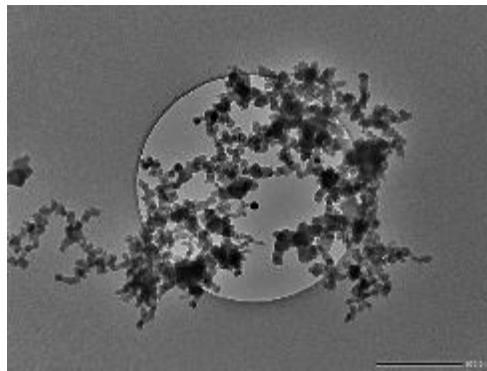
Cette courbe montre que, en nombre de particules, la très grande majorité a un diamètre caractéristique inférieur à $1\ \mu\text{m}$ à proximité du foyer. En d'autres termes, les PM1 représentent la quasi-totalité des particules émises. Une autre information intéressante concerne la forme de ces particules. L'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) apporte en cela de précieuses informations. Quelques images de particules obtenues au MET sont reproduites sur la Figure 49. Des éléments plus spécifiques relatives aux caractéristiques des particules (dimension fractale, dimension des agglomérats, ...) sont détaillés dans la norme NF ISO 29904 [84].



Feu de bois naturel, échelle $500\ \mu\text{m}$



Feu de bois aggloméré, échelle $500\ \mu\text{m}$



Feu de PVC, échelle $500\ \mu\text{m}$

Figure 49 : Photographies de particules obtenues au MET

5.2.7 Influence de l'extinction

Pour deux essais, un système d'aspersion, dimensionné pour réduire la puissance de l'incendie sans aller jusqu'à l'extinction, a été utilisé. Le premier est un feu de bucher de bois aggloméré, le second, un feu de mélange de plastiques (PE+PMMA+PVC) en proportion égale.

Cette influence de l'extinction est ainsi visible, au travers du screening réalisé sur les émissions de PCDD pour le feu de plastique, Figure 50. Pour ces deux mesures, la durée de prélèvement est identique, le débit de ventilation également.

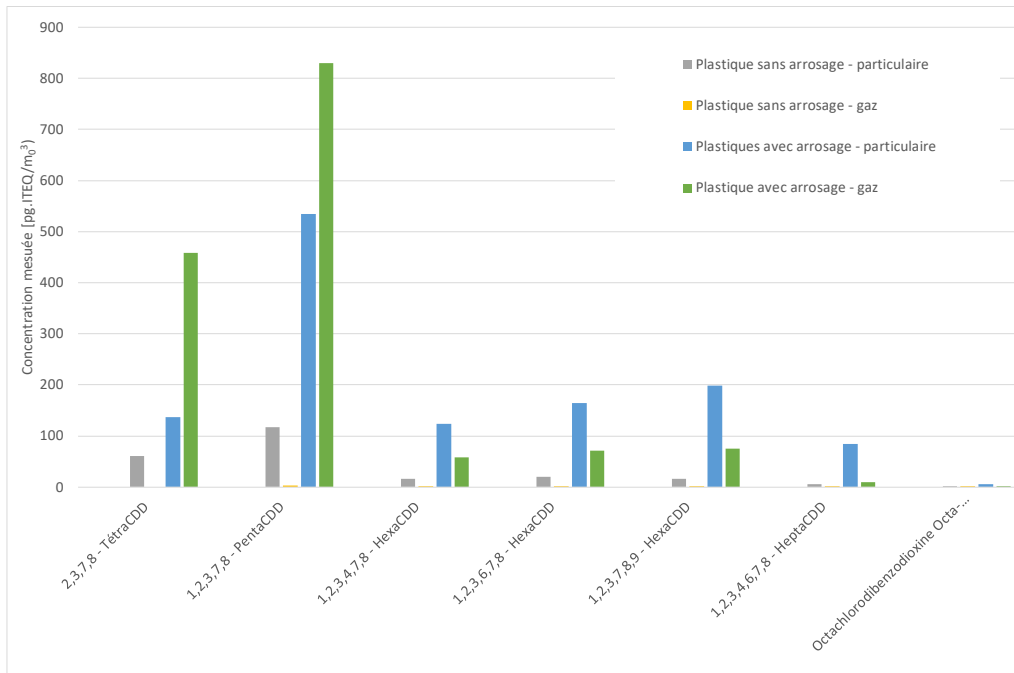


Figure 50 : Quantités émises des différents congénères de dioxine mesurés pour un mélange de PE/PVC/PMMA

Au-delà des concentrations, telles que présentées sur cette figure, à titre d'illustration, la masse de PCDD émises lors d'un feu de plastique est de l'ordre de 250 µg sans arrosage et passe à 2900 µg avec aspersion. La vitesse de combustion étant modifiée par l'arrosage, pour ce feu de plastique, le facteur d'émission est multiplié par 20 environ. Bien évidemment, cette analyse est à mettre en proportion de la modification de la durée de feu du fait de l'intervention. A noter que pour les PCDF, si le facteur d'émission est augmenté, il l'est dans une bien moindre proportion.

Les conclusions sont identiques pour le feu de bois agglomérés. Les résultats, sous la forme de l'évolution du facteur d'émission avec et sans arrosage, sont synthétisés dans le Tableau 11.

Combustible	FE PCDD sans arrosage [ngITEQ/kg]	FE PCDD avec arrosage [ngITEQ/kg]	Ratio des FE/PCDD avec et sans arrosage	FE PCDF sans arrosage [ngITEQ/kg]	FE PCDF avec arrosage [ngITEQ/kg]	Ratio des FE/PCDF avec et sans arrosage
Bois aggloméré	1.8	42	~ 20	1.2	2.9	~ 2,5
Plastique (PVC/PE/PMMA)	22	430	~ 20	1 430	3 850	~ 3

Tableau 11 : Facteurs d'émission de PCDD et PCDF avec et sans arrosage pour un feu de bois agglomérés et pour un mélange de plastique

Si les émissions de dioxines sont augmentées en présence d'un arrosage, les émissions de HAP sont à l'inverse fortement réduites. Les concentrations mesurées, pour les cas avec et sans arrosage, sont présentées, pour chaque congénère, sur la Figure 51.

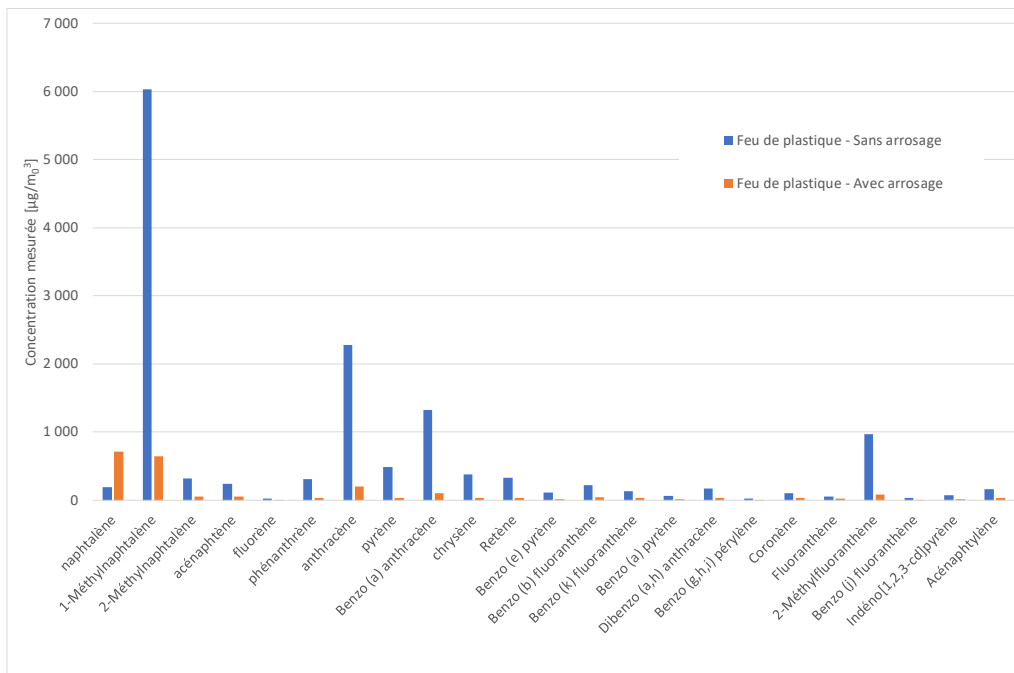


Figure 51 : Quantités émises des différents congénères de HAP mesurés pour un mélange de PE/PVC/PMMA

En complément de ces quantités, il est intéressant de comparer, avec et sans extinction, les courbes de puissance, Figure 52, et de l'opacité des fumées, Figure 53. Ces figures montrent l'influence de l'arrosage, sur la puissance bien évidemment, mais également sur la quantité de suies émises. Il convient de rappeler également à ce stade que les PCDD/DF, tout comme les HAP, sont très peu solubles dans l'eau.

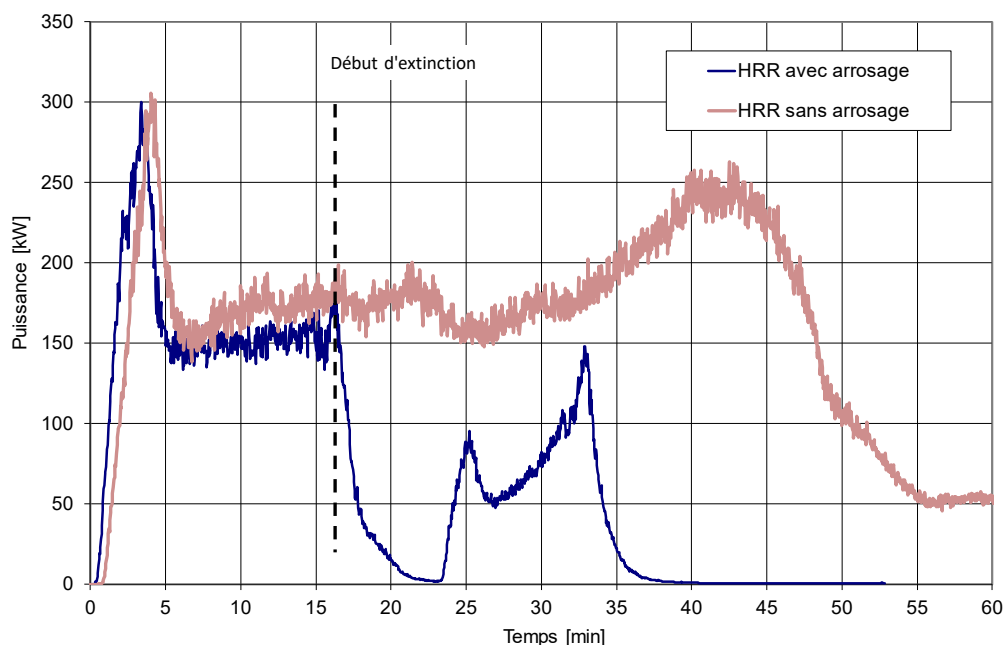


Figure 52 : Evolution de la puissance au cours de l'incendie pour les cas plastiques avec et sans arrosage

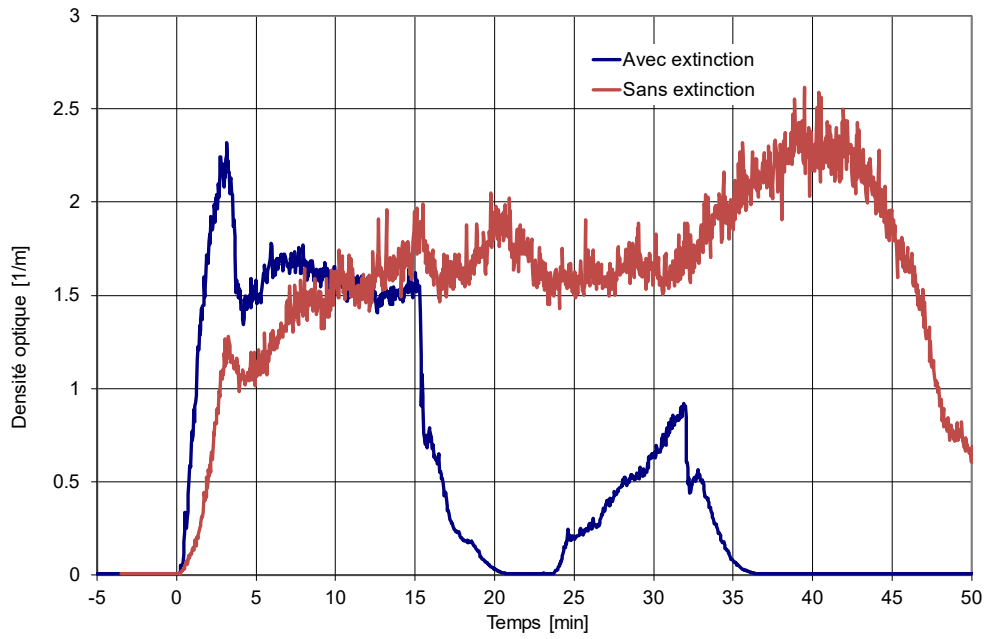


Figure 53 : Evolution de l'opacité des fumées au cours de l'incendie pour les cas plastiques avec et sans arrosage

6. Synthèse relative à la composition des fumées d'incendie

Au regard des éléments présentés dans les chapitres précédents, en s'appuyant sur l'ensemble des données expérimentales disponibles, il est possible de déterminer :

- pour l'évaluation de la toxicité accidentelle, le taux de conversion des espèces présentes et, par suite, avec les vitesses de combustion, le taux de formation des composés toxiques associés :
- pour l'évaluation de la toxicité chronique, les facteurs d'émission pour un certain nombre de composés.

Les émissions pour 5 produits types sont détaillés en annexe I à V du présent document.

6.1 Devenir des éléments chimiques pour l'évaluation de la toxicité accidentelle

Le Tableau 12 présente la synthèse des produits pouvant être émis en cas d'incendie ou de décomposition thermique ainsi que les taux de conversion prudents à considérer pour l'évaluation des risques. Il convient de souligner que ces valeurs sont très fortement dépendantes de la nature chimique des produits combustibles et de l'environnement du feu. Lorsque des valeurs expérimentales sont disponibles, il convient de retenir préférentiellement celles-ci. Des valeurs sont en ce sens indiquées pour quelques produits en annexe du présent document.

Eléments chimiques	Produits formés
Carbone	Conversion en CO ₂ et CO dans les proportions suivantes : <ul style="list-style-type: none">– cas d'un incendie bien ventilé : 90% CO₂ – 10% CO– cas d'un incendie sous-ventilé : 75% CO₂ – 25% CO
Chlore (Incendie)	A défaut de données expérimentales disponibles, conversion de 100% du Cl présent dans la molécule en HCl
Fluor	A défaut de données expérimentales disponibles, conversion de 100% du F présent dans la molécule en HF lorsque le rapport H/F de la molécule est supérieur à 1, analyse au cas par cas sinon
Brome (Incendie)	A défaut de données expérimentales disponibles, conversion de 100% du Br présent dans la molécule en HBr
Azote	Deux aspects à prendre en compte : <ul style="list-style-type: none">– conversion de 40% du N présent dans le combustible en NO– formation de NO 'prompt' à hauteur de 2 mg/g
Soufre	A défaut de données expérimentales disponibles, conversion de 100% du S présent dans la molécule en SO ₂
Phosphore	A défaut de données expérimentales disponibles, conversion de 100% du P présent dans la molécule en P ₂ O ₄ puis H ₃ PO ₄ par réaction avec l'humidité de l'air.

Tableau 12 : Synthèse du devenir des différents éléments présents lors d'un incendie ou d'une décomposition thermique sous l'effet d'un incendie

Les effets, irréversibles, létaux ou létaux significatifs, sur les personnes seront estimés en considérant le mélange de produit au moyen d'un seuil équivalent calculé par la formule :

$$\frac{1}{\text{Seuil}_{\text{équivalent}}} = \sum_{i=1}^n \frac{\text{Concentration du polluant } i}{\text{Seuil du polluant } i}$$

Les effets incapacitants seront déterminés selon les formules de la norme ISO 13571.

6.2 Facteurs d'émission des composés responsables de la toxicité chronique

Concernant les produits induisant une toxicité chronique, COV, HAP, PCDD/DF, métaux et dérivés métalliques, ... il est encore plus délicat de fournir des valeurs génériques. Pour ces composés, il convient de prendre en considération les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. En l'absence de données, les facteurs d'émission peuvent être approchés en considérant des produits d'une même famille et disposant de la même proportion d'hétéroatomes et des mêmes propriétés de combustion, vitesse et chaleur de combustion notamment.

6.3 Toxicité des eaux d'extinction

Il convient enfin de prendre en compte la toxicité des eaux au travers l'absorption de nombreux composés chimiques présents dans les fumées, en particulier les gaz acides, mais également la capacité des eaux à entraîner nombre de résidus solides (oxydes de métaux, suies, ...). Un degré de contamination des eaux d'extinction plus ou moins problématique (notamment sur les feux chimiques) est inéluctable, du simple fait des opérations d'intervention, mais sans données d'analyse de ces eaux, il est difficile de prédire leur niveau de toxicité dans l'absolu : d'où l'émergence de politiques visant une rétention a priori des eaux d'extinction [90].

7. Comportement du panache de fumée

Les facteurs d'émissions des différents produits étant connus, sur la base des éléments décrits dans le chapitre précédent, il est ensuite nécessaire de déterminer les caractéristiques thermocinétiques du panache et d'en déduire les concentrations des différents polluants pour modéliser les effets possibles. Il convient pour ce faire de distinguer trois situations :

- un incendie en milieu ouvert, type feu de nappe dans une rétention ou incendie d'un stockage à l'air libre ;
- un incendie dans un bâtiment doté d'une toiture de faible résistance, type entrepôt avec toiture métallique et contenant des produits suffisamment combustibles ;
- un incendie dans un bâtiment pourvu d'une toiture résistance (type dalle béton) ou contenant des produits à faible potentiel calorifique.

Les méthodes de construction du terme source pour chacune de ces configurations sont explicitées dans les paragraphes suivants.

7.1 Cas d'un incendie en milieu ouvert

Pour déterminer les caractéristiques thermocinétiques d'un panache de fumées d'incendie en milieu ouvert, il est possible de s'appuyer sur les travaux disponibles dans la littérature tels les publications de MacCaffrey [89] et Heskestad [91][92].

Si les publications de Macffrey permettent de disposer, pour un feu en milieu ouvert, des grandeurs dans la zone de combustion, l'intérêt des travaux d'Heskestad est de proposer des corrélations pour l'évolution des grandeurs caractéristiques, vitesse et température notamment, dans le panache, au-dessus de la zone de combustion proprement dite. Ces corrélations sont donc utilisées pour construire le terme source pour les calculs de dispersion. Il convient de préciser que cette approche n'est valable que pour des feux développés d'une puissance suffisante pour créer un effet ascensionnel, soit une puissance surfacique supérieure à 200 kW/m². Pour des feux de moindre ampleur, une analyse au cas par cas devra être réalisée pour employer soit l'approche décrite dans ce paragraphe, soit une approche basée sur la réaction chimique de combustion sans prise en compte d'un effet ascensionnel.

7.1.1 Equations du modèle d'Heskestad

La détermination des caractéristiques du panache de fumées s'appuie sur le calcul de la puissance thermique globale dégagée par le foyer, Q_t , puissance en kW estimée par la relation :

$$Q_t = \dot{\omega} \cdot \Delta H_c \cdot S$$

Relation dans laquelle $\dot{\omega}$ est la vitesse de combustion surfacique, en kg/m²/s, ΔH_c est la chaleur de combustion du produit, en kJ/kg, et S est la surface de l'incendie, en m². A défaut de disponibilité dans la littérature ou dans les bases de données expérimentales, la chaleur de combustion peut être assimilée au PCI (Pouvoir calorifique inférieur), lui-même estimée à partir du PCS (pouvoir calorifique supérieur), exprimée en MJ/kg dans les formules suivantes :

- de Boie : PCS = 35,160 C + 116,225 H – 11,090 O + 6,280 N + 10,485 S
- de Dulong : PCS = 33,8 C + 144,153 H – 18,019 O + 9,412 N
- de Vondracek : PCS = (37,29-2,595 C)^{0,25} . C + 113 H – 11,3 O + 10,46 S

En introduisant ensuite la correction liée à l'évaporation de l'eau :

$$PCI = PCS - 21,96 H$$

Dans ces formules, C, H, O, N et S sont les fractions massiques de chacun des éléments chimiques. Bien évidemment, la puissance d'un incendie varie en fonction des phases de feu, monté en puissance, incendie développé puis phase d'extinction, naturelle ou sous l'effet de l'action des secours. Pour une bonne représentation des effets toxiques, ces différentes phases devront être considérées dans la modélisation. A défaut de données plus précises sur le développement du foyer, une approche peut être de modéliser le feu pleinement développé puis un incendie de puissance forfaitairement réduite à sa moitié.

Le résultat obtenu est une puissance en kW. Les grandeurs dans le panache sont ensuite calculées à partir de la partie convectée de l'incendie, également exprimée en kW, généralement pris égale à 2/3 de la puissance totale :

$$Q_c = \frac{2}{3} Q_t$$

Les grandeurs caractéristiques, rayon, en m, auquel l'écart de température avec l'atmosphère atteint 50% de sa valeur sur l'axe du panache, $r_{\Delta T}$, vitesse ascensionnelle sur l'axe du panache, en m/s, V_a , et l'élévation de la température sur l'axe du panache, ΔT_0 , en K, dans le panache s'expriment ensuite en fonction de cette puissance convectée :

$$r_{\Delta T} = 0,12 \cdot \left(\frac{T_0}{T_\infty} \right)^{1/2} \cdot (z - z_0)$$

$$\Delta T_0 = 9,1 \cdot \left[\frac{T_\infty}{g \cdot C_p \cdot \rho_\infty^2} \right]^{1/3} \cdot Q_c^{2/3} (z - z_0)^{-5/3}$$

$$V_a = 3,4 \cdot \left[\frac{g}{T_\infty \cdot C_p \cdot \rho_\infty} \right]^{1/3} \cdot Q_c^{1/3} (z - z_0)^{-1/3}$$

Dans ces formules, T_0 est la température sur l'axe du panache. Les valeurs à l'infini sont les valeurs pour l'air ambiant, il est donc possible de simplifier ces équations en appliquant les hypothèses suivantes :

- une température ambiante de 20°C (293 K) ;
- une densité de l'air, calculée à 20°C, de 1,21 kg/m³ ;
- une capacité calorifique des gaz à pression constante, de 1,005 kJ/kg.

Ces valeurs permettent de mettre les formules précédentes sous la forme :

$$r_{\Delta T} = 0,007 \cdot T_0^{1/2} \cdot (z - z_0)$$

$$\Delta T_0 = 24,8 \cdot Q_c^{2/3} (z - z_0)^{-5/3}$$

$$V_a = 1,03 \cdot Q_c^{1/3} (z - z_0)^{-1/3}$$

Ces formules font apparaître la quantité z_0 , origine virtuelle du sinistre, correspondant à la position du point d'origine du cône enveloppant le panache, Figure 54.

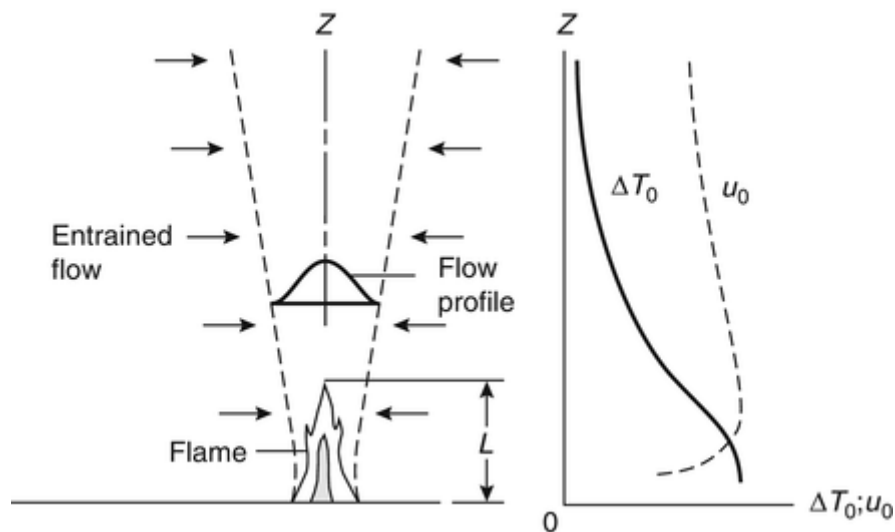


Figure 54 : Vue schématique d'un panache d'incendie et grandeurs thermocinétiques, selon Heskestad [91]

Cette origine virtuelle est estimée en fonction de la puissance de l'incendie et du diamètre caractéristique du foyer, D :

$$z_0 = -1,02.D + 0,083.Q^{2/5}$$

Le diamètre équivalent est calculé à partir de la surface en feu, il s'agit soit directement du diamètre s'il s'agit d'un feu de forme circulaire ou assimilée, soit calculée à partir de la surface, S ; connue de l'incendie par la relation : $D = \sqrt{\frac{4.S}{\pi}}$:

A noter que pour les incendies de stockage verticaux, type rack, il est recommandé de forcer z_0 à 0. L'origine de l'axe vertical ($z=0$) est alors fixée à la hauteur du stockage.

Il est enfin possible de déterminer le débit total d'air entrainé par le panache d'incendie. Lorsque l'élévation du panache est suffisante, le débit total peut être assimilé au débit d'air entrainé. La hauteur limite pour cette approximation est évaluée par :

$$z_1 = z_0 + 0,166.Q_c^{2/5}$$

A cette hauteur, le débit de fumées, en kg/s, peut être calculé par la formule suivante :

$$\dot{m} = 0,071.Q_c^{1/3} \cdot (z - z_0)^{5/3} \cdot (1 + 0,026.Q_c^{2/3} \cdot (z - z_0)^{-5/3})$$

7.1.2 Mise en application des corrélations d'Heskestad sur un incendie en milieu ouvert

A partir des équations précédentes, en fixant quelques hypothèses, il est possible de déterminer :

- 1- le calcul de z_0 ;
- 2- la hauteur d'émission des fumées ;
- 3- le débit de fumée ;
- 4- la température moyenne du panache par un bilan d'énergie ;
- 5- la section de passage de ce débit ;
- 6- la vitesse moyenne à partir du débit et de la masse volumique.

z_0 est obtenu au moyen de la relation :

$$z_0 = -1,02.D + 0,083.Q^{2/5}$$

La hauteur d'émission est prise égale à z_1 :

$$z_1 = z_0 + 0,166.Q_c^{2/5}$$

Le débit total de fumée est estimé par :

$$\dot{m} = 0,071.Q_c^{1/3} \cdot (z - z_0)^{5/3} \cdot (1 + 0,026.Q_c^{2/3} \cdot (z - z_0)^{-5/3})$$

Connaissant le débit total de fumées et la quantité d'énergie dégagée, la température moyenne dans le panache est calculée par :

$$T_{moy} = T_{amb} + \frac{Q_c}{\dot{m} \cdot C_p}$$

Dans cette relation C_p est la chaleur spécifique de l'air, calculée à la température ambiante.

La section de passage de ce débit est estimée à partir de la relation donnant le rayon du panache en prenant comme écart de température maximale sur l'axe deux fois la valeur moyenne, soit $T_{0_emis} = T_{amb} + 2 \cdot (T_{moy} - T_{amb})$:

$$r_{smoke} = 0,12 \cdot \left(\frac{T_{0_emis}}{T_{amb}} \right)^{1/2} \cdot (z - z_0)$$

Il est ensuite possible de déterminer la vitesse en divisant le débit par la masse volumique calculée à la température moyenne et la section, en considérant que le panache occupe une section de surface deux fois plus grande que la section de demi-température :

$$V = \frac{\dot{m}}{\rho(T_{moy}).2 * (\pi.r_{smoke}^2)}$$

7.1.3 Evaluation de la pertinence et des limites de l'approche

7.1.3.1 Cas de l'incendie survenu sur le site de la société Orne-Métaux

Lors de cet incendie, survenu le 21/07/2015, un stockage extérieur de 200 t déchets électroménagers broyés en mélange a été la proie des flammes.

En considérant les produits stockés, mélange de plastique et de métaux, la puissance de l'incendie peut être estimée, au moyen de l'approche Flumilog [93], à environ 16 MW pour une surface en feu de 1300 m², soit un diamètre équivalent de 40 m. Le stockage étant vertical, z0 est forcé à 0 pour cette configuration.

Z0	Z1	Débit de fumées	Temp. moyenne	Vitesse ascensionnelle
0	7 m	60 kg/s	200°C	8 m/s

Tableau 13 : Caractéristiques du panache de fumées lors de la phase développée de l'incendie de la société Orne-Métaux

7.2 Cas d'un incendie dans un bâtiment avec perte de la toiture

Dans le cas d'un incendie dans un bâtiment avec perte de la toiture, l'approche retenue est très similaire à celle développée au paragraphe précédent pour les feux de nappe ou feux de stockage en extérieur. L'influence principale des parois du bâtiment résidera dans la modification de la puissance du foyer. Dans une telle configuration, la formule de calcul de la puissance doit être adaptée pour prendre en compte la configuration du bâti. Afin de prendre en compte l'ensemble des caractéristiques, dimensions des stockages, effet des parois sur la ventilation... il est recommandé de s'appuyer sur le calcul de la puissance fourni par le logiciel Flumilog [93]. Cet outil permet de déterminer l'évolution de la puissance de l'incendie au cours du temps. Le logiciel Flumilog ayant été développé pour modéliser l'enveloppe des effets thermiques dans un contexte de maîtrise de l'urbanisation, il convient de rappeler que les cinétiques de feu dans l'outil sont surestimées dans le but d'être certain de déterminer la puissance maximale. En conséquence, la courbe de puissance ne doit pas être utilisée directement en associant un calcul de dose pour les effets toxiques mais bien décomposée selon les différentes phases. Pour chacune des phases, un calcul de dispersion peut ensuite être réalisé avec un temps d'exposition choisi en conséquence, 30 ou 60 min selon les caractéristiques de l'incendie.

7.2.1 Mise en application du couple Flumilog / formulations d'Heskestad

Afin d'illustrer la mise en application de cette approche couplant l'outil Flumilog et les formulations d'Heskestad, un cas exemple a été réalisé pour un entrepôt :

- de 70 x 85 m² et de 11,2 m de hauteur ;
- contenant des palettes supposées appartenir à la rubrique 1510 stockées sur une hauteur de 9,5 m ;
- pourvu d'une toiture en bac acier et de parois métalliques.

La courbe de puissance calculée pour cette configuration avec le logiciel Flumilog est reproduite sur la Figure 55.

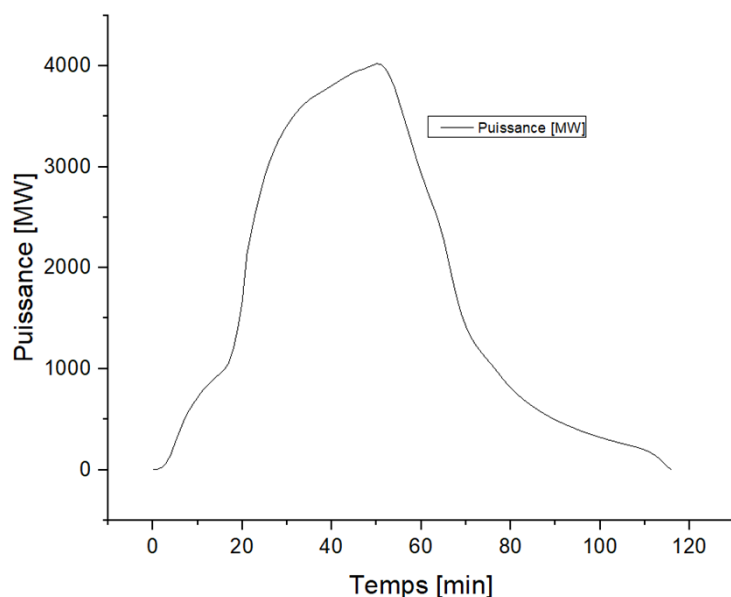
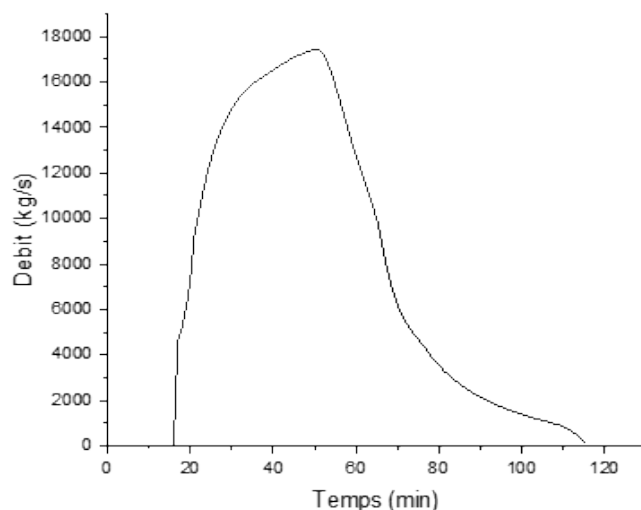


Figure 55 : Courbe de puissance obtenue au moyen du logiciel Flumilog

Cette courbe montre une valeur maximale de 4 000 MW pour la puissance, une valeur d'environ 1 000 MW pour la phase de montée en puissance et une valeur de 400 MW environ pour la phase d'extinction. Comme mentionné préalablement, si les valeurs de puissance sont considérées, les durées correspondantes fournies par le logiciel ne peuvent pas être utilisées pour les calculs de dose, la cinétique de Flumilog étant choisie pour maximiser les effets thermiques.

Les étapes, décrites précédemment pour l'application de la méthode d'Heskestad, peuvent par la suite être appliquées pour déterminer l'évolution des grandeurs au cours du temps, Figure 56.



Il convient de préciser que, tant que la toiture n'est pas ouverte, la hauteur et la vitesse d'émission ne sont pas pertinentes.

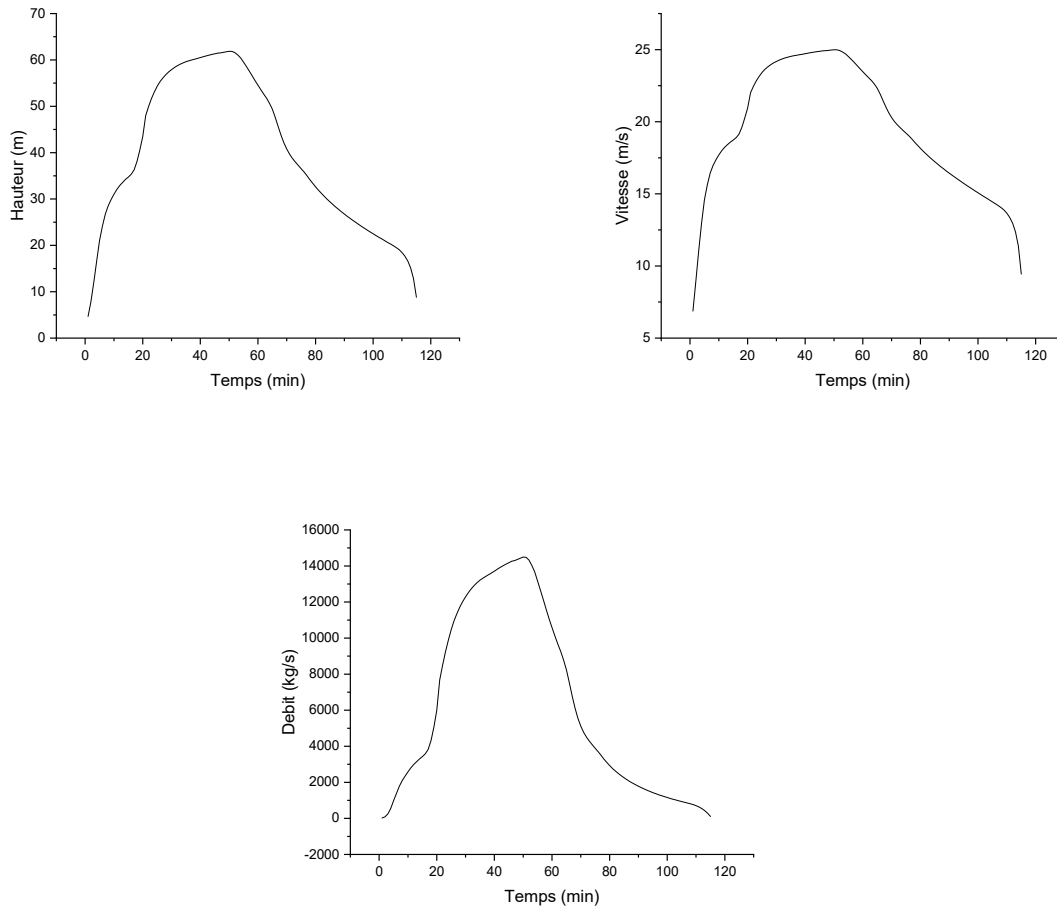


Figure 56 : Evolution des caractéristiques du panache au cours du temps

Il est important de souligner à ce stade que, si la palette 1510 permet de majorer les effets thermiques des incendies, elle conduit de fait à maximiser la puissance pour un stockage de produits combustibles appartenant à cette rubrique. De fait, l'usage par défaut de la puissance palette correspondant à la palette type 1510 doit être fait avec discernement et, si la composition des produits est connue, elle doit être utilisée pour déterminer la puissance de l'incendie.

7.2.2 Evaluation de la pertinence et des limites de l'approche

Comme pour le cas précédent, afin de juger de la pertinence de l'approche, il est utile de comparer les valeurs obtenues avec des observations de terrain sur des incendies réels. Cette configuration peut être appliquée au cas de l'incendie sur le site d'Allopieu à Valence en août 2018. Lors de cet incendie, une cellule de 6 000 m² contenant environ 100 000 pneumatiques a brûlé. La masse totale de pneumatique est estimée à 1 200 t environ. Le calcul Flumilog pour cette configuration permet de déterminer la courbe de puissance, *Figure 57*.

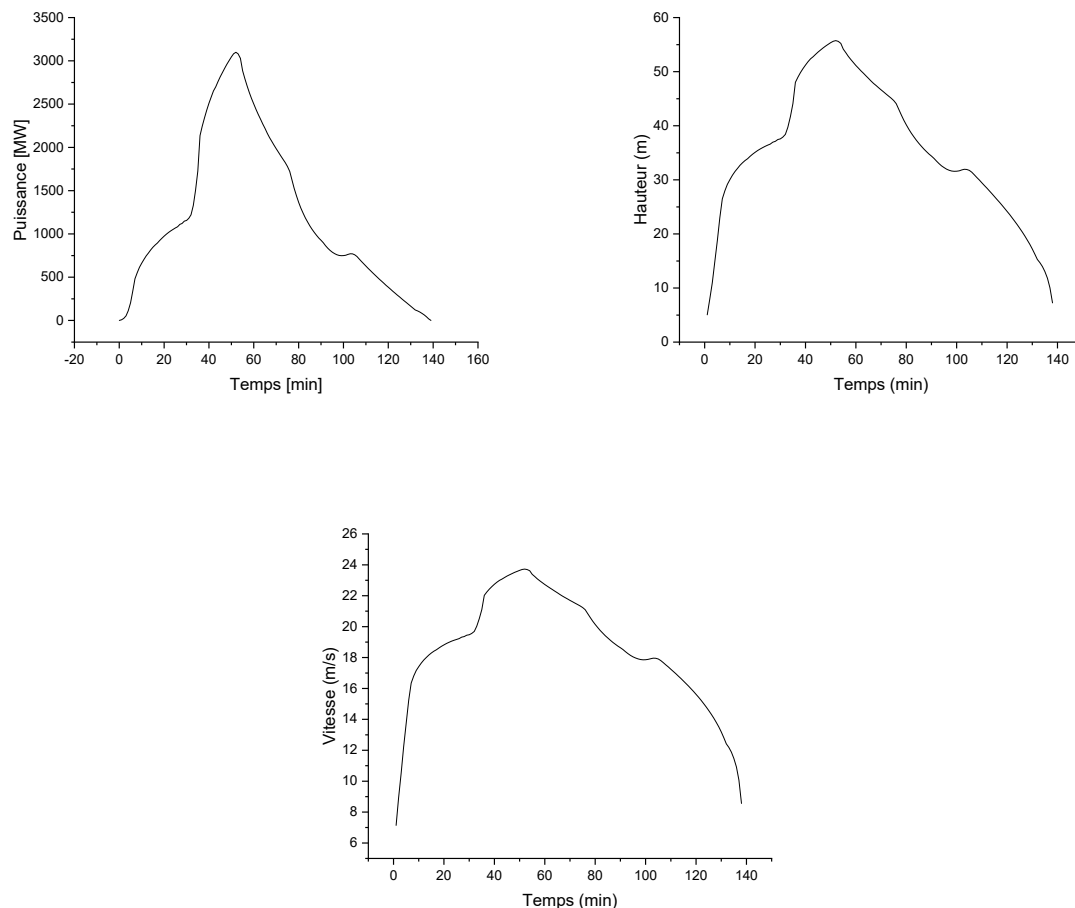


Figure 57 : Courbe de puissance et caractéristiques du panache estimées pour l'incendie sur site Allopneu

La hauteur d'émission estimée au pic de puissance de l'incendie est ainsi de 70 m pour une vitesse de l'ordre de 25 m/s. Les images prises lors de cet incendie, Figure 58, permettent d'évaluer ces prédictions.



Figure 58 : Photographies prises lors de l'incendie du site d'Allopneu

Au vu de ces images, il semble que les hauteurs de panache soient estimées de manière relativement satisfaisante, les hauteurs pouvant être estimées entre 50 et 70 m, soit bien les valeurs prédites. Dans une telle configuration, il est difficile d'aller plus loin pour ce qui concerne les comparaisons, aucune donnée chiffrée n'étant bien évidemment disponible.

7.3 Cas d'un incendie dans un bâtiment avec toiture résistante

Les approches présentées dans les paragraphes précédents sont adaptées à des incendies non confinés. Pour des incendies confinés, les caractéristiques du panache sont dépendantes des conditions de combustion et de ventilation du foyer. Afin de déterminer le débit de fumées, il convient en conséquence de déterminer le débit d'air entrainé dans le volume et susceptible de participer à la combustion.

Dans une telle configuration, la présence d'une couche chaude dans le bâtiment conduit à un gradient de pression différent entre l'intérieur et l'extérieur du volume, Figure 59.

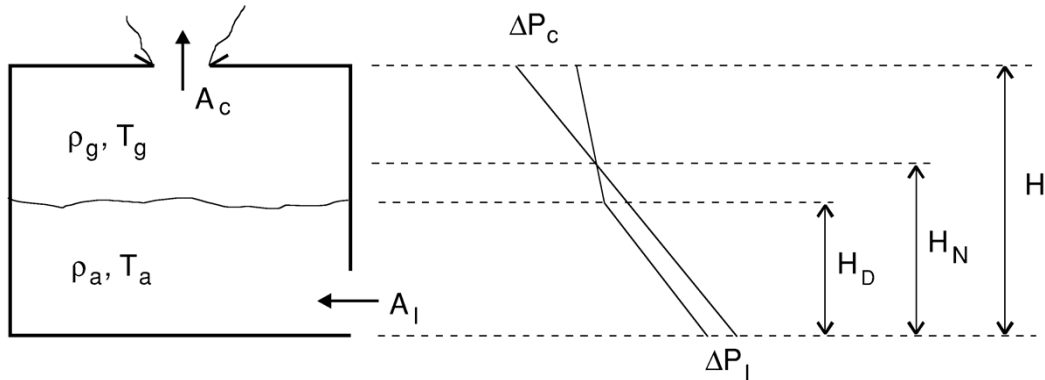


Figure 59 : Représentation schématique d'un incendie confiné, selon Karlsson et Quintière [94]

Le point de départ des évaluations des débits est, dans ce cas, le calcul de la hauteur du plan neutre, correspondant à la hauteur à laquelle les pressions dans et en dehors du volume sont égales. Considérant la hauteur du plan neutre, H_N , en m, il est possible de calculer les écarts de pression, exprimée en Pa, au travers de :

- l'ouverture en partie haute :

$$\Delta P_c = (H - H_N) \cdot (\rho_a - \rho_g) \cdot g$$

- l'ouverture en partie basse :

$$\Delta P_l = (H_N - H_D) \cdot (\rho_a - \rho_g) \cdot g$$

Pour chaque ouvrant, il est possible, par la suite, de calculer :

- la vitesse d'entrée d'air ou d'évacuation de fumée, en m/s, par la relation :

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\rho}}$$

- le débit massique, en kg/s, au travers des ouvrants :

$$\dot{m} = C_d \cdot A \cdot v \cdot \rho$$

En première approche, C_d peut être pris égal à 1.

Pour résoudre ce système, la hauteur libre dans le bâtiment, H_D , est calculée en fonction du débit de fumées produit par l'incendie. En première approche, en fonction de la surface du bâtiment et de la proportion de surface ouverte pour le désenfumage, la hauteur libre correspondante indiquée dans l'IT 246 peut être utilisée, cette valeur correspond à l'état stationnaire visé. H_N peut ensuite être déterminée par la relation :

$$H_N = \frac{A_l^2 \rho_a H_D + A_c^2 \rho_g H}{A_l^2 \rho_a + A_c^2 \rho_g}$$

La quantité de fumées produites par l'incendie est évaluée sur la base de la réaction chimique en considérant que tout l'oxygène de l'air entrée par les ouvrants en partie basse participe à la réaction. Dans le cas d'une décomposition thermique, il convient de prendre en compte les caractéristiques de la décomposition et non une combustion.

Pour évaluer la dispersion, la totalité des ouvrants de toiture peuvent être regroupée en un point unique.

8. Comportement des polluants dans l'environnement pour les principales familles chimiques

Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques de quelques familles de substances. En fonction des caractéristiques ci-après pour les différentes familles et des zones concernées, les prélèvements pourront être réalisés dans les différentes matrices, air, eau, sol et végétaux [11]. La stratégie d'échantillonnage est décrite dans le guide Ineris relatif à la stratégie de prélèvement suite à un accident technologique [95].

8.1 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), sont des composés organiques provenant principalement de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de matières organiques. Ils sont issus de l'association d'au minimum 2 cycles benzéniques et sont donc constitués de cycles aromatiques accolés de façon linéaire, angulaire ou en grappe. Compte tenu de la diversité des sources d'émissions des HAP, des possibilités d'isoméris étendues et de leur réactivité avec certaines espèces oxydantes (radicaux libres, ozone, oxydes d'azote), plus d'une centaine de HAP et de leurs dérivés (nitrés, oxygénés ou alkylés) peuvent être dénombrés dans l'atmosphère.

Les propriétés physiques des HAP dépendent de leur masse moléculaire, de leur pression de vapeur saturante, de leur structure chimique et des conditions environnementales et climatiques (température, pression, humidité) du milieu dans lequel ils se trouvent. Au regard de ces propriétés intrinsèques, ces produits se répartissent entre la phase solide et la phase gazeuse.

Parmi les différents composés, exclusion faite du naphthalène, les HAP sont des composés hydrophobes peu solubles dans l'eau (solubilité à 25 °C < 4 mg/L) et présentant des coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) relativement élevés, dénotant donc un potentiel d'adsorption élevé sur la matière organique particulaire.

Le temps de séjour et le transport des HAP dans l'atmosphère dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels figurent notamment :

- la répartition gaz/particules des HAP ;
- pour les HAP adsorbés sur des particules, la taille et la nature de celles-ci (à l'air ambiant la majorité des HAP particulaires sont adsorbés sur des particules fines de diamètre inférieur à 1 µm) ;
- les conditions météorologiques (vent, précipitation accentuant les retombées locales, interaction avec la condensation de la vapeur d'eau des panaches d'incendie, ...).

Ainsi, les HAP sont sujets à des phénomènes de transport à longues et courtes distances et sont majoritairement éliminés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide vers les sols et les eaux de surface. Le temps de séjour des HAP dans l'atmosphère varient de quelques heures à plusieurs jours.

La répartition des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'atmosphère est déterminée principalement par la pression de vapeur saturante des composés et la température ambiante. En effet, les HAP les plus légers et dont les tensions de vapeur sont élevées, seront présents en majorité dans la phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds, dont les pressions de vapeur saturante sont plus faibles, seront plutôt majoritairement présents dans la phase particulaire.

Ainsi, selon les HAP à cibler, il pourra être suffisant de se contenter d'un prélèvement de la phase particulaire, ou au contraire, mettre en œuvre un prélèvement simultané des phases particulaire et gazeuse.

Le règlement européen sur les Polluants Organiques Persistants (POP) [96] fixe pour les inventaires d'émissions le choix de 4 HAP :

- benzo[a]pyrène ;
- benzo[b]fluoranthène ;
- benzo[k]fluoranthène ;
- Indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Il convient de préciser que lors des essais, paragraphe 5.2.4, ces quatre composés étaient largement minoritaires dans les émissions mesurées. Le Tableau 14 rassemble les informations relatives aux propriétés physico-chimiques et à la toxicité des 16 HAP définis substances prioritaires par l'EPA (Environmental Protection Agency) au Etats-Unis.







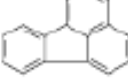
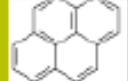
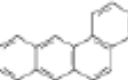

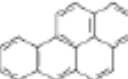
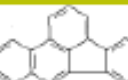
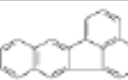

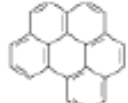
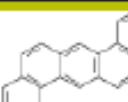
HAP (n° CAS)	Abréviations	Formule brute	Représentation moléculaire	Log K _{ow}	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité (25°C, mg.l ⁻¹)	Tension de vapeur (20-25°C, mm Hg)	Classe IARC ⁽⁶³⁾
Naphtalène (91-20-3)	Naph	C ₁₀ H ₈		3,50	128,2	31,7	9 . 10 ⁻⁷	2B
Acénaphthylène (208-96-8)	Acy	C ₁₂ H ₈		3,98	152,2	3,93	2,9 . 10 ⁻⁷	-
Acénaphthène (83-29-9)	Ace	C ₁₂ H ₁₀		3,50	154,2	1,93	4,47 . 10 ⁻³	3
Fluorène (86-73-7)	Flu	C ₁₂ H ₁₀		4,18	166,2	1,68 - 1,98	3,2 . 10 ⁻⁶	3
Phénanthrène (85-01-8)	Phe	C ₁₃ H ₁₀		4,45	178,2	1,20	6,8 . 10 ⁻⁴	3
Anthracène (120-12-7)	Ant	C ₁₄ H ₁₀		4,07	178,2	7,6 . 10 ⁻⁷	6 . 10 ⁻³	3
Fluoranthène (206-44-0)	Flt	C ₁₆ H ₁₀		4,90	202,3	2 . 10 ⁻⁷ - 2,6 . 10 ⁻⁷	5 . 10 ⁻⁶	3
Pyrène (129-00-0)	Pyr	C ₁₆ H ₁₀		4,88	202,3	7,7 . 10 ⁻⁷	2,5 . 10 ⁻⁶	3
Benzo[a]anthracène (56-66-3)	B[a]A	C ₁₈ H ₁₂		5,61	228,3	1 . 10 ⁻⁷	2,2 . 10 ⁻⁸	2B
Chrysène (218-01-9)	Chr	C ₁₈ H ₁₂		5,16	228,3	2,8 . 10 ⁻³	6,3 . 10 ⁻⁷	2B
Benzo[a]pyrène (50-32-8)	B[a]P	C ₂₀ H ₁₂		6,06	252,3	2,3 . 10 ⁻³	5,6 . 10 ⁻⁹	1
Benzo[b]fluoranthène (205-99-2)	B[b]F	C ₂₀ H ₁₂		6,04	252,3	1,2 . 10 ⁻³	5,0 . 10 ⁻⁷	2B
Benzo[k]fluoranthène (207-08-9)	B[k]F	C ₂₀ H ₁₂		6,06	252,3	7,6 . 10 ⁻⁴	2,8 . 10 ⁻⁹	2B
Indeno[1,2,3-cd]pyrène (193-39-5)	IP	C ₂₂ H ₁₂		6,58	276,3	6,2 . 10 ⁻⁷	≈10-11.10 ⁻⁶	2B
Benzo[ghi]perylène (191-24-2)	B[ghi]P	C ₂₂ H ₁₂		6,50	276,3	2,6 . 10 ⁻⁴	9,59 . 10 ⁻¹¹	3
Dibenz[ah]anthracène (53-70-3)	D[ah]A	C ₂₂ H ₁₄		6,84	278,4	5 . 10 ⁻⁴	1 . 10 ⁻¹⁰	2A

Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP classés prioritaires aux Etats-Unis, [86][87]

8.2 Métaux

De nombreux métaux sont susceptibles d'être émis par les incendies lorsque les matériaux combustibles comportent des éléments métalliques. Parmi les exemples de ce rapport, c'est en particulier le cas des pneumatiques mais ces émissions sont également possibles, par exemple pour des batteries ou par mise en suspension d'éléments constitutifs de l'enveloppe des bâtiments.

De nombreux métaux ont un effet néfaste sur la santé humaine et sur l'environnement.

Parmi tous les métaux, les plus contrôlés sont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium et le zinc.

8.3 Composés organiques volatils

La notion de composés organiques volatils (COV) regroupe une très large variété de substances, présentes sous forme gazeuse lors du transport atmosphérique. Parmi ces nombreux composés, 4 sont plus particulièrement suivis, regroupés sous l'acronyme BTEX, il s'agit de :

- benzène ;
- toluène
- éthylbenzène ;
- xylène.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces 4 produits sont listées dans le Tableau 15. Un des points communs de ces produits est leur faible solubilité dans l'eau.

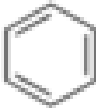
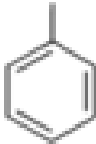
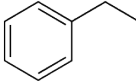
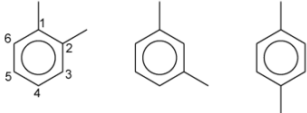
Produits	Masse molaire [g/mol]	Formule chimique	Pression de vapeur saturante à 25°C [Pa]	Solubilité à 25°C [mg/l]
Benzène	78		12 500	1,8 g/l
Toluène	92		3 800	0,5 g/l
Ethylbenzène	106		1 000	0,15 g/l
Xylène	106		800	0,2 g/l

Tableau 15 : Caractéristiques physico-chimique des BTEX

8.4 Dioxines/furanes chlorées

Les Polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD ou dioxines) et les Polychlorodibenzo-p-furanes (PCDF ou furanes) appartiennent à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés. Les PCDD/F sont des composés comportant deux cycles benzènes interconnectés par un ou deux atomes d'oxygène. Ils forment un groupe de molécules composées de 75 PCDD et 135 PCDF, différenciées par un nombre et un positionnement différent des atomes de chlore. Ce sont des molécules généralement très peu solubles dans l'eau, lipophiles et très persistantes.

Les PCDD/F sont des molécules très toxiques, qui persistent dans l'environnement et peuvent être transportées sur de longue distance. Ils PCDD/F ont tendance à s'accumuler facilement dans les tissus vivants gras (lait, œufs, poissons...). Ils font ainsi partie des POP (Persistent Organic Pollutants [97]). Parmi les 210 congénères existants, 17 molécules sont systématiquement surveillées, liées à leur haut degré de toxicité. Les 17 congénères toxiques comportent un minimum de quatre atomes de chlore occupant les positions 2, 3, 7 et 8. Le plus toxique est la 2, 3, 7, 8 tetrachlorodibenzodioxine (TCDD).

La demi-vie des PCDD/F dans l'atmosphère est de quelques jours à plusieurs mois. Les PCDD/F peuvent se trouver dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse. Leur répartition entre phase particulaire et gazeuse est fonction de leur degré de chloration : plus le congénère est chloré et plus il se retrouve sous forme particulaire.

9. Prise en compte des données toxicologiques

L'évaluation des risques sanitaires qui doit être mise en place lors d'un accident de type incendie doit tenir compte de la chronologie de l'évènement et de son évolution. Les outils utilisables sont, d'une part, ceux relatifs à l'accident au cours des premières minutes et heures développés pour des niveaux d'exposition élevés et, d'autre part, ceux qui pourront servir au cours des jours, mois et années suivants en fonction de la nature des substances émises, de leurs dangers, leur mobilité et leur persistance dans l'environnement. L'approche proposée ici a une vocation pragmatique et repose sur les outils développés par l'Ineris dans différents contextes. Elle sera adaptée à chaque scénario spécifique sur la base de l'approche générique qui est décrite ci-dessous. Cette approche tient compte des valeurs existantes afin de pouvoir quantifier les risques attendus de manière rapide en fonction des substances individuellement voire au mélange tel qu'identifié dans le présent rapport.

9.1 Sélection des valeurs toxicologiques utilisables

L'ensemble des valeurs toxicologiques disponibles pour des expositions aiguë, sub-chronique et chronique est présenté sur le Portail des Substances Chimiques de l'Ineris (<https://substances.ineris.fr/fr/>). Le choix des valeurs utilisables dépend du scénario d'exposition et des valeurs existantes pour chacune des substances d'intérêt.

9.1.1 Durée d'exposition

Les valeurs toxicologiques sont généralement déterminées pour 3 durées d'exposition différentes :

- effets rapides : exposition généralement unique mais pouvant perdurer sur une durée de 1 à 14 jours, dont l'exposition « accidentelle » considérée comme étant comprise entre 1 minute et 8 heures ;
- sub-chronique : expositions répétées sur une durée de 14 jours à 1 an ;
- chronique (expositions répétées sur une durée supérieure à 1 an).

Ces notions sont représentées schématiquement sur la Figure 60. A noter que ces notions de durées d'expositions ne présentent pas des effets à considérer ensuite. Selon les organismes et agences d'évaluation des effets toxicologiques, l'appréciation de ces durées peut varier légèrement, si besoin une durée d'application spécifique peut être précisée.

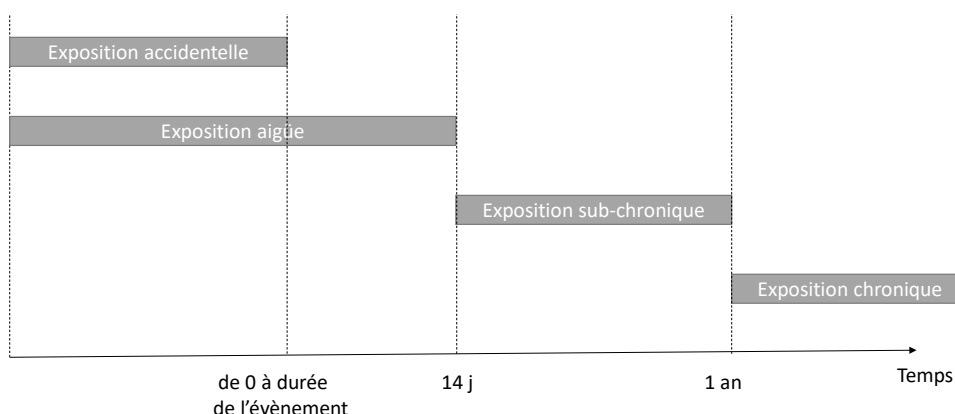


Figure 60 : Représentation schématique de la démarche de prise en compte des effets sanitaires

9.1.2 Type d'effet

Deux types d'effet sont distingués car ils correspondent à des mécanismes d'action différents chez l'humain [98].

Les effets “ **à seuil** ” concernent des substances pour lesquelles il n'est pas observé d'effet néfaste en dessous d'une certaine dose administrée. Cette catégorie recouvre essentiellement les substances induisant des effets systémiques y compris les effets sur la reproduction, et les effets cancérigènes non génotoxiques. Une **valeur à seuil** est la quantité d'un produit, ou sa concentration dans l'air, à laquelle un individu peut être exposé sans constat d'effet néfaste sur une durée déterminée. Ce type d'effet est considéré pour la grande majorité des effets et toutes les durées d'exposition.

Pour les substances principalement les cancérigènes génotoxiques, il est nécessaire de s'interroger sur un potentiel effet “ **sans seuil**”. Ce sont des substances pour lesquelles un effet peut apparaître quelle que soit la dose administrée. Une **valeur sans seuil** est définie comme la relation quantitative entre la dose, ou concentration, de la substance et la probabilité de survenue de l'effet. Il convient de souligner que des discussions sont en cours sur d'autres effets qui pourraient être considérés comme sans seuil, notamment, les effets perturbateurs endocriniens.

9.1.3 Types de valeurs

Deux types de valeurs sont distingués en fonction du moment considéré, les valeurs dites « accidentelles » et les valeurs toxicologiques de référence associées à des durées d'exposition aiguës, sub-chroniques et chroniques. Dans tous les cas ces valeurs sont construites sur la base de l'ensemble des dangers connus de la substance.

9.1.3.1 Valeurs accidentelles

Ces valeurs sont établies pour des situations accidentelles dans lesquelles les individus sont exposés à des concentrations d'exposition généralement élevées et pour des durées d'exposition courtes de 1 minute à 8 heures. Ces valeurs sont généralement déterminées pour 3 niveaux d'effets : létaux, irréversibles et réversibles. Seule l'exposition par inhalation est considérée pour ces durées d'exposition où il est observé que l'exposition par inhalation prédomine sur l'exposition cutanée.

En fonction des effets à considérer, différents seuils peuvent être utilisés. Ces seuils correspondent à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle un effet pourrait être observé au sein de la population exposée. L'effet peut être de la mortalité, des effets néfastes irréversibles ou des effets réversibles. Plusieurs organismes nationaux ou internationaux proposent des valeurs seuils de toxicité aiguë dont les principaux sont les suivants :

- Acute Exposure Guideline Levels (AEGL) ;
- Emergency Response Planning Guidelines (ERPG) ;
- Valeurs Seuils de Toxicité Aiguë Françaises (VSTAF) ;
- Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH) ;
- Protective Action Criteria (PAC).

Selon les organismes qui élaborent ces valeurs, différents choix méthodologiques ont été considérés que ce soit pour la sélection de l'effet critique ou la définition des populations. Dans une situation d'urgence, le guide pratique de choix de valeurs seuils de toxicité accidentelles [99] peut être consulté pour la sélection de la valeur la plus appropriée à la situation d'urgence.

9.1.3.2 Valeurs toxicologiques pour des expositions aiguës, sub-chroniques et chroniques

Il existe deux types de valeurs développées :

- pour la population générale (Valeurs Toxicologiques de Référence, VTR) ;
- pour des expositions professionnelles (Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles, VLEP).

Ces dernières ne sont pas recommandées pour un usage en situation d'accident industriel, toutefois en l'absence de VTR pour une substance, elles pourraient être consultées de manière indicative pour des expositions aiguës, sub-chroniques ou chroniques par inhalation.

Une **valeur toxicologique de référence** est une valeur qui n'est ni une valeur réglementaire ni une valeur guide. Contrairement aux valeurs accidentelles, elles sont établies pour un seul niveau correspondant à une absence d'effet néfaste, généralement construit à partir de l'effet néfaste apparaissant pour la plus faible concentration/dose assorti d'une marge de sécurité suffisante. Les Valeurs Toxicologiques de Référence sont établies pour les trois principales voies d'exposition à savoir l'inhalation, la voie orale et la voie cutanée.

Ces valeurs sont construites sur une analyse scientifique et n'intègrent pas *a priori* d'élément de gestion. Il s'agit dans la majorité des cas de valeurs proposées par des agences ou organismes nationaux ou internationaux. Ces valeurs sont développées suite à un travail d'expertise, en général collective, et constituent un outil d'aide à l'évaluation des risques.

9.2 Valeurs disponibles pour les substances identifiées dans ce rapport

L'ensemble des valeurs existantes est disponible sur le Portail des substances chimiques de l'Ineris (<https://substances.ineris.fr/fr/>). Les valeurs y sont mises à jour de manière systématique.

10. Estimations a posteriori des polluants émis par quelques incendies majeurs

A la lumière des éléments développés dans ce rapport, il est utile d'analyser quelques incendies majeurs et d'en quantifier les émissions. Deux accidents sont détaillés dans ce chapitre :

- l'incendie de l'entrepôt Allopeu en août 2018 à Valence ;
- l'incendie consécutif au déraillement d'un train transportant du pétrole, près de Lac Megantic au Canada en juillet 2012.

A noter que ces valeurs sont obtenues en considérant les facteurs d'émission maximaux disponibles pour les différents essais pour ces typologies de produits.

10.1 Incendie de l'entrepôt Allopeu

Lors de cet incendie, en août 2018, 100 000 pneumatiques ont brûlé, soit une masse totale de pneumatique estimée à 1 200 t. La masse brûlée sur un feu de pneumatique représentant environ 50% de la masse initiale, cela conduit à une masse brûlée de l'ordre de 600 kg. La surface de l'entrepôt était de 6 000 m². Les quantités émises estimées sont synthétisées dans le Tableau 16.

Polluants émis	Facteur d'émission	Quantité émise
Dioxyde de carbone	2250 g/kg	1 350 t / 1,0.10 ⁴ km
Monoxyde de carbone	125 g/kg	75 t
Oxydes d'azote	2,7 g/kg	1,6 t / 4,1.10 ⁷ km
Dioxyde de soufre	24 g/kg	14,4 t
Suies	80 g/kg	48 t
COV	54 g/kg	32 t
HAP	2,1 g/kg	1,26 t / 2,1.10 ¹⁰ km
Métaux	0,060 g/kg	0,036 t

Tableau 16 : Evaluation des quantités de polluants émis lors de l'incendie de Allopeu

10.2 Incendie du Lac Megantic

Cet incendie a conduit à la destruction de 5 700 m³ de pétrole, soit environ 5 500 t. La surface de feu est difficile à estimer au vu de la configuration de l'incendie mais n'entre pas en compte dans l'estimation des émissions. Les quantités émises lors de cet incendie sont résumées dans le Tableau 17.

Polluants émis	Facteur d'émission	Quantité émise
Dioxyde de carbone	2640 g/kg	14 500 t / 1,12.10 ⁵ km
Monoxyde de carbone	35 g/kg	180 t
Oxydes d'azote	0,5 g/kg	3 t / 7,6.10 ⁷ km
Dioxyde de soufre	23 g/kg	126 t
Suies	95 g/kg	520 t
COV	8 g/kg	44 t
HAP	0,001 g/kg	0,01 t / 9,2.10 ⁷ km

Tableau 17 : Evaluation des quantités de polluants émis lors de l'incendie du Lac Megantic

11. Références

- [1] Incendie de Notre-Dame de Paris : bilan sanitaire à un an, site de l'ARS ile de France, <https://www.iledefrance.ars.sante.fr/incendie-de-notre-dame-de-paris-bilan-sanitaire-un>
- [2] Document Ineris n°DRC-19-200506-06955, analyse des canisters, 2019, et autres documents disponibles sur le site <https://www.gouvernement.fr/transparence-rouen>
- [3] Rapport Ineris n°Ineris - 200480 - 879062 - v2.0, Modélisation de la dispersion des particules de plomb du panache de l'incendie de Notre-Dame, 2019.
- [4] Rouil, L., Tognet, F., Meleux, M., Colette, A., Leroy, G et Truchot, B., dispersion et impact des panaches de fumées d'incendies industriels : le cas Lubrizol, Environ Risque Sante – Vol. 20, n8 2, mars-avril 2021.
- [5] Rapport INERIS n° DRC-09-93632-01522A, Caractérisation des émissions de polluants engendrés par l'incendie de cinq produits types, 2009.
- [6] MacNamee, M., Marlair, G., Truchot, B. and Mecham, B., Research roadmap: environmental impact of fires in the built environment, 2020 Fire Protection Research Foundation.
- [7] ISO 26367-1 Part 1: Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents — Part 1: General, 2019.
- [8] Rapport Ineris Ineris-181045-831166-v1.0, Document d'orientation pour l'évaluation du risque chimique pour les écosystèmes, impact local des activités humaines sur les milieux naturels et la biodiversité, 2002.
- [9] Martin, D., Tomida, M and Mecham, B., he Environmental Impact of Fire, Final Report. Fire Research. Quincy, Massachusetts: Fire Protection Research Foundation, 2015.
- [10] ISO 26367-2 Part 2: Compilation of environmentally significant emissions from fires (international standard, 2017).
- [11] ISO 26367-3 Part 3: Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents — Part 3: Sampling and analysis, current status: DIS.
- [12] ISO 26367-4 Part 4: Incorporating Fires into Models of Environmental Impact, current status: PWI.
- [13] Tognet, F. and Truchot, B. Modélisation de la dispersion des particules de plomb du panache de l'incendie de Notre Dame., 2019.
- [14] Chemosphere, vol 19, n°7, ISSN 0045-6535, 1989.
- [15] <https://www.prefectures-regions.gouv.fr/ile-de-france/Actualites/Les-suites-de-l-incendie-du-SIAAP-a-Acheresjuillet> 2020.
- [16] BATTERMAN, S. A., CAIRNCROSS, E. & HUANG, Y.-L. 1999. Estimation and Evaluation of Exposures from a Large Sulfur Fire in South Africa. Environmental Research, 81, 316-333. 10.1006/enrs.1999.3990.
- [17] Marlair, G. and Michot, C., Revisiting the SSD hazard pertaining to AN-based compound fertilisers at the light of recent incidents, IGUS EOS, 2017.
- [18] Jeebay, M.The Macassar Sulphur Fire Disaster In South Africa - Asthma And Poor Quality Of Life Persist As Efforts For Just Compensation For Victims Continue. Epidemiology, 16(2005).
- [19] Björnham, O., Grahn, H., von Schoenberg, P., Liljedahl, B., Waleij, A. and Brännström, N. 2017. The 2016 Al-Mishraq sulphur plant fire: Source and health risk area estimation. Atmospheric Environment, 169 (2017).
- [20] Galvez-Cloutier, R., Guesdon, G. and Fonchain, A.. Lac Mégantic: analysis of environmental emergencies, review and evaluation of impacts. Canadian Journal of Civil Engineering, 41 (2014).
- [21] Saint-Laurent, D., Galvez-Cloutier, R., Raymond, S., DE-Santiago-Martin, A. and Guesdon, G. 2018. Assessment of Hydrocarbons (C 10 -C 50), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Trace Metals (TMs) Contamination in the Riverbanks of the Chaudière River Three Years after the Lac-Mégantic Railway Disaster (Southern Québec, Canada). Soil & Sediment Contamination (2018).
- [22] WIKIPEDIA. 2013. Lac-Mégantic rail disaster [Online]. Wikipedia. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Lac-M%C3%A9gantic_rail_disaster.
- [23] Banks, J. 2016. Dangerously close: The CSB's investigation into the fatal fire and explosion in west, Texas. 35, 312-316. 10.1002/prs.11857.
- [24] CBS 2016. Investigation Report (Final): West Fertilizer Company Fire and Explosion. <https://www.csb.gov/west-fertilizer-explosion-and-fire/>: US Chemical Safety and Hazard Investigation Board.
- [25] Marlair, G., Simonson, M. and Gann, R., Environmental concerns of fires: facts, figures, questions and new challenges for the future 10. International Interflam Conference, Jul 2004, Edimbourg, United Kingdom. pp.325-337. ineris-00976155.

- [26] Copeland T.D., & Schaenman P., "Sherwin-Williams Paint Warehouse Fire, Dayton Ohio. With supplement on Sandoz Chemical Plant Fire Basel, Switzerland", United State Fire Administration - Technical Report Series, Federal Emergency Management Agency - USFA - Report 009 (contract EMW6866c62277), 1987.
- [27] Nolan, D. 2015. 25 years ago today: The Hagersville tire fire that burned 17 days. The Hamilton Spectator.
- [28] Schneider, K. 1990. Worst Tire Inferno Has Put Focus on Disposal Problem. The New York Times. New York.
- [29] Singh, A., Spak, S. N., Stone, E. A., Downard, J., Bullard, R. L., Pooley, M., Kostle, P. A., Mainprize, M. W., Wichman, M. D., Peters, T. M., Beardsley, D. & Stanier, C. O. 2015. Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill – Part 2: Population exposure, public health response, and an air quality index for urban fires. Atmospheric Environment, 104, 273-283. 10.1016/j.atmosenv.2015.01.002.
- [30] Gwenaëlle Trouvé et Lucien Delfosse « La formation des dioxines dans les incinérateurs », Déchets sciences et techniques, N°11, 1998, p. 17-26.
- [31] L. Stieglitz, H. Vogg, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash, Chemosphere, Vol.23, 1991.
- [32] Bittner, J. and Howard, J., pre-particle chemistry in soot formation, in [38].
- [33] Alkemade, V. and Homann, K., Formation of C₆H₆ isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapour/propynylhalide, Z. Phys. Chem., 1989.
- [34] Stein, S, Walker, J., Suryan, M. and Fahr, A., A new path to benzene in flames, proc. Comb. Inst/, 1991.
- [35] Melius, C., Miller, J. and Evleth, Unimolecular reaction mechanisms involving C₃H₄, C₄H₄ and C₆H₆ hydrocarbon species, Proc. Comb. Inst., 1992.
- [36] Bockhorn, H., Soot formation in combustion, Springer, 1994.
- [37] Böhm, H., Hesse, D., Jander H., Lüers, B., Pietscher, J., Wagner, H. and Weiss M., the influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames, Proc. Comb. Int., 1989.
- [38] Siegl, D. and Smith, G., Particulate Carbon – Formation during combustion, Springer Science, 1981.
- [39] Hirschler, M. Soot From Fires, Part I : Properties and Methods of Investigation, II : Mechanisms of Soot Formation and III : Soot Suppression, Journal of Fire Sciences, vol 3 (1985), vol 6 (1985) and vol 4 (1986).
- [40] Haynes, B., Wagner, H, Soot formation, Prog. Energy Combust. Sci., vol 7, 1981.
- [41] Kennedy, I, Models of soot formation and oxidation, Prog. Energy Combust. Sci., vol 23, 1997.
- [42] Ouf, F.X., Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie, PhD, 2006.
- [43] Norme ISO 29904 : Chimie de la combustion – Mesure des aérosols, 2013.
- [44] Poëy, J. et Philibert, C., Toxicité des métaux, Dossier Scientifique, Revue française des laboratoires (2000).
- [45] Portail substances chimiques : <https://substances.ineris.fr/fr/>.
- [46] LE, Hong Duc, Modélisation d'un jet chargé en nano-particules à partir d'une fuite de canalisation de transport, 2018....
- [47] A. Tewarson, "Generation of heat and fire products", rapport FMRCJ.I. 0R0J4.RC(3).
- [48] Warnatz, J., Mass, U. and Dibble, R., Combustion – Physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutants formation, 4th edition, 1996.
- [49] Wagner, H. Soot formation in combustion, Proc. Comb. Inst., 1979.
- [50] De Soete, G., Overall reaction rates of no and n~ formation from fuel nitrogen, Symp. Int. on Combustion, Volume 15, Issue 1, 1975.
- [51] Zeldovich, YA. B., Sadovnikov, P. YA. and Frankkamenetskii, D. A. Oxidation of Nitrogen in Combustion (transl. by M. Shelef). Academy of Sciences of USSR, Institute of Chemical Physics, Moscow-Leningrad.
- [52] Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrels, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., Compilation of rate data for combustion modelling, Supplement I. J. Phys. Chem. Ref Data 1994.
- [53] Fenimore, C., Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases, Proc. Comb. Inst., 1979.
- [54] Glarborg, P., Miller, J. and Kee, R., Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors, Comb. and Flame 65: 177-202 (1986).
- [55] King, M, Davenport, W. and Moats, M., Sulfuric acid manufacture, Analysis, Control and optimization, Chapter 3 - Sulfur Burning, Elsevier, 2013.
- [56] Liu, Z., Wang, G., Li, P. and Li, C., Investigation on combustion of high-sulfur coal catalyzed with industrial waste slags, Journal of the Energy Institute 92 (2019).

- [57] Chen, S., Li, Y. and Yao, Q., The health costs of the industrial leap forward in China: Evidence from the sulfur dioxide emissions of coal-fired power stations, *China economic review*, Volume 49, 2018.
- [58] Spörl, R., Maier, J., Scheffknecht, G., Sulphur Oxide Emissions from Dust-Fired Oxy-Fuel Combustion of Coal, *Energy Procedia* 37 (2013).
- [59] ISO TR26368, Guidelines for environmental damage limitation over fire-fighting water run-off.
- [60] Rapport EPA/625/R-96/010b, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second edition, Compendium method TO-13A, 1999.
- [61] CNPP - FFA - MI/DGSCGC - MTE/DGPR., Règle D9A – Guide pratique de dimensionnement des rétentions des eaux d'extinction, 2020.
- [62] Fowles, J., Person, M. and Noiton, D., The Ecotoxicity of Fire-Water Runoff - Part I: Review of the Literature, 2000.
- [63] Fowles, J., Person, M. and Noiton, D., The Ecotoxicity of Fire-Water Runoff – Part II: Analytical Results.
- [64] Ashworth, M., Environmental assessment of existing fire - fighting foams in use by New-Zealand fire service, institute of environmental science and research, 2017.
- [65] Calogine, D. and Duplantier, S., Estimation of pollution by fire extinguishing water, *Loss prevention*, 2010.
- [66] Lönnermark, A. and Blomqvist, P. Emissions from Tyres, SP report n°2005:43.
- [67] McCaffrey, B. I; Heskestad, G., A robust bidirectional low velocity probe for flame and fire application. *Combust. Flame* 26, 125-127, 1976.
- [68] Rapport Ineris DRC-13-119925-04065A, Amélioration de la connaissance des émissions atmosphériques liées au brûlage de véhicules (2013).
- [69] Rapport Ineris-DRC-19-170785-00117A, Emissions atmosphériques de dioxines et de furannes bromés lors de feux accidentels de déchets contenant des substances bromées (2019).
- [70] Andersson, P., Somonson, M., Rosel, L. and Blomqvist, P., Fire-LCA Model: Cable case study II – NHXMH and NHMH cable, SP report 2005:45.
- [71] A. Lönnermark and P. Blomqvist, 'Emissions from Tyres', rapport SP 2005:43 (2005)
- [72] Guide Ineris : Document complémentaire au guide de surveillance dans l'air auour des installations classées, Novembre 2016.
- [73] Borghi, R., Destriau, M., la combustion et les flames, éditions Technip, 1995.
- [74] Larsson, F., Andersson, P., Blomqvist, P. and Mellander, B., Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires, *Nature scientific report*, 2017.
- [75] Truchot, B., Fouillen, F. and Collet, S., An experimental evaluation of toxic gas emissions from vehicle fires, *Fire Safety Journal*, 2018.
- [76] Weber, R., Schrenk, D., Schmitz, H., Hagenmaier, A. and Hagenmaier, H., Polyfluorinated dibenzodioxins and dibenzofurans_synthesis, analysis, formation and toxicology, *Chemosphere*, 1995.
- [77] Sakai, S., Hiraoka, M. and Shiozaki, K., Thermal behavior of chlorofluorocarbons (CFCs) a formation of PCDDs/PCDFs & PFDDs/PDFs, *Organohalogen Compd.*, 1995.
- [78] Brohez, S., Etude des feux de substances chimiques en milieu confiné, thèse de doctorat, Faculté de Mons, 2002.
- [79] IAFSS News, presentation of Ineris installation.
- [80] Koseki, H. Large scale pool fire: Results of recent experiments, *fire safety science-proceedings of the sixth international symposium*, 2001.
- [81] Blinov et Kyudyakov, Certain laws governing diffusive burning of liquids, *Academia Nank*, 1957.
- [82] MacCaffrey, B., Purely buoyant diffusion flames : Some experimental results, *NBSIR 79-1910 report*, 1979.
- [83] Blomqvist P. Emissions from Fires — Consequences for Human Safety and the Environment, PhD thesis, Report 1030, Lund University, 2005.
- [84] Norme NF ISO 29904 – Chimie de la combustion – Production et mesurage des aérosols, 2013.
- [85] Norme ISO 13517-1, Life-threatening components of fire — Guidelines for the estimation of time available for escape using fire data, 2012.
- [86] Rapport Ineris DRC-16-158882-10272A, Document complémentaire au guide de surveillance dans l'air autour des installations classées, Principales caractéristiques physico-chimique, valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant, méthodes de mesures de certaines substances, 2016.
- [87] <https://substances.ineris.fr/fr/>
- [88] Blomqvist 2007, Persson 1998, SP report 1995_73.
- [89] MacCaffrey, B., Purely Buoyant diffusion flames: some experimental results, *Center for fire research report n°NBSIR 79-1910*, 1979.

- [90] UNECE, Safety guidelines and good practices for the management and retention of firefighting water, 2019, United-Nations, ISBN: 978-92-1-117209-6.
- [91] Heskestad, G, Engineering relations for fire plumes, Fire safety journal, 1984.
- [92] Heskestad, G., On Q^* and the dynamics of turbulent diffusion flames, Fire Safety Journal ,1998.
- [93] www.flumilog.fr
- [94] Karlsson, B. and Quintière, J. - Enclosure Fire dynamics, CRC Press, 1999.
- [95] Document Ineris 203529-2726120, Guide sur la stratégie de prélèvement et d'analyse à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2022.
- [96] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1021&from=EN>
- [97] Convention de Stockholm et règlement (CE) no 850/2004.
- [98] Rapport Ineris. DRC-16-156196-11306A - Choix de valeurs de référence (VTR). Méthode appliquée par l'Ineris, 2016.
- [99] Rapport Ineris, DRC-08-94398-02798B, Guide pratique de choix des valeurs seuils de toxicité aiguë en cas d'absence de valeurs françaises, 2009.

12. Liste des annexes

Le rapport comporte les annexes suivantes :

N°	Titre
I	Emissions des incendies de pneumatiques
II	Emissions des incendies de pyralène et les polychlorobiphényles
III	Emissions des incendies de phytosanitaires et assimilés
IV	Emissions des incendies d'hydrocarbures
V	Emissions des incendies de plastiques

Annexe I :

Emissions des feux de pneumatiques

I.1 Composition chimique des pneumatiques

Les pneumatiques sont des mélanges d'un nombre important de composés, plus de 200, incluant en particulier :

- divers caoutchoucs, qui peuvent être naturels ou synthétiques ;
- des éléments métalliques, fils ou câbles d'acier, en tant que renfort ;
- de nombreux additifs, noir de carbone, oxyde de zinc, soufre, ...

Le composant principal du caoutchouc est un polymère composé de carbone et d'hydrogène, le cis-1,4,iso-propène (C_5H_8)_n. Lors du procédé de fabrication, de nombreux additifs sont utilisés pour garantir et améliorer les propriétés mécaniques avec, pour conséquence, l'introduction de nombreux hétéroatomes pouvant être, en conséquence, à l'origine de substances toxiques spécifiques.

I.2 Nature des composés émis en cas d'incendie

I.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle

Concernant la toxicité accidentelle, au vu de la composition chimique des pneumatiques, les principaux composés attendus sont des oxydes de carbone. Les différents essais réalisés, ceux présentés dans ce rapport et ceux disponibles dans [66] confirment ce point avec des facteurs d'émissions pouvant atteindre 3000 mg/g pour le CO₂ et près de 250 mg/g pour le CO.

Durant ces essais, aucune trace de gaz acide, HCl, HF ou encore HBr n'a été détectée. Cette absence est en phase avec la composition du produit.

Concernant les composés azotés, le composé principal est le NO avec un facteur d'émission environ 3,5 mg/g, tandis que le HCN est présent à hauteur de 0,5 mg/g. Afin de mieux percevoir cette quantité de NO_x produit, il est utile de le ramener à une quantité équivalente de CO au regard du ratio du seuil des effets toxiques. Le rapport des seuils d'effet irréversibles entre monoxyde d'azote et monoxyde de carbone est de 15 (i.e. 1 mg de NO correspond à 15 mg de CO). Cela permet de déduire un seuil d'effet en toxicité équivalente pour le NO de plus de 50 mg/g, soit 20% du CO produit. A noter que si NO s'oxyde ensuite en NO₂, produit dont les seuils d'effet sont plus faibles, cela porterait l'émission équivalente à 65 mg/g environ. Pour le HCN, les 0,5 mg/g correspondent, toujours avec une même approche, à environ 10 mg/g de CO. Cette approche suppose, bien sûr, que les effets toxiques sont simplement sommés, ce qui peut être bien plus complexe.

I.2.2 Emissions de COV

Dans les émissions de COV, il convient de distinguer les COV totaux, dont nombre d'hydrocarbures à chaîne courte ne présentant pas de risque de toxicité connue et certains composés spécifiques pour lesquels des valeurs d'exposition sont définies au regard de leur effet potentiel, comme exposé au paragraphe 8.3. Pour les pneumatiques, le facteur d'émissions de COV total varie entre moins de 50 mg/g pour la phase de feu développé, cette valeur peut atteindre environ 200 mg/g pour la phase d'extinction avec feu couvant.

Il convient de souligner que la proportion de certains composés remarquables (Benzène, Toluène, ...) est faible dans ce total, Figure 26. Ce travail s'appuie sur les travaux de Lönnermark [66] et sont confirmés par les essais réalisés à l'Ineris et présentés dans ce rapport.

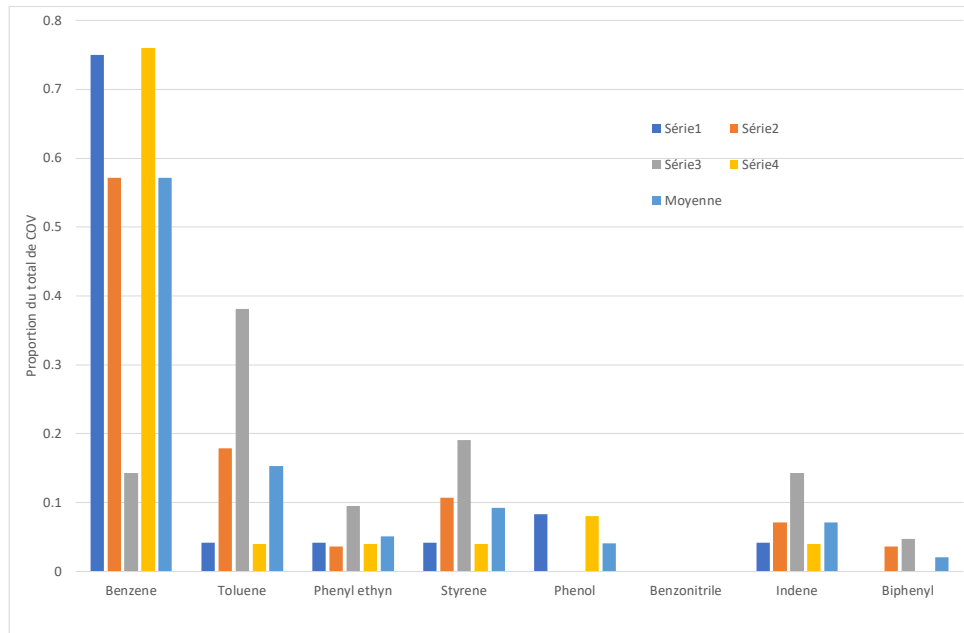


Figure 61 : Proportion de COV lors du brulage de pneumatiques

I.2.3 Emissions de HAP

Comme pour les COV, la notion de HAP regroupe de très nombreuses substances. Les estimations du facteur d'émission des HAP dans les incendies de pneumatiques sont d'environ 1 mg/g en moyenne, valeur relativement élevée pour les émissions de ce type de composé. Il faut souligner que ces valeurs couvrent les différentes phases de feu.

Au-delà de la quantité totale, il est toutefois nécessaire de considérer la distribution de ces HAP. En considérant les résultats présentés dans ce rapport et par Lönnermark [66], la proportion des différents HAP émis lors d'un incendie est représentée sur la Figure 24.

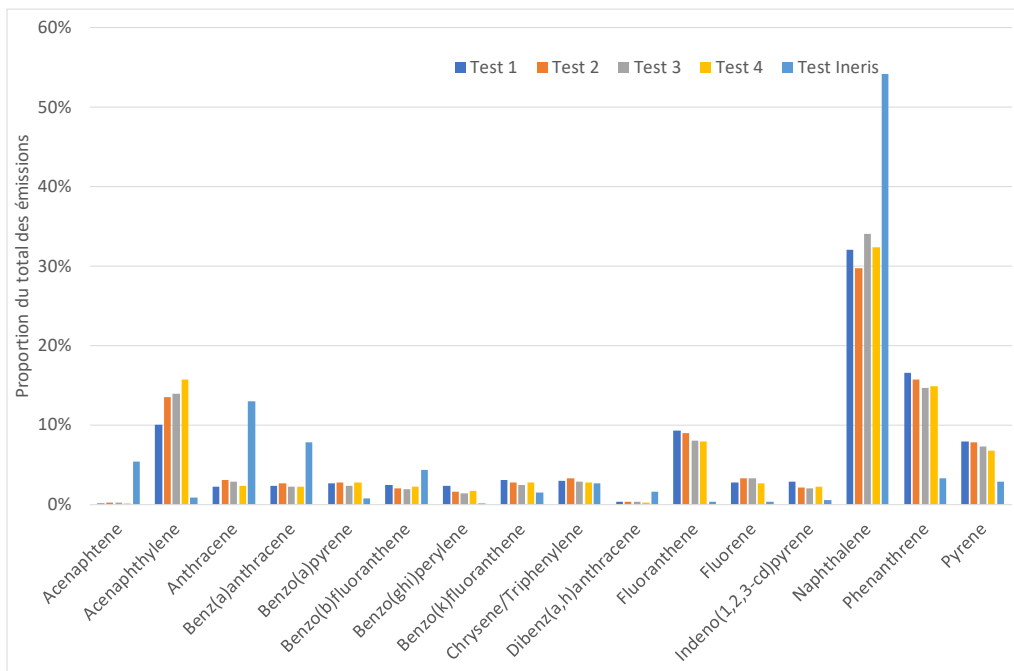


Figure 62 : Répartition des HAP produits lors d'un incendie de pneumatiques

En ne considérant que les composés susceptibles de condenser, ou du moins les plus susceptibles de condenser, et donc pouvant se déposer lors du transport atmosphérique du panache, la répartition devient, Figure 63. La qualité de condensable ou non s'appuie sur la relation entre pression partielle du produit à l'émission et pression de vapeur saturante.

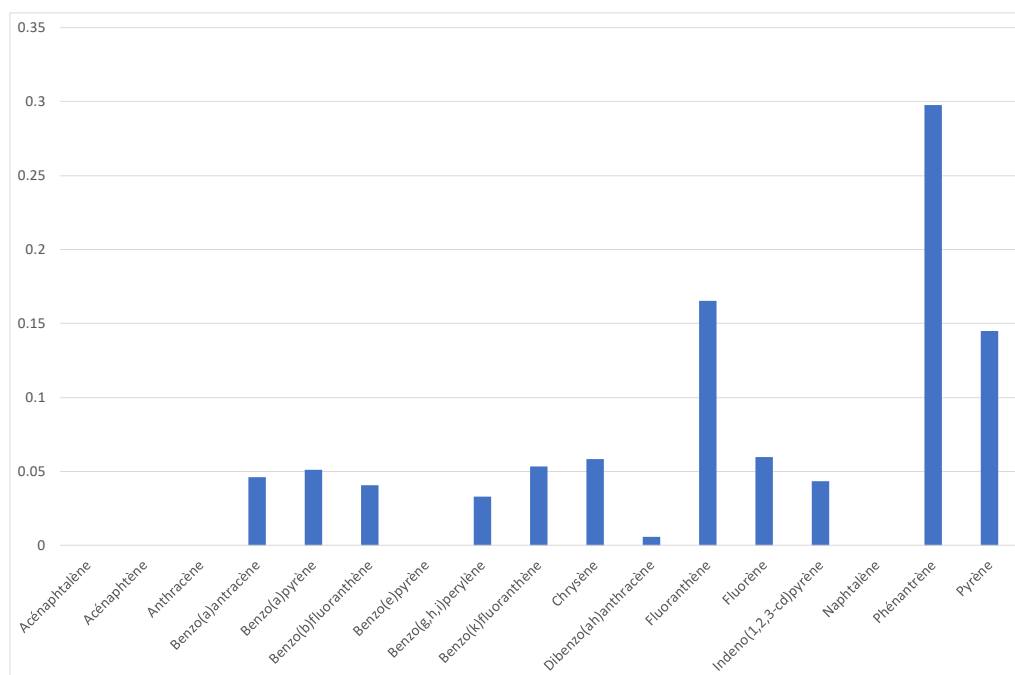


Figure 63 : Proportion relative des HAP émis lors de brulage de pneumatiques, et susceptibles de condenser lors du transport

Ainsi, outre le volet quantitatif, ces éléments permettent d'appréhender la nature des HAP potentiellement présents dans les dépôts.

1.2.4 Emissions de métaux

Comme précisé dans la partie description de la composition chimique des pneumatiques, les métaux représentent une part importante, il convient donc de quantifier les émissions de ceux-ci dans les fumées. Le facteur d'émissions pour les métaux, sous différentes formes chimiques selon les métaux eux-mêmes atteints environ 8000 mg/g. Parmi les différents métaux demeurants, sont notamment présents le zinc, le fer, l'aluminium ou encore le nickel. Les proportions des différents métaux mesurés lors d'essais réalisés à l'Ineris sont représentées sur la Figure 64. Ces valeurs ne sont qu'indicatives pour les produits brulés lors des campagnes expérimentales, d'autres métaux, le vanadium par exemple, sont parfois cités dans les émissions des feux de pneumatiques.

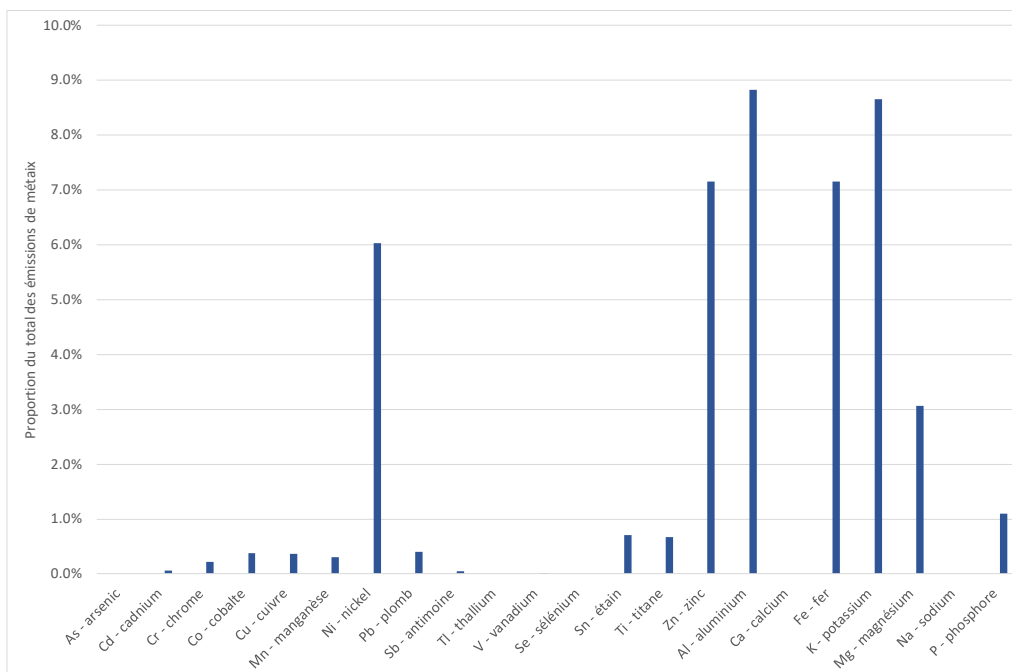


Figure 64 : Proportion relative des métaux émis lors de brulage de pneumatiques

I.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales

Au vu des composés émis lors d'un incendie de pneumatiques, les principaux composés à rechercher en priorité en situation d'incendie sont :

- les métaux ;
- les COV ;
- les HAP.

Selon la matrice dans laquelle sont faits les prélèvements, et en particulier pour les HAP, la substance utilisée comme marqueur de l'incendie pourra être adaptée sur la base de la distribution présentée.

Pour chaque matrice, les prélèvements sont à réaliser en respectant les préconisations pour chaque type de substance et en fonction de la matrice analysée⁴ et en fonction des objectifs fixés.

Pour le volet l'exposition accidentelle, des prélèvements d'oxyde de carbone permettent de disposer de premiers éléments.

⁴ Rapport Ineris INERIS-DRC-15-152421-05361C, Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2015 et Série des normes ISO 26367, -1 à -4, Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents

Annexe II

Le pyralène et les polychlorobiphényles

Les polychlorobiphényles (PCB) désignent une famille de composés organochlorés de haut poids moléculaire, formés de deux atomes de benzène substitués par des atomes de chlore. En France, ils sont aussi connus sous le nom de pyralène, ancien nom commercial d'un produit à base de PCB très utilisé autrefois dans les transformateurs électriques.

Sur le territoire français, les utilisations des PCB ont été limitées par l'arrêté du 8 juillet 1975 (utilisation uniquement dans les systèmes dits fermés type transformateur électrique). Ils sont essentiellement employés comme isolants diélectriques de la classe des askarels dans les appareils électriques tels que transformateurs (PCB à 60 % de chlore en mélange avec des trichlorobenzènes) et condensateurs (PCB à 42 % de chlore). Selon leur teneur en chlore, les PCB commerciaux se présentent sous la forme de liquides plus ou moins visqueux ou de produits résineux. Ils sont incolores ou jaunâtres, d'odeur aromatique caractéristique.

En France, les PCB ont été totalement interdits mais assez tardivement en 1987. Quelques usages ont perduré dans le cadre de recyclage d'huiles à faible concentration. En Europe, l'utilisation des PCB est interdite en 1979 dans les applications dites ouvertes telles que les encres et adhésifs. Depuis 2003, un plan national prévoit la décontamination et l'élimination des appareils en contenant.

Les champs d'application des PCB ont été vastes ainsi que les types d'arochlor⁵ associés :

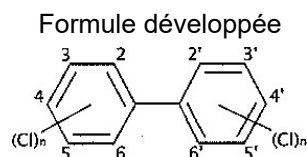
- Systèmes fermés : transformateurs et condensateurs électriques ;
- Systèmes semi-clos : fluides caloporteurs et hydrauliques
- Systèmes ouverts :
 - les matières plastiques (PCB utilisés comme additif ignifugeant) ;
 - les peintures, laques, vernis, colles, encres (reprographie par effet thermique), fils, câbles, textiles synthétiques, joints d'isolation et mastics, revêtements de sols (linoléum), produits en PVC, caoutchouc, papier (PCB employés comme agents plastifiants et adhésifs) ;
 - les revêtements avec des PCB utilisés comme anti-corrosifs dans la formulation des peintures et vernis du fait de leur résistance aux agents oxydants ;
 - l'industrie mécanique : dans les huiles de coupe, de lubrification et de moulage en tant qu'additif lubrifiant haute pression et fluides industriels ;
 - les traitements phytosanitaires (PCB utilisés comme adjuvants dans certaines préparations phytosanitaires pour limiter la volatilisation des principes actifs).

Il n'est pas rare d'observer des teneurs en PCB supérieures à 50 ppm dans les refus de broyages automobiles (RBA). Ces concentrations illustrent l'utilisation massive et généralisée des PCB dans les circuits électriques des anciennes voitures ou en tant que mastics ou vernis, en plus de leur emploi dans les joints ou additifs aux liquides de frein. Les PCB sont également entrés dans la fabrication de plaquettes de frein et dans la composition des pneumatiques.

II.1 Composition chimique des PCB

Les formules chimiques des polychlorobiphényles ou PCB peuvent être exprimées sous la forme suivante :

Formule brute
 $C_{12} H_{10-n} Cl_n$, n variant de 1 à 10 (principalement de 2 à 7)



Il existe dans cette famille 209 congénères renfermant 1 à 10 atomes de chlore en différentes positions, mais seulement une centaine peut se former lors de la fabrication par chloration du biphényle.

⁵ Arochlor « xxyy » : appellation générique complétée par l'indice xx correspondant au nombre d'atomes de carbone et le chiffre yy le pourcentage pondéral de chlore dans le mélange. Ex : arochlor 1248, composant principale des condensateurs, contient 12 atomes de carbone et le chlore représente 48% du mélange

Les produits commerciaux correspondent à des mélanges complexes de certaines catégories de congénères, la variation du taux de chlore permettant d'obtenir des propriétés physiques particulières. Le pourcentage pondéral de chlore peut varier de 21 à 68 %, les qualités les plus répandues contenant approximativement :

- 42% de chlore, soit en moyenne 3 atomes de chlore par molécule ;
- 54% de chlore, soit en moyenne 5 atomes de chlore par molécule ;
- 60% de chlore, soit en moyenne 6 atomes de chlore par molécule.

Les principales impuretés présentes dans certains produits commerciaux à base de PCB sont des polychloronaphtalènes (PCN ; $C_{10}H_{10-n}Cl_n$; ex tétrachloronaphtalène) et, à l'état de traces, des polychlorodibenzofuranes.

Vu les effets nocifs des PCB, amplifiés par leur bioaccumulation, des recommandations sévères ont été émises quant à leur utilisation. Leur usage n'est toléré que dans certains systèmes clos permettant leur récupération.

II.2 Nature des composés émis en cas d'incendie

Les PCB présentent une grande stabilité thermique d'autant plus importante que la teneur en chlore augmente.

Ils se décomposent à des températures supérieures à 300°C, par exemple en présence de flammes, de surfaces chaudes ou d'un arc électrique.

II.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle

Comme détaillé dans la description des produits, les PCB contiennent une part de carbone et hydrogène ainsi qu'une proportion importante d'atome de chlore. Les composés principaux émis en cas d'incendie ou de décomposition sont, outre de l'eau, du dioxyde et du monoxyde de carbone ainsi que du chlorure d'hydrogène. Ils peuvent également être émis sous forme non dégradé, au moins en partie, dans certaines situations comme les feux sous-ventilés.

II.2.2 Autres composés émis

En situation d'incendie, et en particulier pour les gammes de températures comprises entre 300 et 1000°C, avec des conditions optimales vers 650°C, la pyrolyse des PCB en présence d'oxygène conduit à la formation des polychlorodibenzofuranes (PCDF). La dégradation thermique des mélanges de PCB et de trichlorobenzènes conduit également à la formation de polychlorodibenzodioxines (PCDD), en quantités nettement inférieures à celles des polychlorodibenzofuranes (PCDF).

La présence de HAP et COV dans les fumées ne peut également pas être exclue.

II.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales

Au vu des composés émis lors d'un incendie de pneumatiques, les principaux composés à rechercher en situation d'incendie sont :

- le chlorure d'hydrogène ;
- les PCB ;
- les PCDD/DF.

Pour chaque matrice, les prélèvements sont à réaliser en respectant les préconisations pour chaque type de substance et en fonction de la matrice analysée⁶ en fonction des objectifs fixés.

Pour le volet l'exposition accidentelle, des prélèvements d'oxyde de carbone permettent de disposer de premiers éléments.

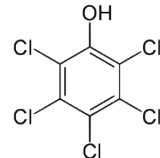
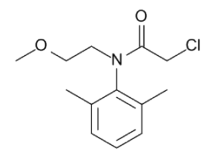
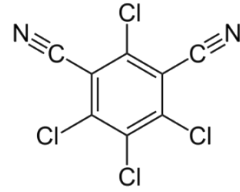
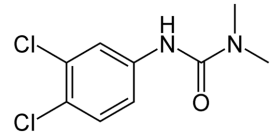
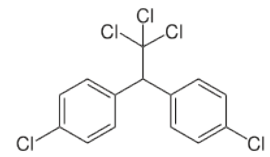
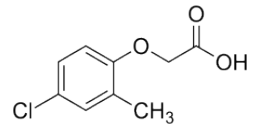
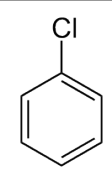
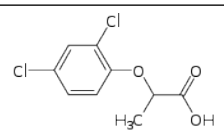
⁶ Rapport Ineris INERIS-DRC-15-152421-05361C, Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2015 et Série des normes ISO 26367, -1 à -4, Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents

Annexe III

Les produits phytosanitaires et assimilés

III.1 Composition chimique des produits phytosanitaires

Les produits phytosanitaires sont une famille d'usage qui comporte de nombreuses familles chimiques. Ces produits comportent toutefois, de manière assez systématique, de nombreux hétéroatomes qui influent sur la composition des fumées d'incendie ainsi que de nombreux noyaux aromatiques. Quelques exemples de matières actives et avec leur formule chimique sont présentés dans le Tableau 18. Il convient de souligner que certaines de ces substances actives peuvent se trouver mélangées dans certaines formulations. A noter que d'autres composés entrent dans la formulation des produits finaux avec, très souvent, la présence de soufre.

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire	Usage
Pentachlorophénol		266 g/mol	Fongicide, biocide pour le traitement du bois
Diméthachlore		256 g/mol	Herbicide
Chlorothalonil		266 g/mol	Biocide et pesticide (usage interdit)
Diuron		233 g/mol	Herbicide (usage interdit)
DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane)		355 g/mol	Pesticide (usage interdit)
MCPA (2-méthyl-4-chlorophenoxyacetic acid)		200 g/mol	Herbicide
Chlorobenzène		112 g/mol	Intermédiaire pour la fabrication de pesticide
Dichlorprop		235 g/mol	Herbicide

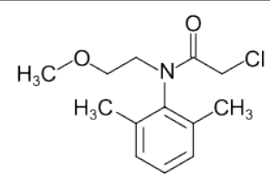
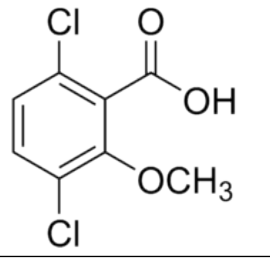
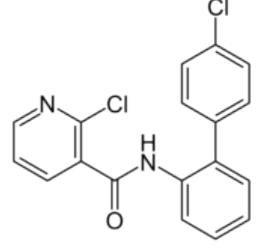
Diméthachlore		256	Herbicide
Dicamba		221	Herbicide
Boscalide		143	Fongicide

Tableau 18 : Quelques exemples de produits phytosanitaires

Comme le montre les formules développées, ces substances comportent généralement un ou plusieurs cycles aromatiques ainsi que des hétéroatomes et, plus particulièrement du chlore et de l'azote.

III.2 Nature des composés émis en cas d'incendie

III.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle

Comme tous produits contenant des atomes de carbone, les principaux produits de décomposition en cas d'incendie sont des oxydes de carbone, CO et CO₂. Les facteurs d'émissions varient bien évidemment sensiblement selon la nature du produit, une valeur de 500 mg/g pour le dioxyde de carbone et 80 mg/g pour le monoxyde de carbone, en situation d'incendie correctement ventilé permet de couvrir toutes les situations, le taux de CO peut être plus important dans les cas sous-ventilés.

Au regard des hétéroatomes présents dans la formulation des matières actives, des produits chlorés, chlorure d'hydrogène, et azotés, oxydes d'azote, sont également présents dans les fumées. Les facteurs d'émission respectifs pour ces produits sont de 50 mg/g pour le chlorure d'hydrogène et 15 mg/g pour les oxydes d'azotes.

Enfin, le facteur d'émission de dioxyde de soufre, pour les produits contenant du soufre dans leur formulation finale, peut atteindre 150 mg/g.

III.2.2 Emission de COV

Ces produits sont également à l'origine d'émission de COV, le facteur d'émission est extrêmement variable d'un composé à l'autre.

III.2.3 Emission de HAP

Les facteurs d'émissions mesurés pour la HAP peuvent atteindre environ 10 mg/kg. Il faut souligner qu'aucune analyse de type screening n'est disponible dans la littérature pour permettre de cibler principalement un ou plusieurs HAP lors des prélèvements.

III.2.4 Emission de PCDD/DF et PCB

Comme indiqué lors de la présentation de la formulation chimique des produits, les produits phytosanitaires contiennent généralement, dans la formule active, un ou plusieurs cycles aromatiques, dont certains comportent un ou plusieurs atomes de chlore et d'oxygène. Les facteurs d'émission de PCDD/DF pour ces produits varient très fortement d'une formulation à l'autre. Ce facteur d'émission peut atteindre 200 ng ITEQ/g, certaines formulations conduisant cependant à des valeurs de moins de 0,2 ng ITEQ/g.

Comme le laisse présager la formulation des produits, la présence de PCB est également possible dans les fumées d'incendie de ces produits avec un facteur d'émission pouvant atteindre 250 ng/g.

III.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales

Au vu des composés émis lors d'un incendie de pneumatiques, les principaux composés à rechercher en situation d'incendie sont :

- le chlorure d'hydrogène ;
- les oxydes d'azote ;
- les HAP ;
- les PCDD/DF.

Pour chaque matrice, les prélèvements sont à réaliser en respectant les préconisations pour chaque type de substance et en fonction de la matrice analysée⁷ pour des objectifs fixés. En complément de ces composés, pour les phytosanitaires en présence d'emballage, les phtalates sont à rechercher.

Pour le volet l'exposition accidentelle, des prélèvements d'oxyde de carbone permettent de disposer de premiers éléments.

⁷ Rapport Ineris INERIS-DRC-15-152421-05361C, Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2015 Série des normes ISO 26367, -1 à -4, Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents

Annexe IV

Hydrocarbures

IV.1 Composition chimique des hydrocarbures liquides

Si, en chimie, les hydrocarbures sont, par définition, des chaînes organiques et donc composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, dans la vie courante, ce terme est associé aux dérivés pétroliers, des bruts lourds aux produits d'usage courant comme les huiles ou les carburants. Dans tous les cas, ces produits restent principalement composés de carbone et d'hydrogène mais de nombreux hétéroatomes peuvent être présents, soit en raison de leur présence naturelle dans le mélange, soit par ajout anthropique sous la forme d'additif. Il convient à ce titre de citer le soufre, produit pouvant atteindre un taux de plus de 2% dans les pétroles bruts.

IV.2 Nature des composés émis en cas d'incendie

IV.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle

Au vu de la formulation des hydrocarbures, les principaux produits de décomposition sont le dioxyde et le monoxyde de carbone. Les facteurs d'émission mesurés pour ces produits varient bien évidemment en fonction de leur composition exacte mais une valeur de l'ordre de 3000 g/kg pour le dioxyde de carbone et 35 g/kg pour le monoxyde de carbone offrent une approche raisonnablement majorante pour quantifier les émissions.

Le facteur d'émission de soufre peut atteindre 20 g/kg, à pondérer bien sûr selon la teneur en soufre du produit.

La combustion dans l'air de ces produits peut également conduire à la formation de composés azotés et, en particulier, de NOx. L'ordre de grandeur des facteurs d'émission mesurés pour les NOx lors des différents essais disponibles, est de l'ordre de 1,5 g/kg.

D'autres composés peuvent être générés par les additifs, ils sont à considérer au cas par cas en fonction de la teneur des additifs, mais restent généralement négligeables dans les émissions globales.

Il faut souligner par ailleurs que les émissions de particules sont importantes lors de la combustion de ces produits, atteignant près de 100 g/kg.

IV.2.2 Emissions de COV

Au vu de les caractéristiques chimiques, comportant de longues chaînes carbonées, les hydrocarbures émettent des quantités importantes de COV, d'autant plus lorsque la combustion est incomplète, type feux sous-ventilés ou feux de grande dimension. Le facteur d'émission pour les COV peut atteindre 10 g/kg, soit un tiers environ de la quantité de CO produite. Il faut souligner la présence dans ces COV d'une part importante de méthane ainsi que d'éthylène (C₂H₄) et d'acétylène (C₂H₂), ces deux derniers composés étant des précurseurs de suies. A titre d'illustration, pour un feu d'huile, avec un facteur d'émission de COV de près de 10 g/kg, ils représentent respectivement :

- 12% des émissions de COV pour le méthane ;
- 18% des émissions de COV pour l'éthylène ;
- 20% des émissions de COV pour l'acétylène.

Le formaldéhyde représente lui 0,4%. Si la présence de COV aromatique, type benzène et toluène, ne peut pas être exclu, il reste difficilement quantifiable.

IV.2.3 Emissions de HAP

La quantité de HAP mesurée dans les feux d'hydrocarbure est, à l'inverse des COV, assez faible, de l'ordre de 1 mg/kg en valeur enveloppe. La répartition entre les différents HAP et entre les différents HAP condensables est représentée sur le graphique de la Figure 65 pour un feu d'huile. Il est intéressant de souligner que, comme pour les pneumatiques, le composé principal, tous HAP confondus, reste le naphthalène, bien que sa proportion soit un peu plus faible que pour les pneumatiques. Parmi les condensables, fluoranthène, phénanthrène et pyrène sont de nouveaux très présents, témoignant de leur représentativité pour de tels incendies.

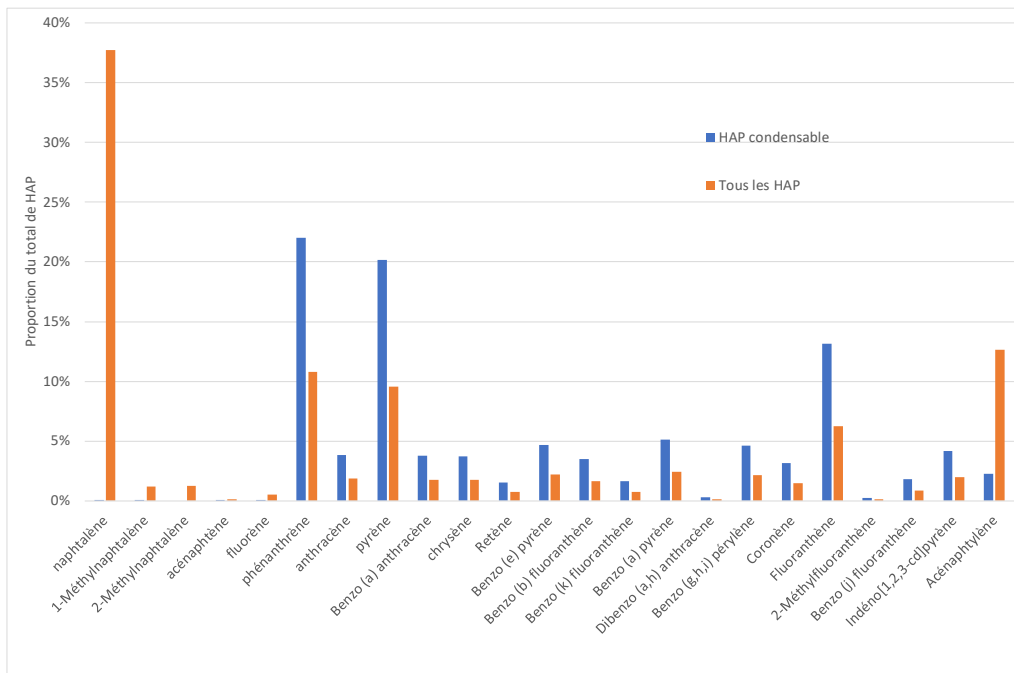


Figure 65 : Proportion de chaque composé dans les émissions de HAP

IV.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales

Au vu des composés émis lors d'un incendie de pneumatiques, les principaux composés à rechercher en situation d'incendie sont :

- les COV ;
- les HAP.

Pour chaque matrice, les prélèvements sont à réaliser en respectant les préconisations pour chaque type de substance et en fonction de la matrice analysée⁸ et en fonction des objectifs fixés. En fonction des additifs présents, des métaux peuvent être retrouvés dans les émissions.

Pour le volet l'exposition accidentelle, des prélèvements d'oxyde de carbone permettent de disposer de premiers éléments.

⁸ Rapport Ineris INERIS-DRC-15-152421-05361C, Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2015 et Série des normes ISO 26367, -1 à -4, Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents

Annexe V

Les plastiques

V.1 Composition chimique des plastiques

Il existe de nombreux composés plastiques qu'il est possible de distinguer en deux catégories⁹ :

- les composés thermoplastiques (TP), pour la plupart constitués par des enchaînements unidimensionnels, résultant de l'association de molécules simples ;
- les composés thermodurcissables (TD), constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace.

Cette distinction n'est toutefois pas suffisante pour prendre en compte les différents composés pouvant être émis du fait, notamment, des hétéroatomes ou des cycles aromatiques présents dans la molécule initiale. Il est pour cela nécessaire de prendre en compte les sous-catégories au sein de ces deux familles, le Tableau 19 présente certaines de ces sous-catégories avec les formules chimiques permettant de les identifier. Ce tableau est un extrait de celui présenté dans le document de l'INRS référencé en bas de page et n'a pour but que de montrer la diversité des formulations existantes. A noter que, pour certains composés, des additifs peuvent être présents, en faible quantité et induire des composés additionnels.

Nom de la famille	Exemple de composé	Formule chimique
TP - Polyoléfines	Polyéthylène (PE)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
TP - Polyoléfines	Polypropylène (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
TP - Polyvinyliques	Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
TP - Polyvinyliques	Polyalcool vinylique	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
TP - Polyvinyliques	Polyacétate de vinyle	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
TP - Polyvinyliques	Polychlorure de vinylidène	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
TP - Polystyrénique	Polystyrène (PS)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
TP - Polystyrénique	Copolymères styréniques (type poly(acrylonitrile/butadiène/styrène - ABS)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

⁹ INRS, produits de dégradation thermique des matières plastiques, document n°2097-174-99.

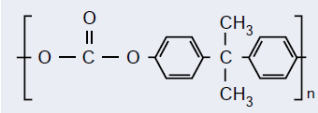
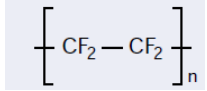
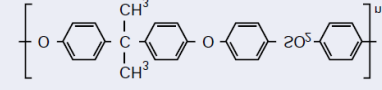
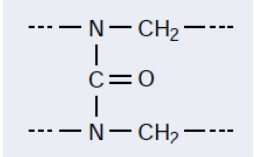
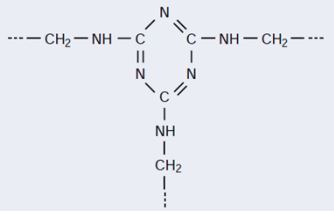
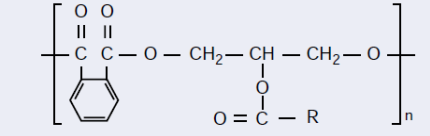
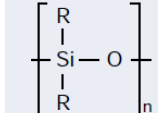
TP - Polycarbonates	Polycarbonates	
TP - Polyfluoroéthènes	Polytétrafluoroéthylène	
TP - Polysulfones	Polysulfones	
TD - Aminoplastes	Résine d'urée-formaldéhydes	
TD - Aminoplastes	Résine de mine-formaldéhyde	
TD - Résines alkydes modifiées aux huiles	Résine oléoglycérophatliques	
TD - Silicones	Silicones ou polyorganosiloxanes	

Tableau 19 : Familles de composés plastiques

Ce tableau met ainsi en évidence la présence possible dans les molécules, outre les organiques et l'oxygène, de soufre, azote, chlore, fluor ou encore silicium. Bien évidemment, les facteurs d'émissions pour les différents composés varient en fonction de la nature de la molécule, les valeurs données dans les paragraphes suivants le sont pour quelques composés, leur utilisation en approche générique pour des feux de matière plastique devra être limitée et associée à une analyse des formulations chimiques des matériaux présents. De plus, la différence de combustibilité des produits plastiques fait que, en mélange, les émissions peuvent être quelque peu modifiées.

V.2 Nature des composés émis en cas d'incendie

Bien évidemment, selon la nature chimique des plastiques, les émissions varient très fortement. Ce chapitre présente des valeurs et tendances pour différents produits.

V.2.1 Composés induisant une toxicité accidentelle

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les matériaux plastiques regroupent une très grande variété de produit. Si dans tous les cas les produits de décomposition principaux sont le dioxyde et le monoxyde de carbone, les autres composés dépendent des formulations. Quelques facteurs d'émissions pour les produits responsables de la toxicité accidentelle sont indiqués dans le Tableau 20.

Composé plastique	CO ₂	CO	NO _x	HCN	HCl	HF
PVC	460	65	0,6	0	320	0
PMMA	2100	10	1,2	0	0	0
PS	2300	60	0,8	0	0	0
PE	2800	24	2	0	0	0
PU	1500	30	90	1,8	0	0
PVDF ¹⁰	350	50	0,3	0	0	420

Tableau 20 : Facteurs d'émission, en mg/g, mesurés pour quelques composés plastiques

Il faut souligner également que, comme pour les composés gazeux, les émissions de particules varient fortement d'un composé à l'autre, évoluant ainsi, pour les composés cités de 170 g/kg à 20 g/kg pour le PMMA.

V.2.2 Emission de COV

Le facteur d'émission pour les COV, incluant les aldéhydes et les BTX, sont, comme pour les toxiques accidentels, dépendants de la formulation chimique. Le Tableau 21 présente des valeurs de facteurs d'émissions pour quelques composés plastiques et illustre cette diversité.

Composé plastique	COV
PVC	40
PMMA	2
PS	30
PE	30
PU	50
PVDF	2

Tableau 21 : Facteurs d'émission de COV, en g/kg, mesurés pour quelques composés plastiques

V.2.3 Emission de HAP

Les facteurs d'émission de HAP pour les composés plastiques varient, de nouveau, assez fortement avec la composition des produits, Tableau 22.

Composé plastique	HAP
PVC	500
PS	100
PE	300
PU	100
PE+PMMA+PVC en égales proportions	1 300

Tableau 22 : Facteurs d'émission de HAP, en mg/kg, mesurés pour quelques composés plastiques

Comme pour les autres produits, pour le PE, sous forme de PEHD, et le PVC, un screening des HAP présents et des seuls HAP condensables, a été réalisé, Figure 66. Comme pour les autres produits, le naphtalène prédomine lorsque l'on considère l'ensemble des HAP. Pour les condensables, si phénanthrène et pyrène sont bien présents pour le PEHD, le cas du PVC est relativement atypique par rapport aux autres produits présentés dans ce rapport.

¹⁰ Polyfluorure de Vinylidène

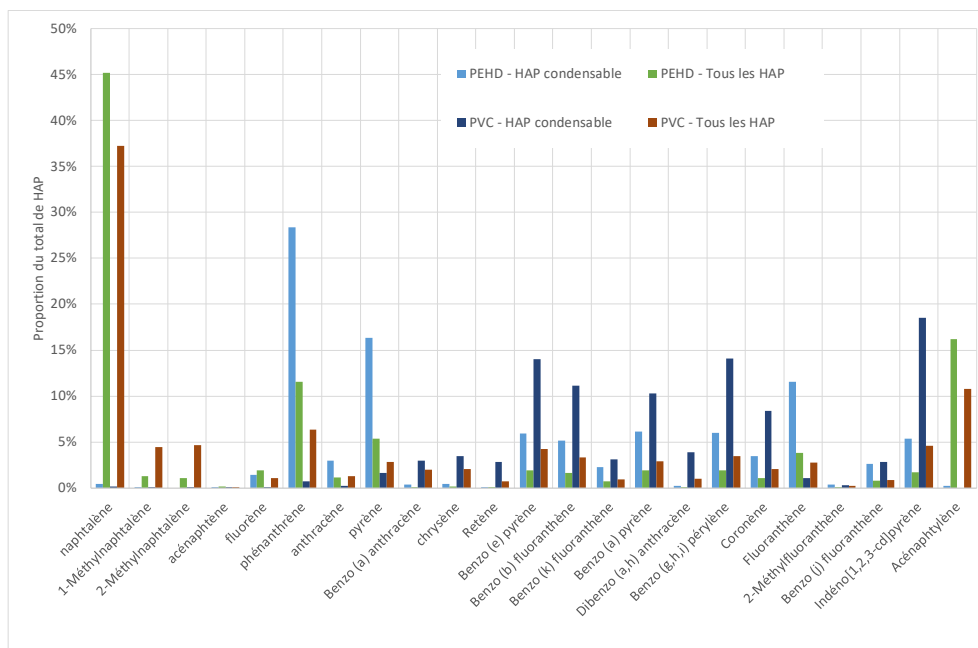


Figure 66 : Proportion des différents HAP dans les émissions pour des plastiques seuls

Il est enfin intéressant, pour les produits plastiques d'évaluer l'influence de l'arrosage sur le facteur d'émission de HAP et leur proportion relative. La comparaison des émissions de HAP entre un incendie de mélange de plastique, PMMA, PE et PVC mélangés en proportion égale avec et sans arrosage, arrosage avec un débit faible montre que le facteur d'émission de HAP est modifié de 1 300 mg/kg à 350 mg/kg. Les proportions relatives de chaque composé présent avec et sans extinction sont représentées sur la Figure 67, les proportions sont légèrement modifiées par l'arrosage, à l'exception du naphtalène qui l'est sensiblement.

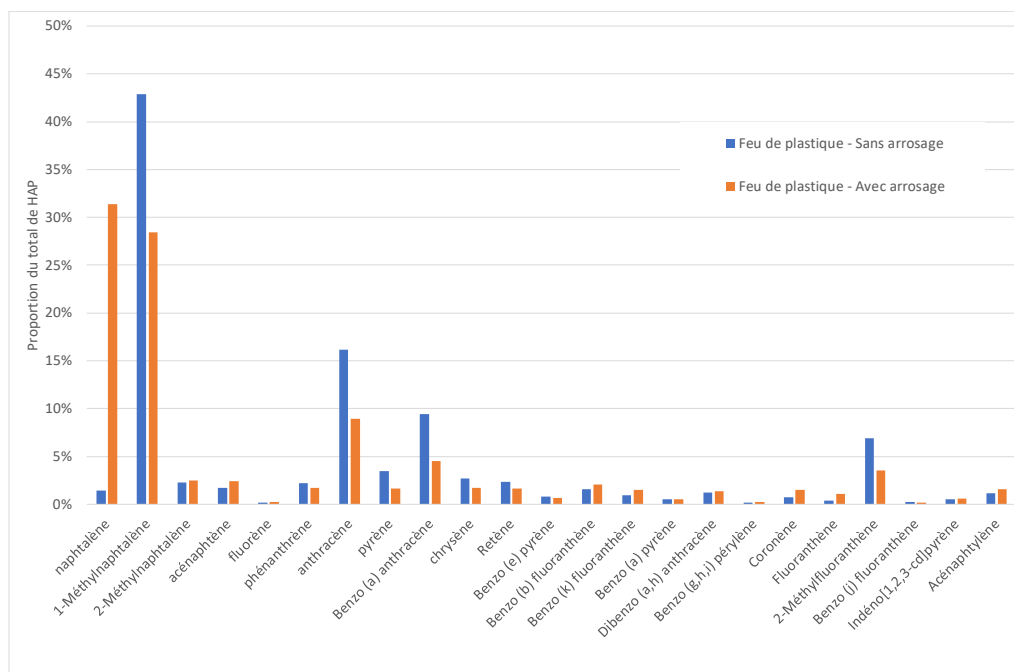


Figure 67 : Proportion pour des plastiques en mélange avec et sans extinction

V.2.4 Emission de PCDD/DF

Les émissions de PCDD/DF sont à considérer pour certains composés plastiques, typiquement ceux comportant des atomes halogénés (Chlore mais aussi Brome ou Fluor) dans leur formulation. Le cas du PVC est représentatif avec un facteur d'émission pouvant atteindre 20 000 ngITEQ/kg. Il est utile de souligner que, du PV en mélange avec des plastiques plus fortement combustible, mélange en égales proportions avec du PE et du PMMA, conduit à une réduction importante du facteur d'émission pour les dioxines, celui-ci étant réduit à 20 ngITEQ/kg. L'ajout d'un système d'aspersion sur ce mélange de plastique conduit, à l'inverse, à l'augmentation de ce facteur d'émission, il atteint alors 430 ngITEQ/kg. Il est intéressant de noter que les proportions relatives de chaque congénère ne sont pas modifiées, tant pour les dioxines que pour les furanes, Figure 68. A noter que, dans ces répartitions, la représentation en ITEQ n'est pas représentative des quantités individuelles de chaque congénère présent.

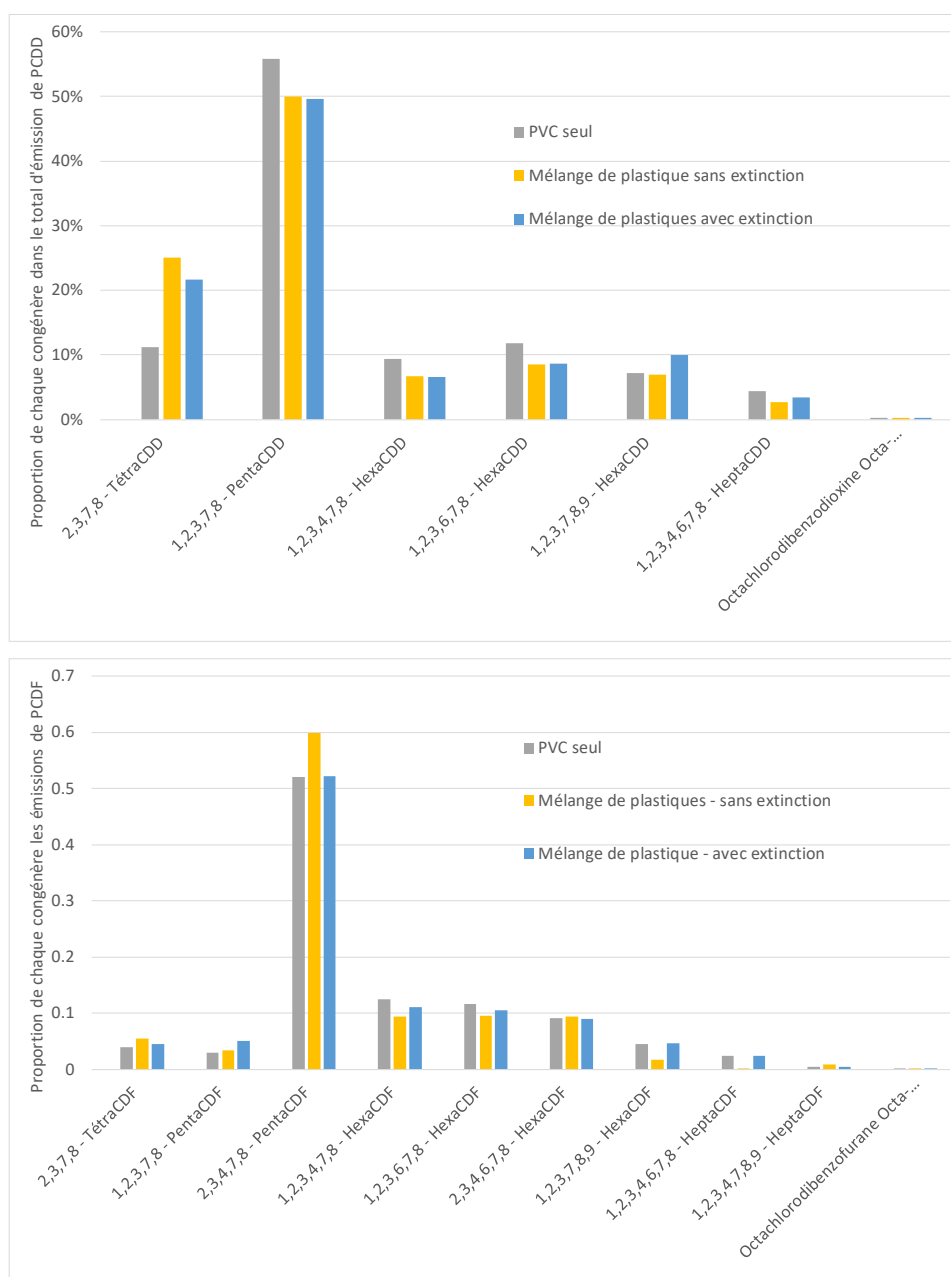


Figure 68 : Proportion de chaque congénère de PCDD (haut) et PCDF (bas) dans les émissions

V.3 Préconisations pour les diagnostics dans les matrices environnementales

Au vu des composés émis lors d'un incendie de plastiques, les principaux composés à rechercher en situation d'incendie sont :

- le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène ou les oxydes d'azote selon la composition des produits pris dans l'incendie ;
- les COV ;
- les HAP ;
- les PCDD/DF en cas de combustion d'un composé contenant un atome halogéné.

Pour chaque matrice, les prélèvements sont à réaliser en respectant les préconisations pour chaque type de substance¹¹ et en fonction de la matrice analysée et selon les objectifs fixés.

Pour le volet l'exposition accidentelle, des prélèvements d'oxyde de carbone, en compléments des gaz acides, permettent de disposer de premiers éléments.

¹¹ Rapport Ineris INERIS-DRC-15-152421-05361C, Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie, 2015 Série des normes ISO 26367, -1 à -4, Guidelines for assessing the adverse environmental impact of fire effluents.

Annexe VI Synthèse des essais

Les tableaux de synthèse des ordres de grandeurs des facteurs d'émission mesurés lors de la campagne expérimentale décrite dans ce rapport, complété pour certains de données de la littérature sont disponibles sur le site : <https://www.ineris.fr/fr/omega-16-recensement-substances-toxiques-ayant-impact-potentiel-court-moyen-long-terme-susceptibles>. Les classes d'émission sont calculées sur la base du tableau ci-dessous.

Famille de produit	CO2 [g/kg perdu]	CO [g/kg perdu]	NOx[g/kg perdu]	HCN[g/kg perdu]	HF[g/kg perdu]	HBr[g/kg perdu]	HCl[g/kg perdu]	SO2[g/kg perdu]	soot /dust [g/g perdu]	Métaux [µg/kg perdu]	COVt (HCt eq C) [g/kg perdu]	Formaldéhyde [g/kg perdu]	HAP [mg/kg perdu]	PCDD/DF [ng ITEQ/kg perdu]	PBDD/DF [ng ITEQ/kg perdu]	PCB [ng/kg perdu]
max	2800	1314	90	22	22	22	320	128	169	1700	50	22	1900	200000	474	352
min	8	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A	>5000	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>0.5	>500	>50	>50	>5000	>10000	>500	>5000
B	1000 < X < 5000	100 < X < 500	100 < X < 500	100 < X < 500	100 < X < 500	100 < X < 500	100 < X < 500	100 < X < 500	0.1 < X < 0.5	100 < X < 500	10 < X < 50	10 < X < 50	1000 < X < 5000	1000 < X < 10000	100 < X < 500	1000 < X < 5000
C	100 < X < 1000	10 < X < 100	10 < X < 100	10 < X < 100	10 < X < 100	10 < X < 100	10 < X < 100	10 < X < 100	0.01 < X < 0.1	10 < X < 100	1 < X < 10	1 < X < 10	100 < X < 1000	100 < X < 1000	10 < X < 100	100 < X < 1000
D	10 < X < 100	1 < X < 10	1 < X < 10	1 < X < 10	1 < X < 10	1 < X < 10	1 < X < 10	1 < X < 10	0.001 < X < 0.01	1 < X < 10	0.1 < X < 1	0.1 < X < 1	10 < X < 100	10 < X < 100	1 < X < 10	10 < X < 100
E	< 10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0.001	< 1	< 0.1	< 0.1	< 10	< 10	< 1	< 10

