

**CNEEIC**

*Collège National d'Experts  
en Environnement de l'Industrie Chimique*

*Secrétariat : Le Diamant A - 92909 PARIS LA DEFENSE CEDEX*

*☎ : 01.46.53.11.14 - Fax : 01.46.53.11.04*

---

# Evaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement des sites industriels

---

## Partie 1 : Principes de base

**05/06/2010**

Mise en page du 13/10/2010

Rédigé par R. PAPP – Président du Comité Scientifique et Technique du  
CNEEIC. Professeur honoraire de l'Ecole Centrale de Paris.

# ***SOMMAIRE DE LA PARTIE I - PRINCIPES DE BASE***

- 1. Introduction**
- 2. Notions de sources, vecteurs, cibles**
- 3. La démarche substance par substance, ou globale**
- 4. Le devenir des substances dans l'environnement, les phénomènes de transport**
- 5. Les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques.** Les critères de classement.  
Persistance globale. Bioaccumulation et bioamplification.
  - 5.1 Persistance
  - 5.2 Bioaccumulation et bioamplification
  - 5.3 Toxicité
  - 5.4 La recherche des PBT dans les effluents
  - 5.5 Les effets indirects. Toxicité secondaire
- 6. La sélection des substances.** La sensibilité analytique.  
La sélection des substances par l'impact sur l'homme et l'environnement. La sélection par l'impact. La sélection par le « bruit de fond ». Critères de sélection.
- 7. L'analyse de risques – méthodologie générale – caractérisation du risque pour l'homme** (volet santé de l'étude d'impact)
  - 7.1. Relations doses/effets des substances
  - 7.2. Normes de qualité environnementales
  - 7.3. Recherche des valeurs d'exposition des cibles
    - 7.3.1 Valeurs d'exposition pour les émissions atmosphériques
    - 7.3.2 Valeurs d'exposition pour les envolements de poussières.
    - 7.3.3 Valeurs d'exposition dans le milieu aquatique
    - 7.3.4 Valeurs d'exposition dans les sols
  - 7.4. Caractérisation du risque pour l'homme. Utilisation des VTR (Valeurs toxicologiques de référence)
    - 7.4.1. Les VTR
    - 7.4.2. Evaluation du risque pour les substances à seuil sans effet
    - 7.4.3. Evaluation du risque pour les substances génotoxiques (substances sans seuil)
    - 7.4.4 Problèmes pratiques : conversion des VTR oral et inhalation de la littérature Effets indirects
    - 7.4.5 Le cas particulier des retombées atmosphériques
    - 7.4.6 Le transfert aux cultures
    - 7.4.7 Le transfert aux aliments
  - 7.5 Effets indirects. Le cas des substances bioaccumulables
    - 7.5.1. Toxicité liée à la bioaccumulation pour les poissons

- 7.5.2. Caractérisation du risque pour les oiseaux et mammifères se nourrissant des poissons
  - 7.5.3. Effets indirects – caractérisation du risque indirect pour l’homme.
- 8. Analyse des risques – méthodologie générale – caractérisation des risques pour le milieu aquatique**
- 8.1. Le rapport PEC/PNEC
  - 8.2. Etude de la biodisponibilité des substances dans l’eau
  - 8.3. L’utilisation des normes de qualité environnementales
  - 8.4. Définition d’une PNEC sédiment
    - 8.4.1 A partir de tests écotoxicologiques
    - 8.4.2 Par la méthode du partage équilibré
    - 8.4.3 Caractérisation du risque
    - 8.4.4 Les sédiments côtiers
  - 8.5. Utilisation des BSAF pour les espèces benthiques
- 9. Analyse de risques pour le milieu terrestre**
- 9.1. Le risque pour la faune terrestre. Détermination des PNEC sol
  - 9.2. Analyse de risques pour les prédateurs
  - 9.3. Analyse des risques pour les micro-organismes
- 10. La biodisponibilité dans les eaux, les sols et les sédiments**
- 10.1. Généralités
  - 10.2. Les méthodes de mesure de la biodisponibilité. Les méthodes physico-chimiques
  - 10.3. Les méthodes biologiques.
- 11. Les risques indirects pour l’homme : Quelques écueils à éviter**

## Références

### ANNEXES DE LA PARTIE 1

<b>ANNEXE I</b>	DÉFINITIONS
<b>Annexe II</b>	Critères de persistance et de bioaccumulation selon REACH
<b>Annexe III</b>	Evaluation de la durée de vie atmosphérique
<b>Annexe IV</b>	Données disponibles – Sites internet utiles
<b>Annexe V</b>	Définitions d’Eurochlor (1995) concernant les polluants organiques persistants (POP) et les substances persistantes, toxiques et bioaccumulables (PBT)
<b>Annexe VI</b>	Consommation alimentaire en France selon l’AFSSA
<b>Annexe VII</b>	Valeurs par défaut pour analyse de risques suivant le TGD de l’Union Européenne
<b>Annexe VIII</b>	Attribution d’un niveau trophique aux espèces (TGD tome II)
<b>Annexe IX</b>	Facteurs de bioamplification par défaut en fonction du Kow et du nombre de niveaux trophiques de la chaîne, d’après US EPA

## **AVERTISSEMENT**

Les valeurs numériques caractéristiques des substances figurant dans ce texte, telles que les valeurs limites d'exposition professionnelles et les valeurs toxicologiques de référence, sont sujettes à des révisions périodiques par les organismes qui les publient. Le lecteur est donc prié, avant de les utiliser, de vérifier que les valeurs citées et datées sont toujours valables en se référant aux sources de l'annexe 4.

Pour la bonne compréhension de ce texte, le lecteur se reportera utilement aux publications du CNEEIC « Propriétés environnementales des substances » (Edition 2009) ainsi que « Les propriétés environnementales des éléments traces ». (2009) Les règles de détermination des PNEC et des normes de qualité environnementales se trouvent au Chapitre II : Evaluation de l'impact sur la Santé et l'Environnement des sites industriels : Détermination des normes de qualité environnementales (Edition 2010)

### **Notice Légale :**

Ce document a été établi pour information seulement à partir de la documentation scientifique disponible à la date de la rédaction. Le CNEEIC et les rédacteurs des documents publiés n'assument aucune responsabilité de quelque nature que ce soit, concernant l'usage et l'interprétation des informations contenues dans ces documents.

# **1. Introduction**

## **Pourquoi des analyses de risques ?**

Toutes les activités de l'homme entraînent des nuisances génératrices de risques et l'industrie - chimique en particulier - ne déroge pas à cette règle. Il est cependant primordial de pouvoir évaluer l'importance de ces risques pour l'homme et l'environnement, de façon à les maîtriser, et à vérifier que le bénéfice attendu de cette activité n'entraîne pas un risque inacceptable.

Dans un passé récent, des substances ont été inventées et utilisées qui apportaient un progrès considérable pour l'homme. Cependant, quelques décennies plus tard des inconvénients ont été découverts pour l'environnement. L'exemple le plus significatif est celui du DDT. Les propriétés insecticides de cette substance ont été découvertes en 1939 par Paul Müller de J.R. Geigy AG (Suisse). Après de nombreux tests, une formulation a été utilisée en 1943 par les armées américaines. Une démonstration spectaculaire de l'efficacité du DDT a été faite l'hiver 1943 contre une épidémie de typhus à Naples. Aucun soldat américain n'a contracté le typhus en Italie. Des applications efficaces eurent lieu en Asie du Sud Est pendant la guerre de 1939-1945<sup>(1)</sup>. Lorsque le produit fut accepté en 1945 pour des usages civils, il reçut un accueil enthousiaste ; le Dr. Paul Müller reçut le prix Nobel en 1948 pour la découverte de ses remarquables propriétés insecticides à large spectre d'action.

La production américaine de DDT atteignit 45.000 t/an en 1951 et 70.000 t/an en 1959. En 1946, un programme d'éradication de la malaria fut entrepris à l'aide du DDT, la malaria étant responsable à cette date de 200 millions de malades dans le monde et de 2 millions de morts par an.,

L'efficacité du programme - et du produit - est démontrée par les statistiques du Sri Lanka, sous gouvernement britannique : en 1948, on y relève 2,8 millions de malades. En 1963, il n'y en a plus que 17.

Cependant, les attaques contre le DDT, particulièrement avec la parution du livre de Rachel Carson « Silent Spring » (1962), ouvrage de fiction sur le thème d'une catastrophe résultant d'un énorme nuage de DDT s'abattant sur la terre, devinrent nombreuses aux Etats-Unis. On releva que la substance était persistante dans l'environnement (la demi-vie du DDT est de l'ordre de 5 à 15 ans dans les sols, suivant les conditions. Et son métabolite, le DDE, est aussi persistant). D'autre part, le DDT est fortement bioaccumulable et peut se concentrer dans la chaîne alimentaire. Le BCF (Facteur de bioconcentration) est de l'ordre de 34000, (US EPA PBT Profiler) alors qu'on estime qu'une substance est bioaccumulable et susceptible de se concentrer dans la chaîne alimentaire (biomagnification) lorsque le BCF (poisson) est supérieur à 5.000. Du fait de l'usage largement incontrôlé de la substance, en particulier dans l'agriculture, et d'une très grande sensibilité analytique, on trouvera du DDT dans de nombreuses espèces aquatiques, d'oiseaux, et jusque dans le lait maternel. La toxicité du

---

<sup>(1)</sup> et a réduit considérablement le nombre de soldats victimes du typhus alors qu'il est admis que pendant la 1<sup>ère</sup> guerre mondiale le typhus a tué autant de soldats que les armes.

DDT, par contre, a toujours fait l'objet de controverses. Le National Cancer Institute des USA déclara en 1978 que le DDT n'était pas cancérigène. Sur les 130.000 personnes impliquées dans les programmes de pulvérisation de DDT entre 1944 et 1972, on ne releva aucun effet particulier sur la santé. Le DDT est cependant classé perturbateur endocrinien, en particulier pour la faune sauvage. L'Œstradiol Equivalent Factor EEF varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  selon le type de test.

En 1971, après enquête, une commission d'examen US conclut qu'il y avait nécessité de continuer à utiliser le DDT dans des usages essentiels. Mais en Juin 1972, l'EPA interdit tout usage du DDT aux USA. Cette décision fut suivie par de nombreux pays européens dont la France (longtemps après).

Le DDT est encore utilisé dans le monde, et en particulier en Inde, en Chine, en Amérique du Sud, en Afrique, en Indonésie et en Malaisie. Trente huit pays ont demandé à l'ONU une dérogation de l'interdiction prononcée par la Convention de Stockholm. (2001) L'Organisation Mondiale de la Santé a toujours défendu l'usage du DDT, en particulier pour lutter contre le paludisme dans les pays tropicaux, de loin la maladie parasitaire la plus meurtrière.

Il est probable que si les propriétés de persistance et de bioaccumulation du DDT avaient été évaluées plus tôt, le mode d'usage aurait été modifié pour en limiter les risques. En particulier, c'est l'usage intensif en agriculture qui a été à l'origine des risques pour l'environnement. Faute d'analyse de risque, une décision de bannissement fut prise rapidement dans les années 1970 par certains pays, tandis que les pays émergents continuent à l'utiliser à cause de ses remarquables propriétés, dont certaines sont justement liées à sa persistance. Le scientifique écologiste James Lovelock, membre de la Royal Society, écrit dans « La revanche de Gaïa » (Flammarion 2007) : « *La réglementation de l'usage se révélait absolument nécessaire, mais l'interdiction sans discernement du DDT et d'autres insecticides chlorés a été un acte égoïste, inspiré dans les pays industrialisés, par de riches écologistes radicaux. Ne pouvant plus utiliser le DDT pour juguler la malaria, les habitants des pays tropicaux ont payé un lourd tribut en termes de décès et de maladies.* »

Les Nations Unies se préoccupent de généraliser l'interdiction sur la planète des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques, par un protocole POP's (Persistent Organic Pollutants) et par la Convention de Stockholm de 2001. Les négociations sont difficiles. En France, le Ministère de la Santé, à l'exemple de l'OMS, soutenait encore en 1999 l'idée d'un usage contrôlé du DDT pour les pays en voie de développement devant lutter contre la malaria.

La Commission économique des Nations Unies pour l'Europe écrit encore en 2008 : *D'après l'Organisation mondiale de la santé, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et le Programme des Nations Unies pour l'environnement, le DDT reste nécessaire pour assurer la protection de la santé publique dans certaines régions hors Europe. Des solutions de remplacement efficaces, économiquement viables et moins dangereuses pour l'environnement restent par conséquent nécessaires dans ces régions. L'OMS n'exclut pas totalement la possibilité de futures flambées de paludisme et d'autres maladies à transmission vectorielle.* (ECE/EB.AIR/WG.5/2008/8/Rev.1 (28 Septembre 2008) Dans un communiqué publié le 15 septembre 2006, l'Organisation mondiale de la santé a fait

savoir que, près de 30 ans après l'abandon progressif de la pulvérisation à grande échelle de DDT et autre insecticide dans les habitations pour lutter contre le paludisme, cette méthode

allait à nouveau jouer un rôle important dans son combat contre la maladie, sans risque pour la santé, précise-t-elle. <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2006/pr50/fr/index.html>

Que l'usage du DDT ait d'abord été célébré par un prix Nobel, puis banni aux USA 24 ans après, illustre la nécessité d'évaluer les effets potentiellement néfastes d'une substance avant utilisation, et la difficulté de réaliser une **étude coût-bénéfice** pourtant indispensable. Comme le fait remarquer le Professeur Tubiana : « *Toutes les technologies modernes comportent un risque : l'automobile, l'électricité, le nucléaire... On ne peut pas discuter des risques réels sans présenter les avantages pour le bien-être de l'homme* »

C'est l'enjeu actuel des analyses de risques environnementales. Evaluer le risque apporte une opportunité de le maîtriser, car l'évaluation contient en elle-même la détermination des paramètres importants sur lesquels on peut agir pour maîtriser le risque. **Mais la nature n'est pas simple, l'exercice est difficile, et il n'admet pas de simplifications excessives, pourtant courantes dans les procédures actuelles.** Depuis plus de 20 ans, des procédures ont été proposées et incorporées dans des modèles numériques dont les simplifications aboutissent à des résultats largement surestimés par rapport à la réalité. **La règle à cet égard est de procéder à des mesures dans l'environnement lorsque les prévisions calculées sont jugées excessives.** Mais on admet aujourd'hui qu'une concentration totale dans un milieu, eau, sédiment ou sol, n'est pas une bonne mesure pour estimer les effets toxiques sur une espèce biologique. Encore faut-il que la substance soit « **biodisponible** » pour les espèces et sous une forme assimilable. Le Technical Guidance Document de l'Union Européenne (2003) destiné à proposer des règles unifiées pour évaluer l'impact des substances, est peu développé sur le sujet, mais ne refuse pas la prise en compte de la biodisponibilité, préconisée par ailleurs par le CSTEE (Comité Scientifique pour la Toxicologie, l'Ecotoxicologie, et l'Environnement) au moins pour les sols et les éléments traces, et par l'Environmental Protection Agency des Etats Unis. Les lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol. **ISO 17402 (2008)** ouvrent la voie à l'établissement de normes dans ce domaine.

Tout au long de leur cycle de vie, les produits chimiques peuvent être à l'origine d'émissions dans l'air, dans l'eau, dans le sol. Suivant leurs propriétés environnementales (solubilité, volatilité, coefficient d'adsorption...), les substances se répartissent dans les différents compartiments de l'environnement : air, eau, sol, sédiments. Ils s'y transforment, se dégradent, mais parfois y persistent.

La connaissance de ce devenir est un point fondamental de l'analyse de risques. Les **propriétés de répartition ou de transfert, de dégradation abiotique ou biotique**, (hydrolyse, photolyse, photo-oxydation, biodégradation, etc...) permettent d'évaluer les concentrations possibles en un lieu. Les propriétés de toxicologie et d'écotoxicologie permettent d'évaluer l'impact de ces concentrations sur l'homme et l'environnement.

**Le risque pour l'homme et l'environnement est fonction du danger et de l'exposition éventuelle à ce danger**, par voie d'ingestion, d'inhalation, par contact.

**Souvent les notions de risque et de danger sont confondues.** L'analyse de risques, en précisant les conditions d'exposition, dissipe ce malentendu. Mais à défaut d'analyse de risque, on aura tendance à ne juger que sur la notion de danger, ce qui bien entendu est tout à fait injustifié et contestable.

**Un risque évalué est souvent un risque maîtrisé.** L'analyse de risques vise donc à éviter des décisions hâtives et irréfléchies comme par exemple celle de remplacer une substance par une autre présentant autant, sinon plus d'inconvénients, mais pour lesquelles les propriétés toxicologiques ou écotoxicologiques sont moins connues<sup>(1)</sup>.

Toute décision d'abandon ou de restriction devrait s'accompagner d'une analyse coût-bénéfice juste et documentée et d'une évaluation aussi documentée des solutions de remplacement. C'est peu de dire que l'histoire récente a rarement respecté cette règle.

Une des raisons avancées souvent est le délai des études et l'urgence de la décision.

**A cet égard, l'utilisation plus généralisée de l'analyse de risques devraient apporter une réponse positive et conforme aux engagements de progrès pris par l'Industrie Chimique.**

La loi 96-1236 du 30 novembre 1996 sur l'air a modifié l'article 2 de la loi du 10 juillet 1976 et apporté des compléments aux études d'impact accompagnant la demande d'autorisation d'un établissement classé. Aux termes de l'article 19 devaient désormais figurer dans l'étude d'impact « l'étude des effets du projet sur la santé humaine, et les mesures envisagées pour supprimer, réduire et si possible compenser les conséquences dommageables du projet sur la santé et l'environnement ».

Il s'agit là d'une analyse des risques. L'Institut de veille sanitaire a publié en 2000 un guide pour la réalisation de l'aspect santé de ces études dont les principes ont été repris dans le présent texte.

Lors de la réalisation du bilan de fonctionnement décennal d'une installation classée, le Préfet peut être amené à revoir de façon plus restrictive les autorisations de rejets dans l'environnement. Cette révision aura un caractère plus objectif si une évaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement a été réalisée au préalable. De même, l'histoire industrielle du pays a créé des friches industrielles dont le réemploi nécessite une évaluation du risque pour la santé selon l'usage envisagé.

**Ce texte a pour objectif de définir les principes de base de telles études, illustrées d'exemples, d'en signaler les difficultés, et les écueils à éviter. Il faut répéter que les phénomènes naturels sont complexes. L'écotoxicologie est une science relativement**

---

<sup>(1)</sup> Ce qui se constate malheureusement tous les jours sous la pression des forces d'écologomarketing. Rappelons en particulier l'attaque contre les lessives aux phosphates. Dix ans après, la Suède concluait à un meilleur profil écologique des lessives au phosphate par rapport aux lessives proposées en remplacement. La Suède n'a pas interdit les lessives aux phosphates mais déphosphate les eaux urbaines dans les stations d'épuration, solution plus judicieuse mais sans doute plus onéreuse.



récente et en évolution. Les documents guides publiés contiennent souvent des simplifications excessives qui peuvent mener à des conclusions erronées. Ces simplifications sont signalées dans une certaine mesure dans cette étude.

## **2. Notion de sources, vecteurs et cibles**

Le **risque** pour l'homme et l'environnement est fonction du **danger** présenté par les substances et de l'**exposition** éventuelle à ces substances, par voies d'ingestion d'inhalation ou par contact cutané.

Cette notion de risque suppose que soit définie la combinaison de 3 facteurs :

- le danger de la **source** des nuisances lié aux substances polluantes présentes et à la quantité émise, leur mobilité et biodisponibilité,
- les **vecteurs** de transfert de ces substances vers une cible. Les vecteurs sont principalement l'eau de surface ou souterraine, l'air et les poussières, mais aussi les aliments, pour les substances bioaccumulables, ces derniers vecteurs étant classés dans la catégorie des **risques indirects**.
- l'existence d'une **cible** qui sera principalement l'homme (pour le volet santé de l'étude d'impact) et l'environnement (rivières, zones côtières, sédiments, sols, espèces aquatiques et terrestres...).

Dans cette approche la source, le transfert et l'exposition de la cible sont évalués **pour chaque substance**. C'est donc une **approche substance par substance**, qui suppose que l'on ait identifié les **substances significatives en termes de risques** contenues par la source et les émissions qui s'y rattachent.

Cette approche universellement reconnue a cependant 2 limitations :

- **le niveau de détection analytique**, nécessairement limité car si on augmente exagérément la précision analytique, on risque de trouver de tout dans tout ! Cependant, le niveau de précision nécessaire dépend en principe du niveau des concentrations entraînant des effets néfastes : par exemple, il est actuellement d'usage courant de rechercher les dioxines et furanes au niveau des nanogrammes, ce qui n'est pas nécessaire pour d'autres polluants. A priori, les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT's) nécessitent une précision analytique accrue. C'est depuis que l'on sait doser les substances œstrogènes et les résidus médicamenteux dans les rivières au niveau du nanogramme par litre que l'on a pu expliquer les désordres endocriniens constatés dans la faune sauvage des rivières, particulièrement en aval des rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines. Selon Marcel Trachsel, responsable du programme national suisse « perturbateurs endocriniens », les hormones stéroïdes (provenant de l'usage de la

pilule de contraception et des médications hormonales) doivent être considérées comme les principaux responsables des effets œstrogènes constatés chez les organismes aquatiques. **La sensibilité analytique doit permettre de doser les substances au niveau où elles peuvent avoir des effets.**

- autre limitation : cette démarche ne tient pas compte des synergies possibles entre polluants.

Pour ces raisons, l'analyse de risques recherche des **méthodologies plus globales, c'est-à-dire utilisant des tests biologiques réalisés avec des échantillons contenant tous les polluants**. De tels tests existent aujourd'hui pour les effluents aqueux, et ce type de méthodologie est en développement.

Mais les méthodes globales si elles sont peut-être plus représentatives des effets des polluants, **ne permettent pas de définir une stratégie de réduction de l'impact**. Cette stratégie nécessite la reconnaissance des substances qui participent de façon prépondérante aux effets.

Il faut également noter que les études parallèles menées avec une démarche substance par substance et une démarche de méthodes globales, ne font pas apparaître de différences significatives quant aux conclusions et aux analyses de risques, ce qui relativise les deux limitations indiquées de la méthode substance par substance.

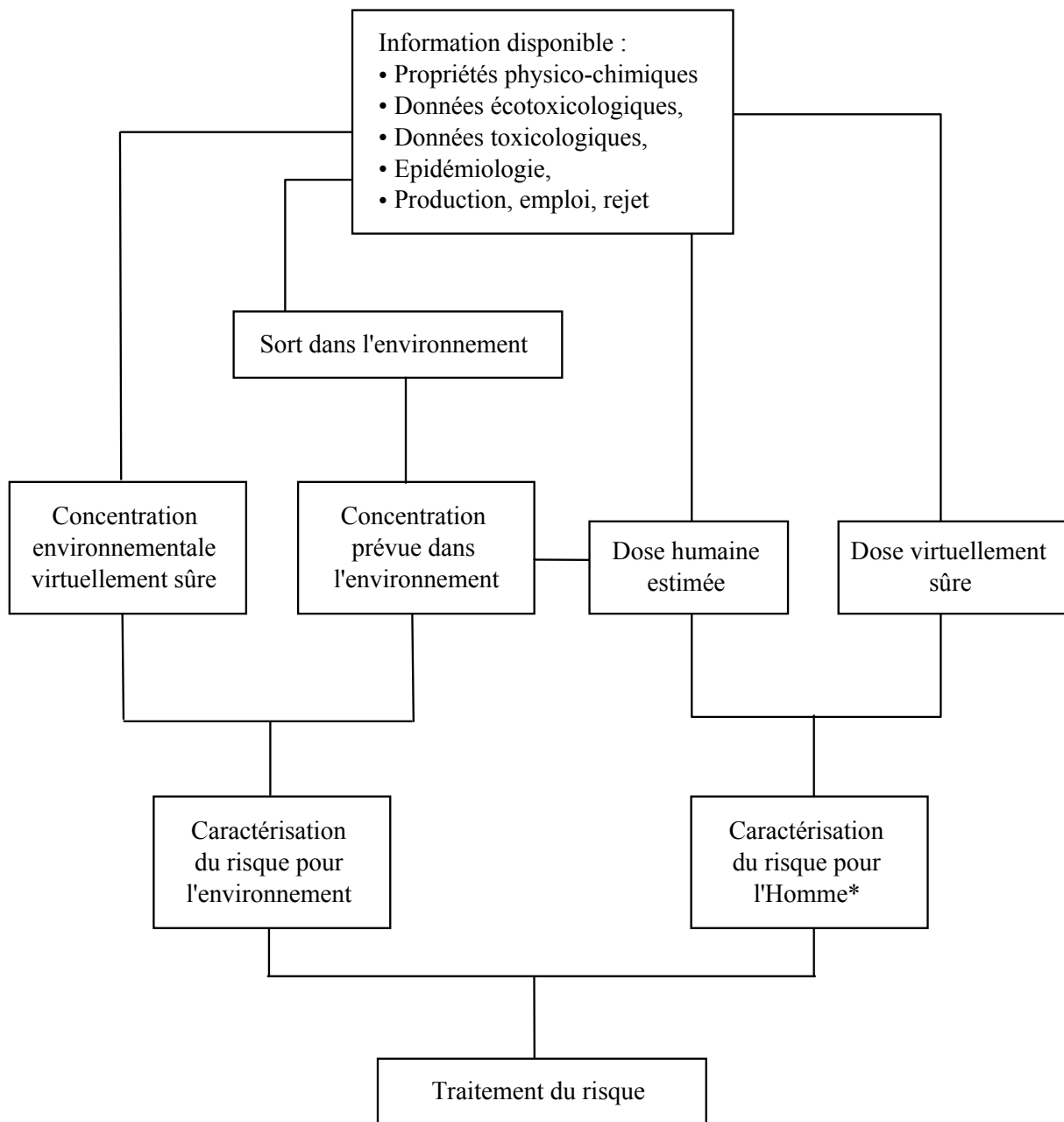
### **3. La démarche substance par substance**

Lorsqu'on a identifié les **substances significatives** à prendre en compte dans la source, la démarche consiste à rechercher pour chaque cible identifiée **le niveau d'exposition** et de comparer ce niveau d'exposition à des **concentrations ou doses « virtuellement sûres »**. Cette démarche est illustrée par le Tableau 1 qui différencie principalement 2 cibles : l'homme (branches de droite) et l'environnement (branches de gauche). Dans les deux cas, les concentrations prévues ou mesurées, les doses estimées, sont comparées à des concentrations ou doses « virtuellement sûres » afin de **caractériser le risque**.

Pour préciser cette démarche, il est commode de reprendre les différentes étapes du Tableau 1. **Le critère « sort dans l'environnement » est évidemment primordial pour la sélection des substances à étudier.**

**Tableau 1 - L'analyse de risques des substances**

**Caractérisation du risque  
pour l'Homme et l'Environnement**



Source : CMA

\* A réévaluer si une nouvelle information est obtenue.

## **4. Le devenir des substances dans l'environnement**

### **Les phénomènes de transport. Les échanges entre compartiments**

Suivant la nature de la source et les vecteurs retenus pour le transport du polluant, on peut estimer - ou mesurer- **les concentrations prévisibles**. (PEC: Predicted Environmental Concentration). Pour des effluents d'usines rejetés en rivière, ces concentrations résultent de l'effet de dilution, augmenté éventuellement de la concentration existante en amont du rejet, et en tenant compte de l'adsorption éventuelle sur les matières en suspension et les sédiments. Pour des émissions à l'atmosphère, c'est la concentration prévisible en tenant compte de la dispersion atmosphérique, et éventuellement de la part fixée sur les aérosols. Mais on doit aussi considérer la retombée des poussières sur les sols, ou le lavage par les pluies des polluants émis dans l'atmosphère. Les concentrations totales prévisibles se répartissent entre des concentrations libres et une partie éventuellement retenue par des sédiments ou MES dans l'eau, et des particules d'aérosols dans l'air. La notion de « disponibilité » et plus particulièrement de « biodisponibilité » est une notion importante pour l'évaluation des impacts, et cette notion a progressé au cours des dernières années, bien que sa prise en compte ne soit pas encore généralisée.

### **Les échanges entre compartiments. Les modèles de fugacité**

Il faut ensuite se préoccuper de la **répartition de la substance entre les différents compartiments de l'environnement : air, eau, sols, sédiments**, du fait des transferts entre ces compartiments.

**En effet, il est important de savoir que telle substance passe de l'eau à l'air en quelques heures, ou au contraire qu'elle s'adsorbe sur les matières en suspension et les sédiments de la rivière.**

Ces prévisions dites de « **transport** » sont calculables grâce aux propriétés environnementales de la substance (constante de Henry, coefficient  $K_p$  de distribution eau-sédiment, coefficient de partage eau octanol,  $K_{ow}$ ), et à l'aide **des modèles de Mac Kay**<sup>(1)</sup> dont il existe 4 classes. Le modèle de classe I, le plus simple, fournit la répartition finale de la substance à l'équilibre entre eau, air, sédiments, sols, dans un système considéré comme fermé. Le modèle de classe II suppose également l'équilibre, mais le système est ouvert et il permet des échanges de flux de matières avec l'extérieur du système. Ces 2 modèles sont qualifiés de modèles EQC (Equilibrium Criterion Model). Le modèle fournit le pourcentage de substance qui se retrouve dans l'air, l'eau, les sédiments et les sols. Ces valeurs à l'équilibre sont intéressantes, mais ne doivent être considérées que comme des estimations, le modèle du système fermé étant construit avec des hypothèses. Pour les modèles de classe III et IV, le système est en régime permanent mais pas à l'équilibre (niveau III), ou en régime dynamique (niveau IV). Les modèles de classe III et IV font intervenir les cinétiques de transfert et de dégradation, et le temps. Ils permettent de déterminer la concentration dans l'eau, dans les sédiments de la

---

<sup>(1)</sup> ou modèles de fugacité.

rivière, et la fraction évaporée de la substance. Seuls les modèles de classe IV permettent de simuler une courbe de concentration dans une rivière en fonction de la distance parcourue depuis le point de rejet, dans l'eau et dans les sédiments. Compte tenu des concentrations faibles des substances dans l'environnement, qui simplifient les lois physiques contrôlant le transfert, ces modèles sont assez fiables si les données d'entrée sont pertinentes, et les données caractérisant la rivière assez précises, ce dernier point étant le plus déterminant, mais non le plus aisé à satisfaire.

Des modèles de classe IV existent dans les logiciels EXAMS II (origine US EPA\_ CEAM Center for Exposure Assessment Modelling) et EPIWIN, en particulier le modèle LEV 3 EPI de la suite EPI Estimation Programme Interface 3.20, accessible sur <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

**Ayant ainsi évalué les transferts entre compartiments, l'étude du devenir de la substance et l'analyse des risques s'effectuent dans chaque compartiment.** Interviennent alors de nombreux phénomènes biotiques et abiotiques, de décomposition, d'**oxydation** dans l'air et l'eau, d'**hydrolyse** dans les eaux, les sédiments et sols humides, de **photolyse** dans l'air et dans la surface des eaux et des sols, de **photo-oxydation** dans l'air, de **dégradation photochimique ou biologique**, aérobie ou anaérobie. Tous ces phénomènes peuvent être pris en compte dans les modèles de classe IV si on est capable d'introduire les données correspondantes, c'est-à-dire les cinétiques ou pseudo-cinétiques qui les régissent, ou à défaut une pseudo-cinétique globale que l'on aura déduite de mesures directes dans l'environnement. Et il est aussi admis de calculer une constante cinétique globale en additionnant les constantes cinétiques des différents phénomènes qui interviennent dans la disparition de la substance. (TGD 2003)

**Dans l'atmosphère, les modèles d'Atkinson<sup>(1)</sup>** permettent d'évaluer la demi-vie de la substance soumise à une **photo-oxydation** sous l'influence des radicaux OH de l'atmosphère à une concentration moyenne journalière de  $9,5 \cdot 10^5$  radicaux par  $\text{cm}^3$ , et de la lumière solaire. On obtient une cinétique de décomposition (exemple :  $2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  pour l'hexachlorobenzène). Ce qui aboutit pour cette substance à une  $\frac{1}{2}$  vie dans l'air de 1 an. Des  $\frac{1}{2}$  vies de quelques heures peuvent indiquer un potentiel de création d'ozone troposphérique (Photochemical Ozone Creation Potential POCP) tandis qu'une durée supérieure à 1 an peut permettre le transfert vers la stratosphère avec des potentiels d'effets de serre ou d'appauvrissement de la couche d'ozone éventuels. Le modèle d'Atkinson permet de déterminer les demi-vies de substances dont la tension de vapeur est supérieure à 0,003 Pascals. Il est cependant mis en défaut pour les substances adsorbées transportées par les aérosols. En effet l'adsorption isole la substance des ions OH ce qui diminue la vitesse de dégradation. D'autres phénomènes sont possibles dans l'atmosphère : par exemple la photolyse directe et la réaction avec l'ozone ou les ions  $\text{NO}_3$ , qui sont également des oxydants actifs. Les réactions dans l'atmosphère sont considérées aujourd'hui comme le mode de destruction majeur des substances, avant la biodégradation.

L'Annexe 3 donne un exemple de calcul de demi-vies de substances dans l'atmosphère par photo-oxydation. La suite EPI propose le programme AOPWIN de mise en œuvre des

---

<sup>(1)</sup> basés sur la structure de la molécule. Voir Annexe 2.

modèles d'Atkinson. Le document CNEEIC : « les propriétés environnementales des substances » contient un chapitre VII sur le sujet avec exemple de calcul.

**Note :** Les substances susceptibles d'un passage possible dans la stratosphère avec impact possible sur l'effet de serre ou la couche d'ozone sont listées par les protocoles de Montréal (protection de la couche d'ozone) et Kyoto (effet de serre).

**Dans les milieux aquatiques,** les modèles tels que EXAMS II ou EPIWIN sont susceptibles de fournir les concentrations en fonction du temps ou des distances à condition de pouvoir y introduire les cinétiques représentatives des différents phénomènes d'évaporation et de décomposition, par exemple la dégradation biologique, et les caractéristiques du milieu. Ces calculs ont l'intérêt de permettre la prévision des concentrations loin des sources, dans les fleuves et rivières, à défaut de mesures directes.

Ces calculs sont également importants pour les **substances persistantes, bioaccumulables et toxiques**, (voir 5 ci-après) pour lesquelles la simple comparaison entre une concentration prévisible et une concentration « virtuellement sûre », telle que proposée par le Tableau I, n'est pas suffisante, du fait de la bioaccumulation dans les espèces et de la transmission possible le long de la chaîne alimentaire et donc d'une possible toxicité secondaire..

\* \*

\*

Pour plus d'informations sur les phénomènes de transfert et le devenir des substances, on se reportera au texte du CNEEIC « **Propriétés environnementales des substances** ». (Edition 2009 Rev. 1) Ce même document indique les sources utiles pour la recherche des propriétés environnementales. La réglementation et en particulier le Règlement REACH, considère avec attention les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques, ce qui est justifié, mais ce même Règlement a abaissé considérablement les critères qui caractérisent la persistance, la bioaccumulation et la toxicité. En outre ces critères ne permettent qu'une sélection pour des études plus appropriées. D'autre part, la persistance ne peut être caractérisée seulement à l'intérieur d'un compartiment mais doit l'être globalement en tenant compte des transferts entre compartiments.

## **5. Les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques et leurs critères**

**La combinaison de 3 propriétés importantes :**

- **la persistance**, c'est-à-dire une durée de vie élevée dans l'environnement,
- **la bioaccumulation** - ou plutôt la biomagnification - c'est-à-dire la concentration dans la chaîne alimentaire,
- **la toxicité**,

rend certaines substances particulièrement problématiques pour l'homme et l'environnement. C'est le cas de certains pesticides organochlorés, des dioxines, des PCB, du mercure, etc....

**Notons que ces propriétés doivent être réunies** : une bouteille de verre est très persistante, mais ni bioaccumulable, ni toxique, dans les conditions normales d'emploi.

Certaines substances PBT' ont en outre la particularité d'être **transportées par l'atmosphère**. On a admis ainsi qu'une grande partie des polluants PBT des grands lacs Nord- Américains avaient une origine aérienne, principalement sous forme adsorbée sur des poussières ou aérosols, mais aussi par tension de vapeur. Les PBT identifiés dans les pôles proviendraient d'une condensation par effet de « puits froid » et création d'un gradient de transport atmosphérique des courants d'altitude.

Lorsque les PBT's ont la possibilité d'un transfert lointain par l'atmosphère, on les appelle des POP's « Persistent Organic Pollutants. » L'ONU a établi une convention internationale visant à limiter les émissions de POP's. (Convention de Stockholm 2001, qui comprend une annexe A pour les substances à éliminer, et une annexe B pour les substances dont l'usage doit être limité). Les POPs qui ont une capacité de transport à longue distance sont qualifiés de « LRTP » pour « long range transport potential ».

L'ONU n'a pas été en mesure de publier des critères de définition des PBT's et des POP's. Un projet de l'UN ECE basé principalement sur les travaux du groupe scientifique des Grands Lacs Nord Américains, en avait donné quelques éléments en 1993, qui tenaient compte des constatations faites pour les Grands Lacs. Ces éléments ont été repris par un document du CEFIC « **Définition, identification, and management of POP's/PTB's** (Octobre 1995) » et dans celui d'EUROCHLOR donné en Annexe 5 (Novembre 1995). Ces critères proposés par EUROCHLOR et le CEFIC ont été repris par la Chemical Manufacturers Association (USA) et la Japan Chemical Association (Japon) et bien entendu par la Canadian Chemical Manufacturers Association (Canada) qui y a retrouvé les propositions du groupe scientifique des Grands Lacs auquel elle avait participé. La loi Canadienne de protection de l'Environnement a repris ces propositions dans ses grandes lignes ; **L'Union Européenne a défini des critères de classement « very persistent very bioaccumulable » plus restrictifs.** Ces critères sont extraits de l'Annexe D de la Convention de Stockholm, mais les critères de la Convention de Stockholm ne sont destinés qu'à initier des études plus approfondies, ce qui devrait être l'usage exclusif de ce type de critères.

Les critères retenus en 1995 par le CEFIC étaient les suivants :

## **5.1 Persistance**

Une substance organique est persistante lorsqu'elle résiste à des dégradations physiques, biologiques ou chimiques dans l'environnement. **La persistance est mesurée par la demi-vie globale dans le milieu correspondant, après prise en compte des transferts d'un compartiment à l'autre** (ex. : sol → air, eau → air, etc...) et en tenant compte de tous les modes de dégradation. La demi-vie est souvent remplacée par la DT50 ou temps de disparition de 50% de la substance dans le compartiment. (Ce qui suppose des cinétiques de 1<sup>er</sup> ordre pas toujours confirmées) Pourraient être considérées comme persistantes des substances ayant les ½ vies suivantes, d'après les conclusions des études réalisées pour les grands lacs Nord-Américains : (voir Annexe 5). Ces valeurs sont reprises au Canada (sauf demi-vie dans les sols limitée à 180 j) (Canadian Toxic Substances Management). Mais on a vu que l'Union Européenne a adopté des critères plus sévères, indiqués plus loin. Le critère de demi-vie dans les sols est difficilement utilisable sans définir des conditions standards, puisqu'il est admis que ce paramètre n'est pas une propriété intrinsèque de la substance, mais dépend aussi de la nature des sols, d'où la fourchette proposée.

<b>Milieu</b>	<b>Demi-vie</b>
eau	> 180 jours
sols	> 180-360 jours
sédiments	> 360-720 jours

**Il n'y a pas de tests disponibles et normalisés pour définir les ½ vies.** Celles-ci doivent être estimées à partir des données de plusieurs tests représentatifs des différents phénomènes de dégradation pertinents, ou par mesures directes dans l'environnement. Celles-ci donnent souvent des valeurs très différentes des prévisions. Ceci est particulièrement vrai pour la demi-vie dans les sols, du fait des nombreux paramètres qui interviennent dans les processus de dégradation, et des incertitudes sur la **disponibilité** des substances, très variable d'un site à un autre, variabilité que reflète la très grande dispersion des données publiées dans la littérature.

### **Notion de persistance globale ( overall persistence)**

Compte tenu des larges écarts constatés pour les évaluations des demi-vies (DT50), en particulier pour les sols, et du fait des échanges entre compartiments, de nombreuses études ont été initiées à partir de 1999 pour s'affranchir des données de persistance spécifiques aux compartiments de l'environnement, et pour tenir compte de la demi-vie dans l'atmosphère, qui n'intervient pas dans les critères de persistance réglementaires, alors que les experts considèrent ce compartiment comme un puits de destruction majeur. La SETAC (2003) et ECETOC (2005) ont proposé une alternative à l'utilisation de critères de demi-vies fixes par compartiment. La méthode se propose de déterminer des distributions de valeurs de demi-vies dans chaque compartiment qui prend en compte les différences constatées en fonction des



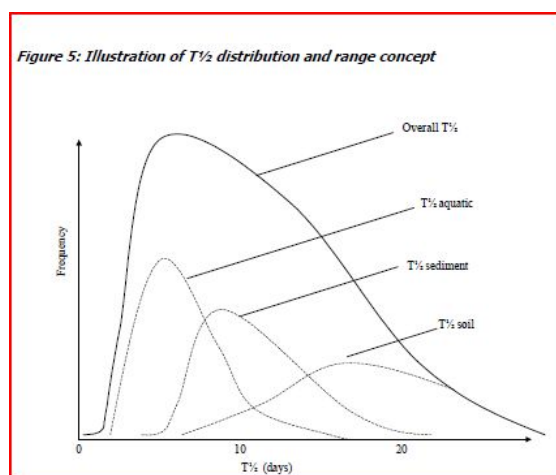
conditions de l'environnement. De façon à refléter **le processus global de disparition de la substance** de l'environnement. Ces courbes, comme le montre la figure 1, sont établies pour chaque compartiment en fréquence, fonction de la demi-vie. Cette méthode s'affranchit de l'usage de critères fixes pour chaque compartiment. En effet, les critères de classement de l'Union Européenne des substances « very persistent » sont non seulement plus sévères, mais sont à respecter individuellement. L'European Chemicals Agency, de même que le CSTEE, estiment les critères trop rigides et insuffisamment représentatifs (ces critères sont aussi ceux de l'Annexe D de la Convention de Stockholm UNEP: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Geneva 2001. [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_fr.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_fr.pdf) Mais, comme déjà mentionné, pour la Convention ils ne servent que pour définir des candidats à des études plus poussées :

**Demi-vie dans l'eau : 60 jours (eaux douces et marines)**

**Demi-vie dans les sols et sédiments : 180 jours\***

**(Voir l'annexe 2 pour les critères du Règlement REACH, qui ajoute des valeurs pour les eaux et sédiments d'estuaires.)**

\*La demi-vie de 180 jours dans les sols n'a de signification que dans des conditions et nature standardisées de sols, que le TGD ne précise pas. En effet, **pour une même substance, la demi-vie peut varier dans un rapport de 1 à 100 suivant les caractéristiques du sol.**



**Figure 1 Détermination d'une demi-vie globale (overall half life) source : ECETOC 2005, SETAC 2003**

## **Le critère de demi-vie globale de l' OCDE**

En 1999, le Lawrence Berkeley National Laboratory, à la demande de l'US EPA, propose, pour s'affranchir des critères de persistance particuliers à chaque compartiment de l'environnement, de définir un critère de demi-vie globale ayant la dimension d'un temps, par exemple en jours :

$$\tau = \frac{M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_i}{M_1 k_1 + M_2 k_2 + M_3 k_3 + \dots + M_i k_i}$$

Où M représente la masse de substance à l'équilibre dans un compartiment donné, et k les constantes de vitesse de disparition de la substance dans le compartiment, calculée à partir de la demi-vie, par l'expression reliant la DT50 à la constante cinétique k supposée de premier ordre,  $k = \ln 2 / DT50$ .

Le principe est d'utiliser les constantes cinétiques de vitesse de dégradation pour l'air, l'eau, les sols et les sédiments, pondérées par les masses de substances présentes dans le compartiment. Ces masses M sont calculables par un modèle de MacKay de classe I, II ou III (modèle EQC) qui définit la fraction de substance émise retrouvée dans chaque compartiment, à l'équilibre, pour une surface donnée, par exemple 100000 km<sup>2</sup>

L'interprétation de la valeur critique de la persistance globale ainsi définie, se fait par comparaison avec les résultats obtenus pour des substances dont on connaît le caractère persistant par des mesures dans l'environnement. Cette démarche vise en fait à définir la persistance d'une substance comme sa longévité dans un environnement de base, estimée à partir de ses propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques à l'intérieur d'un modèle de l'environnement.

Cette démarche a été reprise et perfectionnée par l'OCDE, l'US EPA et le RIVM. D. MacKay (1999) donne quelques résultats obtenus : ainsi, pour une substance ayant les caractéristiques suivantes : demi-vie dans l'air 1 jour, dans l'eau 91 jours, dans les sols 91 jours, dans les sédiments 182,5 jours, et qui se répartit à l'équilibre à 4,4% dans l'air, 62% dans l'eau, 33,4% dans les sédiments, et 0,26% dans le sol, la persistance globale est de 27,6 jours. Le modèle indique que la disparition de la substance est due pour 83% aux réactions dans l'air, 13% dans l'eau et 4% dans les sédiments. L'importance du puits de disparition dans l'air est difficilement prévisible au vu des données de base.

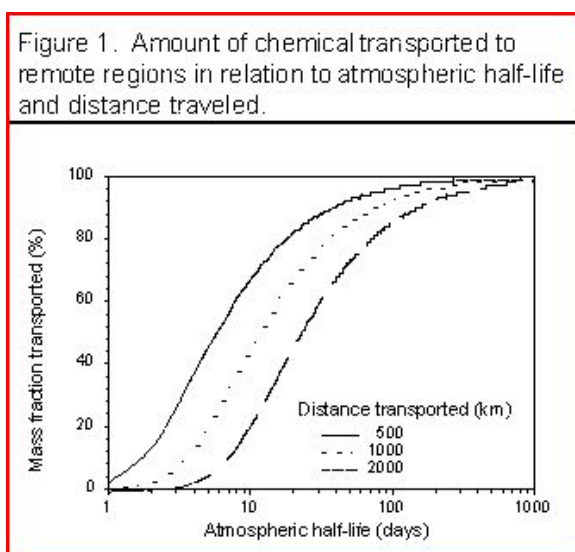
L'OCDE propose un logiciel de calcul en ligne :

*The OECD POV and LRTP Screening Tool, Version 2.1 Release Date: May 2008 Manual prepared by Martin Scheringer, Matthew MacLeod, Fabio Wegmann, ETH Zürich for the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)*

Pour l'instant, peu de retombées réglementaires, mais il sera difficile d'ignorer ces développements dans les discussions sur la persistance des substances chimiques et leur classement PBT ou vPvB. Le point faible de la méthode reste cependant l'estimation correcte des demi-vies dans les compartiments de l'environnement : air, eau, sédiments, et surtout sols, compte tenu du grand nombre de paramètres qui contrôlent la demi-vie dans les sols.

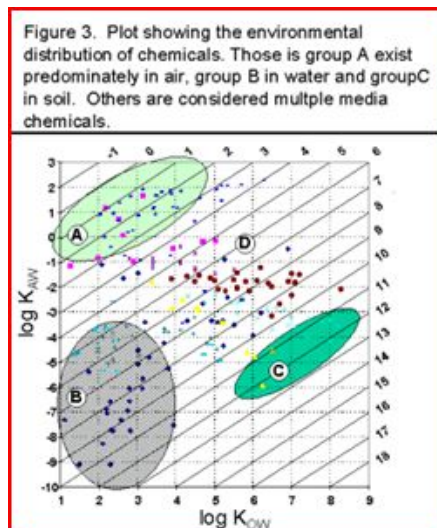
## Persistance dans l'atmosphère

Les substances qui ont été identifiées comme ayant un éventuel impact sur l'ozone stratosphérique ou l'effet de serre ont des  $\frac{1}{2}$  vies dans l'atmosphère supérieures à un an (environ 40 à 50 ans pour les CFC). Les substances concernées figurent dans les listes annexées aux conventions de MONTREAL et KYOTO. Les substances dont la durée de vie dans l'atmosphère est supérieure à 2 jours peuvent se retrouver loin des sources, comme le montre la figure 2 ci-dessous. Mais le temps de demi-vie seul n'est pas un critère suffisant pour apprécier le risque de redéposition sur des longues distances et donc d'affecter la biosphère. Le risque de redéposition dépend de propriétés physiques et chimiques de la substance. La constante de Henry qui combine la tension de vapeur et la solubilité dans l'eau est un paramètre important. Une substance ayant une constante de Henry élevée, par exemple supérieure à  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa m}^3 / \text{mole}$ , va rester dans l'atmosphère, où elle sera détruite. Pour les substances susceptibles de redéposition, le paramètre  $K_{ow}$  qui mesure l'aptitude de la substance pour pénétrer dans la biosphère, est également un paramètre retenu. Finalement c'est la combinaison des coefficients de partage  $K_{aw}$ , entre l'air et l'eau, et  $K_{ow}$  entre octanol et eau, qui permettent de classer les substances quant à leur devenir, et non le temps de demi-vie, comme la montre la figure 3



**Fig 2 Masse transportée, distances parcourues en fonction de la demi-vie dans l'atmosphère**  
Source: ICCA International Council of Chemical Associations

**La demi-vie dans l'atmosphère** n'est pas prise en compte par le TGD pour définir la persistance d'une substance dans l'environnement. Or la photolyse, la photo-oxydation dans l'atmosphère sont des modes de destruction importants. C'est une des raisons du développement de la notion de persistance globale.



**Fig. 3 Distribution en fonction de Log Kaw et Log Kow (Source ICCA)**

Le groupe A se retrouve plutôt dans l'air, le groupe B dans l'eau, le groupe C dans les sols. Les autres se répartissent dans les 3 milieux et sont qualifiés de « multimédias ».

## 5.2 Bioaccumulation et bioamplification

La bioaccumulation d'une substance est sa capacité à s'accumuler dans les tissus des organismes vivants. Par exposition directe dans l'eau, on parle alors de **bioconcentration**. Lorsque s'ajoute à cette exposition une exposition par l'air, la nourriture, l'ingestion de sédiments pollués, c'est-à-dire toutes les voies possibles, on parle de **bioaccumulation**. L'organisme vivant a une capacité de métaboliser et d'éliminer la substance et la concentration constatée est la résultante des phénomènes d'absorption et d'élimination. Lorsque la capacité d'élimination augmente le long de la chaîne trophique alimentaire, il y a peu de risque de **biomagnification**, en français **bioamplification**, c'est-à-dire d'augmentation de la concentration en substance dans les tissus, le long de cette chaîne. Mais l'augmentation de la **teneur en lipides** dans les tissus de l'espèce peut aussi entraîner une augmentation de la concentration en polluant lipophile, et il faut donc normaliser cette concentration suivant la teneur en lipides de l'espèce. Le Blanc (1995) indique en particulier les % lipides suivants en moyenne pour 3 niveaux trophiques, dont l'augmentation explique une augmentation de la concentration en substances lipophiles, sans qu'il y ait bioamplification :

Phytoplancton :	0,5%
Invertébrés :	1,8 % (plus ou moins 0,9)
Poissons	5,4 % (plus ou moins 1,9) (sauf anguilles et assimilés, beaucoup plus gras)

Un autre paramètre explique des augmentations de concentration dans la chaîne trophique : le **besoin en calories des espèces** peut augmenter plus vite que leur poids. Le Blanc estime en conséquence que le nombre réel de substances susceptibles de bioamplification est assez réduit. (Mais quand il fixe à 114000 le BCF au dessus duquel le phénomène de bioamplification peut être observé, au lieu de la valeur de 5000 habituelle, l'US EPA rejette son article de la base ECOTOX !). Mais le phénomène de bioamplification est effectivement

plus rare que généralement admis, et n'a été démontré que pour un nombre réduit de substances (ECETOC Rapport technique 82- 2001)

L'évaluation de la bioaccumulation se fait par des tests normalisés BCF et BAF et les résultats diffèrent selon les espèces, et même, pour les métaux et quelques substances organiques, la concentration en substance de l'eau. **Les critères de bioaccumulation retiennent en général les BCF et BAF des poissons d'eau douce.** Ces critères ne sont pas valables pour les métaux, compte tenu de la dépendance souvent forte des BCF à la concentration de la substance dans l'eau, et du phénomène homéostatique qui permet aux espèces de contrôler leur concentration, soit par le contrôle de l'absorption, soit par stockage sous une forme non toxique, soit par une élimination efficace. D'une façon générale, la bioaccumulation dépend :

- De la composition de l'eau, (sa dureté par exemple), du pH et de la teneur en carbone organique dissous ou sous forme particulaire, qui diminue la disponibilité de la substance pour l'organisme testé
- De l'organisme, en particulier, sa capacité à métaboliser la substance chimique, ainsi que sa teneur en graisses
- De la substance chimique, en particulier ses propriétés physico-chimiques (comme sa solubilité dans l'eau et dans les graisses) ainsi que la facilité avec laquelle elle peut traverser les membranes biologiques et être métabolisée ou dégradée. (ICCA POPs Feuillet d'information n°3)

**Peuvent être considérées comme susceptibles de s'accumuler le long de la chaîne trophique aquatique ou terrestre les substances organiques ayant :**

- ou bien un BCF ou BAF supérieur à 5.000 pour les poissons d'eau douce,
- ou bien, en l'absence de BCF ou BAF, une valeur de  $K_{ow}$  (coefficient de répartition eau-octanol) correspondant à  $\log K_{ow} > 5$ ,

Ces critères sont également retenus par l'European Chemicals Bureau (Pavan et al 2006), Environnement Canada et l'Union Européenne pour la qualification de « très bioaccumulable ». Exception pour l'Union Européenne,  $\log K_{ow} > 4,5$  au lieu de 5. Dans le cadre du Règlement REACH, une substance n'est pas considérée comme très bioaccumulable si son  $\log Kow$  est inférieur à 4,5. Et un « Facteur de biomagnification » BMF par défaut de 2 est appliqué entre 4,5 et 5 (10 au-delà jusqu'à 8) selon le TGD.

**Mais l'utilisation du  $Kow$  pour évaluer l'aptitude à la bioaccumulation d'une substance n'est pas toujours pertinente, car des substances à  $Kow$  élevés peuvent avoir des BCF et BAF faibles.**

Le  $Kow$  ne peut fournir qu'une indication, pour des investigations plus précises.

En particulier, la corrélation linéaire entre  $\log BCF$  et  $\log Kow$ , admise jusqu'à une valeur de  $\log Kow$  de 6 pour les poissons d'eau douce par le TGD, n'est pas valable au-delà d'un  $\log Kow$  de 4,5. (ECB Netzeva et al 2008)

**La bioaccumulation dépend fortement des capacités de métabolisation de la substance par l'espèce, propriété qui n'est en rien représentée par le  $\log Kow$ , ce qui est démontré par le fait qu'une même substance peut présenter des BAF très différents suivant les espèces.**

A partir d'une revue de 656 données de la littérature, les Universités de Madrid (INIA) et de Bordeaux ont montré que les BAF (Food) ne montraient aucune relation identifiable avec le Kow des substances. (CEFIC 2003 Programme LRI) Dans la mesure où la biomagnification peut être représentée par une succession de BAF d'une proie vers un prédateur, répétée à chaque maillon de la chaîne trophique, a fortiori, la détermination d'un BMF sur la base du Kow est scientifiquement injustifiée. C'est pourtant le choix du TGD, à défaut de BMF mesurés. La méthode préconisée par le TGD est une simple extrapolation de la corrélation trouvée pour les poissons pour certaines substances très lipophiles, telles que les PCB. Mais ces substances ne peuvent représenter la totalité des substances ayant un Kow élevé. Et le poisson n'est qu'un maillon de la chaîne ! Il convient aussi de remarquer que si la biomagnification peut être considérée comme une succession de bioaccumulations proie-prédateur, la mesure directe de la concentration du poisson fournit le résultat de cette succession dans le milieu, et inclut donc de fait tous les BAF jusqu'au poisson lui-même.

L'usage d'un BAF mesuré supprime donc le BMF, nécessaire avec l'utilisation du BCF. D'autre part, le CSTEE estime que faire partir une chaîne trophique au niveau du poisson est « écologiquement incorrect ». Selon lui, une chaîne trophique doit comprendre 4 espèces au moins dont 3 invertébrés. (CSTEE C2/JDC/csteop/TGD-Env.RisAssMarine 2501/2002/D(02).)

**L'usage immodéré du Kow en analyse de risque environnementale et en particulier dans les modèles, tient au fait qu'il est unique pour une substance, alors que les BCF sont très variables suivant les espèces pour la même substance.**

La définition de l'aptitude à la biomagnification par les seules propriétés intrinsèques des substances n'est pas considérée comme pertinente par l'European Chemicals Agency, qui considère que le comportement réel de la substance dans l'environnement doit être pris en compte (ECHA 2005). Le CSTEE de l'Union Européenne est également « préoccupé » par la validité scientifique des approches utilisées par le TGD pour définir les critères de classement en PBT et vPvB. « *PBT definitions are somewhat subjective and arbitrary* » peut-on lire dans l'avis déjà cité. En particulier il remarque une trop faible différence entre les critères « bioaccumulable » et « very bioaccumulable ».

Un critère actuellement proposé pour évaluer la bioamplification est le « **Trophic Magnification Factor TMF** » encore appelé « **Food Web Magnification Factor FWMF** ». Le principe de calcul de ce facteur est de relier la concentration (normalisée en lipides) en substance trouvée dans les différentes espèces d'une chaîne trophique, à leur niveau dans la chaîne ; Celui-ci est déterminé par une analyse des isotopes stables : Les atomes constitutifs des êtres vivants proviennent des atomes de leur nourriture : il existe par conséquent une relation entre la composition isotopique de la nourriture et celle du consommateur. Les isotopes stables utilisés sont le N<sup>15</sup> qui représente 0,4% de l'azote total et le C<sup>13</sup> qui représente 1,1% du carbone total. La détermination du niveau de l'isotope dans l'espèce permet de la classer dans la chaîne trophique avec un niveau chiffré. La droite reliant le log des concentrations normalisées en lipides dans les espèces, au niveau trophique ainsi calculé, a pour pente le TMF. Un TMF supérieur à 1 est une indication de biomagnification. Avec cette méthode, on a pu trouver des substances à Kow élevé dont le TMF est très inférieur à 1, du fait d'une métabolisation active. (D.Muir Environnement Canada. L.Burckhard US EPA SETAC 2005)

## Une masse molaire élevée ne permet pas la bioaccumulation

Les substances dont la masse molaire est plus élevée que 500 à 600 ou ayant un  $\log K_{OW}$  supérieur à 7 ont en général des structures moléculaires trop larges pour traverser les membranes biologiques et entraîner une bioaccumulation. Des critères de taille des molécules sont également à considérer. Il faut aussi rappeler que de nombreuses substances sont susceptibles de former des **complexes avec les matières organiques naturelles des eaux, sols et sédiments** (par exemple, les métaux, les substances hydrophobes) et peuvent donc se révéler trop larges pour franchir les membranes biologiques, ce qui limite fortement leur biodisponibilité. Le document du Joint Research Centre d'Ispra de l'Union Européenne (ECB M.Pavan et al 2006) donne des critères supplémentaires de limitation de la bioaccumulation. (Voir ces critères en 5.5).

## Les extensions de la notion de BCF

Par extension de la notion de bioaccumulation, on a proposé des BCF pour tous les transferts de substances depuis le milieu environnant à travers des membranes biologiques. C'est ainsi que l'on parle de BCF sol/plante pour caractériser l'absorption de polluants par la plante à partir du sol. Mais toutes ces extensions n'ont pas toujours fait l'objet de tests normalisés et il faut donc les considérer avec beaucoup de prudence, car ces BCF dépendent souvent non seulement de la substance, et de l'espèce, mais aussi des caractéristiques du milieu.

Ces extensions comportent de nombreuses causes d'incertitude, en particulier l'estimation de la **mobilité** et de la **biodisponibilité**, importante pour les substances hydrophobes, aisément captées par les matières organiques en suspension ou dissoutes, dans l'eau, les sédiments et les sols, telles que les acides humiques et fulviques, et certaines de ces extensions de la notion de BCF ne peuvent être évaluées à partir des critères habituels avec quelque chance de succès, en l'absence de mesures dans les conditions réelles de l'environnement. Il a été ainsi démontré que la bioaccumulation d'une plante dépendait à la fois de la substance, du milieu environnant et de la nature de la plante (D.Baize INRA, et International Standardisation Organisation)

Pour la bioaccumulation des espèces aquatiques, il faut aussi noter que les tests de laboratoire sont pratiqués avec une biodisponibilité maximale, du fait de l'absence des matières organiques naturelles qui peuvent rendre la substance non biodisponible dans le milieu naturel. La biodisponibilité est donc plus faible dans le milieu naturel. Le TGD en tient compte en corrigeant la PEC en fonction de la teneur en MES. (Voir 7.3.3).

**Remarque :** Pour l'évaluation des BAF des substances hydrophobes pour le milieu aquatique, Parkerton et al. (2001) repris par ECETOC, proposent d'éliminer l'hypothèse biodisponibilité de la substance dans l'eau en pratiquant des tests de bioaccumulation dans lesquels la substance est administrée par la nourriture et non plus par mise en solution dans l'eau. Ayant déterminé la demi-vie  $T_{1/2}$  d'épuration, on peut en déduire la constante cinétique d'épuration  $k_{ep}$  par la relation  $T_{1/2} = \ln 2 / k_{ep}$  ou  $0,693 / k_{ep}$  d'où  $k_{ep} = 0,693 / T_{1/2}$

Le BCF étant le rapport entre les constantes cinétiques d'absorption et d'épuration :  
 $BCF = k_{up} / k_{ep}$

$K_{up}$  étant la constante cinétique de la phase d'absorption de la substance (uptake)

Des tests de détermination du BAF par exposition par la nourriture sont en cours de normalisation.

## **La représentativité des tests de bioaccumulation du laboratoire**

L'UNEP/IPCS confirme ce qui précède ; « *Les tests de laboratoire sont en général conduits avec de l'eau filtrée et contenant peu de matières organiques. Dans ces conditions, la biodisponibilité des substances testées est maximale comparée à celle du milieu naturel où les concentrations en matières organiques et en matières en suspension sont plus élevées* » (UNEP/IPCS training module n°3 Section B Environmental Risk Assessment). Or, dans l'environnement on peut relever des rapports entre concentration biodisponible et concentration totale très inférieurs à 1. La proposition de Parkerton répond au problème de la représentativité des tests de laboratoire, mais il reste posé pour l'évaluation de la biodisponibilité dans l'environnement, pour laquelle des tests de mesure dans le milieu sont en développement. (Voir 7.3.4 et 10) Autre problème de représentativité : certaines substances ont des BCF variables en fonction de la concentration. Pour les métaux, par exemple, le BCF peut décroître avec l'augmentation de la concentration. La représentativité n'est donc acceptable que pour des concentrations de même valeur que la concentration du milieu étudié.

## **5.3 Toxicité**

L'évaluation de la toxicité est complexe et requiert un jugement d'expert pour évaluer les données toxicologiques disponibles. Les effets toxiques concernent la toxicité aiguë, subchronique et chronique, les effets long terme tels que cancérogenèse, mutagenèse, tératogenèse, toxicité pour la reproduction, toxicité neurotoxique et impact sur le système endocrinien. Les VTR utilisées pour les études d'impact sur la santé sont en général des valeurs de toxicité chroniques.

Les critères PBT de l'Union Européenne sont les suivants pour la **toxicité** ;  
NOEC Chronique < 0,01 mg/l ou NOEC chronique pour les oiseaux < 30 mg par kg dans la nourriture, ou classement CMR catégories 1 et 2 ou évidence sérieuse de toxicité chronique telle que perturbation endocrinienne. Le terme « évidence sérieuse » peut prêter à discussion pour des « candidats » non encore évalués. La perturbation endocrinienne, pour les produits chimiques identifiés, ont un pouvoir endocrinien souvent inférieur à un cent millième ou à un millionième de celui de l'œstradiol naturel et de l'éthinylestradiol, utilisé comme contraceptif et que l'on peut doser dans les rivières, en particulier à la sortie des stations d'épuration urbaines, à un niveau de plusieurs nanogrammes par litre ! Les effets perturbateurs endocriniens des substances chimiques sont souvent observés à des concentrations largement supérieures aux concentrations rencontrées dans l'environnement.

Un classement des substances « endocrine disruptors » à partir d'une liste de 553 candidats est à l'étude en Europe. 118 de ces substances sont déjà réglementées. Une liste prioritaire de 94 substances a été établie. Le classement comprend 4 catégories : CAT 1 Au moins une étude montre des effets de perturbation endocrinienne sur un organisme intact. CAT 2 Indication de



potentiel de perturbation endocrinienne sur la base de tests *in vitro*. CAT 3a pas de preuves d'une action suivant les données disponibles. CAT 3b Données insuffisantes pour classement.

Voir [http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/sec\\_2007\\_1635\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/sec_2007_1635_en.htm) ou sur le site ; [http://ec.europa.eu/environment/endocrine/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/endocrine/index_en.htm) .

Un classement des substances reprotoxiques (en 3 classes) est disponible (Afsset : Rapport 2007 et INRS : document ED 976, et INVS :

<http://www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/pdf/4-2.pdf>

Une liste des substances cancérigènes classées par le CIRC actualisée en Septembre 2009 est proposée par l'Association Toxicologie-Chimie (CNAM) sur

<http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/circ.pdf>

(Au total 935 agents (produits chimiques, groupes de produits, mélanges complexes, agents physiques, agents biologiques, expositions professionnelles et habitudes sociales), regroupant les évaluations des monographies du CIRC) ou par l'AFSSETS sur

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>

#### **5.4 La recherche des substances PBT dans les effluents**

Dans la pratique, la recherche de substances PBT dans un effluent se fera par l'examen des valeurs de  $K_{OW}$  par extraction dans l'octanol. Puisqu'il existe une corrélation entre les valeurs de  $K_{OW}$  des substances d'un effluent et le temps de rétention de la substance en chromatographie liquide, on peut donc utiliser la HPLC pour déterminer dans un effluent la présence de substances éventuellement bioaccumulables en étalonnant le temps de rétention avec des substances à  $\log K_{OW}$  connus. Cette sélection sera suivie d'une identification et vérification des critères pertinents, pour les Log Kow supérieurs à 4,5.

On trouvera en Annexe 4 une traduction en français du texte EUROCHLOR qui a servi de base à celui du CEFIC, et les données sur lesquelles ont été établis les critères de bioaccumulation proposés.

#### **5.5 Les effets indirects. Toxicité secondaire**

- Parce que les substances bioaccumulables sont susceptibles de se retrouver dans la chaîne alimentaire, le schéma de caractérisation des risques du tableau I doit être complété pour ces substances par l'analyse d'éventuels effets indirects : les substances bioaccumulables peuvent en effet être présentes dans les poissons, les mammifères ou oiseaux qui se nourrissent des poissons, éventuellement dans les cultures et les produits d'élevage, et dans l'alimentation de l'homme. L'étude d'éventuels effets indirects est nécessaire lorsque la substance a un Kow supérieur à 1000 ou qu'elle est adsorbée à plus de 10 % sur les sédiments, sauf si des phénomènes tels que l'hydrolyse, la photolyse ou l'évaporation réduisent sa demi-vie à quelques heures dans le compartiment (12 h selon le RIVM). (Voir 7.5.2)
- **La taille de la molécule** peut aussi s'opposer à la bioaccumulation. Les critères de non transfert à travers les membranes biologiques sont selon ECETOC et OCDE, et plus récemment selon le JRC (ECB Pavan et al. 2006)

**PM > 700 (500 selon UBA 1990) ou BCF < 2000 : non bioaccumulable**  
**PM > 1100 (BCF < 5000) non bioamplifiable (JRC)**  
**Longueur de la chaîne moléculaire > 3.2 nm (5,5 nm selon OCDE 1995) 43 A selon JRC : non bioaccumulable, non bioamplifiable**  
**Section transversale moléculaire > 1.05 nm, 17,4 A selon JRC : non bioamplifiable**  
**Faible solubilité dans les lipides. Le JRC donne un chiffre : solubilité dans l'octanol inférieure à 0,002 PM en mg/l**

Les substances susceptibles de former des complexes dans le milieu naturel, par exemple par l'action des matières organiques naturelles, ou par complexation des éléments traces, peuvent entrer dans les critères ci-dessus. De ce fait, leur bioaccumulation peut être réduite dans de larges proportions

**A cause de leurs effets indirects, les substances PBT sont particulièrement visées par les analyses de risques.** Elles doivent donc être conservées lors de la sélection des substances en vue de quantification des risques. Le règlement REACH se propose en particulier d'appliquer une procédure d'autorisation ou d'interdiction pour ces substances. C'est dire toute l'importance de la détermination des critères P, B, et T les plus pertinents.

## **6. La sélection des substances pour l'analyse de risques**

Même si la rubrique du Tableau I « sort dans l'environnement » doit être étudiée de façon très exhaustive, une sélection s'impose pour la quantification des risques.

### **6.1. Sélection des substances par l'impact sur l'homme et l'environnement**

L'US EPA dans son règlement « Superfund Act » admet de ne retenir que les substances **responsables de 95 % de l'impact.**

Il est donc nécessaire de pondérer les quantités émises par un **facteur de pondération**

**Pour les émissions dans l'air**, on peut utiliser la valeur limite d'exposition professionnelle (bien que cette valeur ne soit pas utilisable pour le public en général). Une valeur élevée signifie une moindre dangerosité. On placera donc la VLEP au dénominateur. Puis la liste étant normée à 100 %, on prendra les 95 % des valeurs pondérées.

Il est également possible d'utiliser les RfD<sub>i</sub> référence doses inhalation ou RfC, référence concentrations de l'US EPA. Ces valeurs toxicologiques de référence sont publiées sous forme de doses journalières admissibles ou de concentrations maximales admissibles dans l'air. **Ce dernier choix est plus pertinent car ces valeurs sont utilisables ultérieurement lors de l'étape de quantification des risques, contrairement à la VLEP.**

**Pour les émissions dans l'eau** le facteur de pondération sera la PNEC (voir définition de cette concentration dans le texte « Détermination des normes de qualité environnementales, chapitre 2) mais ce facteur peut être aussi une NOEC<sup>1</sup> poisson, voire un résultat de toxicité chronique. Plus la PNEC est élevée, moindre est la dangerosité, on placera donc la PNEC au dénominateur. Même chose pour les NOEC ou tests de toxicité chronique..

**Dans tous les cas, les substances CMR seront conservées pour quantification. De même que les PBT.**

Pour les substances **génétoxiques**, le facteur de pondération est l'excès de risque unitaire ERU. (Oral ou inhalation slope factor pour l'US EPA) La dangerosité augmente avec le ERU, il sera donc placé au numérateur. On peut aussi utiliser les CR (carcinogenic risk) inhalation et ingestion publiés par le RIVM. (National Institute of Public Health and Environmental Protection des Pays Bas)

### **6.2 Par comparaison au bruit de fond :**

Une deuxième méthode d'élimination est la comparaison avec le bruit de fond (**background level**) et l'importance de la contamination attendue par rapport à ce bruit de fond. Ceci est particulièrement nécessaire pour les éléments traces dont on trouvera les valeurs de bruit de fond dans l'ouvrage de l'Académie des Sciences – Rapport n°42 - Contamination des sols par les éléments traces. Les risques et leur gestion – Lavoisier (1998). Une concentration double ou triple du « bruit de fond » pour les substances organiques, est en général acceptée sans quantification du risque<sup>2</sup>. Pour les éléments traces, on a développé une notion de « risque

<sup>1</sup> No observed effect concentration.

<sup>2</sup> **Remarque importante : compte tenu des marges souvent très élevées incluses dans les critères de toxicité (VTR) il n'est pas inutile de vérifier que le niveau de « bruit de fond » n'est pas jugé dangereux, ce qui peut éventuellement mettre en doute la valeur du critère de toxicité, sauf pour les métaux pour lesquels la notion de « risque ajouté » peut être admise.**

ajouté » d'ailleurs contestée par le CSTEE. (Voir 9.1) **Une table des valeurs du fond géologique naturel, pour les principaux métaux, en France**, a été établie par l'INRA sous le nom de **programme ASPITET**, (responsable du programme Denis Baize) : métaux retenus : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, plomb, thalium, zinc. ([www.inra.fr/dpenv/baizec39.htm](http://www.inra.fr/dpenv/baizec39.htm))

Pour les éléments traces, le rapport RIVM 601 501 029 (2005) Van Vlaardingen et al. « Environmental risk limits for 9 trace elements », s'intéresse au béryllium, vanadium, cobalt, sélénium, molybdène, étain, antimoine, baryum, thalium. Et fournit de nombreuses références de toxicité, et des concentrations pour les eaux de nappe, les sédiments et les sols. L'INERIS a publié en 2008 le rapport DRC-08-94882-15772A : « Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France » (C.Déléry et C.Mandin) qui concerne un assez grand nombre de substances, mais principalement les éléments traces.

**Les substances souvent présentes dans l'environnement** : Dans l'étude de la toxicité secondaire pour l'homme, il ne faut pas négliger les sources provenant de la nourriture réputée non polluée, particulièrement pour les éléments traces qui sont présents dans de nombreux milieux, mais aussi pour les HAP et autres substances largement présentes dans l'environnement général.

A titre d'exemple, les poissons pêchés en mer peuvent contenir jusqu'à 500 µg de mercure<sup>3</sup> par kilo de poids frais, et jusqu'à 1 000 µg pour certaines espèces en bout de chaîne (thon, bar, raie, espadon...). (400 µg en moyenne à la criée de Lorient, selon l'INERIS). La fumaison est une source importante d'ingestion de HAP<sup>4</sup>. Le poisson fumé de façon traditionnelle peut contenir plus de 50 µg/kg de HAP. Le Règlement Européen 1881/2006 fixe la teneur maximale en benzo-a-pyrène de la viande et du poisson fumés à 5 µg/kg., en ignorant d'ailleurs d'autres HAP tout aussi toxiques. Les céréales contiennent du cadmium provenant des engrais naturels ou synthétiques. L'épandage de boues activées des traitements biologiques, bien que réglementé, apporte certains éléments aux terres cultivées, en particulier des HAP et des éléments traces, mais aussi des résidus médicamenteux.

### **6.3 Les critères de sélection des substances**

La circulaire n° 2006-234 du 30 mai 2006<sup>5</sup> relative aux modalités de sélection des substances chimiques et le choix des valeurs toxicologiques de référence, précise à l'attention des DASS : *« je vous demande de vérifier qu'ont été privilégiées dans la sélection des substances pour lesquelles un niveau de risque élevé est attendu d'après la sévérité des effets (intensité, curabilité, réversibilité) les substances cancérigènes classées I par le CIRC (cancérigènes certains pour l'homme), l'importance de la contamination attendue par rapport au bruit de fond, les niveaux d'exposition, la fréquence d'exposition, le nombre de personnes susceptibles d'être exposées ... ».*

---

<sup>3</sup> Norme européenne pour la commercialisation du poisson portée à 1 000 µg/kg pour certaines espèces.

<sup>4</sup> Hydrocarbures polycycliques aromatiques.

<sup>5</sup> Direction Générale de la Santé – Ministère de la Santé.

L'Institut de Veille Sanitaire a publié **un guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact** (Janvier 2000) destiné aux professionnels des services de l'Etat en charge de l'analyse des études d'impact (DRIRE et DASS) qui précise quelques principes de sélection des substances utiles à connaître.

Le guide précise : « *sous réserve d'une justification des critères de sélection, il peut être procédé à un choix raisonné d'un nombre limité de polluants éventuellement combiné à l'utilisation d'indicateurs globaux. A cet égard, les critères suivants peuvent être utilisés : importance des émissions nocivité (cancérogénicité, effet immunologique endocrinien ou neurologique), bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, substance persistante dans l'environnement, sensibilité particulière d'un groupe d'individus existant dans la population exposée, synergie avec les autres polluants* ».

L'INERIS écrit dans son guide méthodologique pour l'évaluation de l'impact sanitaire des rejets des raffineries de pétrole (INERIS Juin 2003) : « *Il est important de souligner qu'une évaluation de risque sanitaire (ERS) ne peut pas être exhaustive dans sa quantification. La démarche implique le choix de « traceurs du risque sanitaire » parmi la liste la plus complète possible des substances émises* » Les critères de choix proposés sont sensiblement identiques à ceux de l'Institut de Veille Sanitaire :

- la quantité émise
- la dangerosité de la substance
- la persistance dans l'environnement et la bioaccumulation

L'INERIS ajoute « la perception particulière de la population vis-à-vis de telle substance... » critère qui relève du domaine émotionnel, mais qui n'est peut-être pas à négliger.

**Dans tous les cas, les critères de sélection devront être explicités dans l'étude.**

## **Le problème de la sensibilité analytique**

Suivant la dangerosité des substances le besoin d'une plus grande sensibilité analytique apparaît. Mais en quantification des risques, la règle à appliquer est simple : on supposera que la substance dosée à X µg/l de sensibilité analytique et non détectée est à une concentration de X µg/litre. Même si la concentration réelle est inférieure. L'analyse de risque peut montrer l'absence de risque à ce niveau. Il n'est donc pas nécessaire d'affiner. Dans le cas contraire on recherchera la concentration réelle en augmentant la sensibilité analytique. D'une façon générale, la sensibilité analytique nécessaire est indiquée par la valeur de la PNEC ou de la norme de qualité environnementale, ou du niveau des concentrations sans effets. (NOEC)

## **7. L'analyse des risques, méthodologie générale. Caractérisation du risque pour l'homme (volet santé de l'étude d'impact)**

### **Introduction**

Une étude d'impact est une étude locale, basée sur des conditions particulières et non génériques. Or il se trouve que la méthodologie officielle Européenne a plutôt pour objectif de déterminer les risques présentés par la fabrication et l'usage de substances chimiques en général, et que le Guide Technique TGD a été établi à cette intention. Ces méthodes proposent des approches standards que l'on retrouve dans la plupart des « Risk Assessment Reports » de l'Union Européenne. Le Comité Scientifique pour la Toxicologie, l'Ecotoxicologie et l'Environnement indique que « l'usage de coefficients de partition standards tels que suggérés par le TGD, ne sont pas appropriés pour une analyse de risques spécifique où des valeurs mesurées représentent des échantillons d'eau, de matières en suspension ou de sédiments. » (CSTEE 2004) S'il est commode d'utiliser des valeurs génériques, il est cependant recommandé d'utiliser dans la mesure du possible des données mesurées, **en particulier lorsque les calculs basés sur des valeurs génériques indiquent l'existence d'un risque.**

La démarche comprend 4 phases :

- **Identification des dangers**
- **relations doses effets des substances,**
- **évaluation de l'exposition des cibles,**
- **caractérisation des risques pour ces cibles. :**

### **7.1 Identification des dangers**

Il s'agit de définir les sources et les vecteurs que l'on retiendra pour quantification des risques, conformément au schéma du Tableau 1. Les critères de sélection ont été explicités plus haut. Des substances pourront être regroupées par famille dont on déterminera le « traceur » de risque sanitaire c'est-à-dire la substance la plus représentative de la famille, pour laquelle l'absence de risque entraîne l'absence de risque pour l'ensemble.

L'identification des dangers est ainsi définie par l'Institut de Veille Sanitaire et l'AFSSET : « *l'identification des dangers* consiste à répertorier (i) les substances ou agents rejetés dans l'environnement et (ii) les informations sur les dangers (effet sanitaire indésirable) afférents à chacun d'entre eux. Une éventuelle sélection s'appuiera sur un certain nombre de critères tels que la quantité de substance rejetée, ses effets toxiques, la nature des données toxicologiques (animales ou humaines) » (InVS 2007)

### **7.2 Les rapports doses - effets. Valeurs toxicologiques de référence VTR**

Réunir ces données représente un travail important de recherches bibliographiques, ou d'études expérimentales, qu'un site en activité aura initié pour les substances encore présentes sur le site. et retenues dans l'analyse des risques. La relation doses-effets a pour but de définir une relation quantitative entre les doses ou les concentrations ingérées ou inhalées et les effets

toxiques correspondants. Ces relations permettent de définir des **valeurs toxicologiques de référence**.

**Les sources utilisables :** (Voir aussi Annexe 4)

Le programme de l'Union Européenne « Existing Chemicals » et les recueils de données HEDSET qui ont constitué la première étape de ce programme, seront une source utile de données, accessibles sur le site de l'European Chemical Bureau, (Ispra, Italie). La banque de données ESIS pour European Chemical Substances Information System (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=dat>) fournit les données physico-chimiques, les données environnementales, l'écotoxicité, la toxicité et parfois l'analyse de risques, de 2604 substances. L'inconvénient de cette source est la discordance de certaines données, parfois très différentes, et l'absence de sélection. Le programme européen « Existing Chemicals » a élaboré un certain nombre d'analyses de risques pour des substances considérées comme prioritaires. Il existe 138 « draft reports » et 97 « final reports ». Ces rapports ont fait l'objet d'une revue critique importante, contrairement aux données ESIS. Ce qui n'empêche pas le CSTE de contester certaines de leurs évaluations. On trouve ces études sur le site : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora> (Les nouveaux rapports sont aujourd'hui de la responsabilité de l'European Chemicals Agency ECHA <http://echa.europa.eu/>)

L'OCDE publie sur son site des OECD SIDS Initial Assessment of HPV chemicals (High production volume chemicals). Mais il existe d'autres sources, telles que les monographies de l'International Programme on Chemical Safety (UNEP, WHO, ILO) « Environmental Health Criteria », publiées par l'Office Mondial de la Santé à Genève, consultables sur le site de l'OMS [http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc\\_numerical/en/index.html](http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_numerical/en/index.html) ainsi que les bases de données de l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis, et de l'Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (ATSDR), accessibles par Internet. Health and Environment Canada publie également des « risk assessment reports » pour les substances de ses listes prioritaires PSL1 et 2.

**Pour les données toxicologiques, six bases de données sont privilégiées en France par la Direction Générale de la Santé. Ce sont IRIS et ATSDR (USA) OMS, RIVM (Pays-Bas), Health Canada, California EPA (DEHHA)<sup>6</sup>.**

Une source utile est la base ITER de TERA (Toxicology Excellence for Risk Assessment) qui regroupe des données de plusieurs origines. ITER est accessible en ligne sur : [http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub\\_search1.cfm](http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub_search1.cfm)  
ITER est également accessible sur TOXNET (Voir Annexe 4) <http://toxnet.nlm.nih.gov>

L'US EPA publie également une base de données HEAST « Health Effects Assessment Summary Tables » (2003) et l'ATSDR publie des « Toxicological Profiles » sur [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles)

---

<sup>6</sup> Voir références internet en annexe 4.

**Pour l'écotoxicologie**, ECETOC a publié un Technical Report n°56 : Aquatic Toxicity Database, qui regroupe 6000 données, dont 15% pour le milieu marin. La base de données TOXNET (Toxicology Data Network) contient HSDB (Hazardous Substances Data bank) qui fournit de nombreuses données écotoxicologiques.

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

**Pour les éléments traces**, le rapport de l'Académie des Sciences n° 42, déjà cité « Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion » donne des informations intéressantes sur la toxicité et l'écotoxicité du **mercure, du plomb, du cadmium, du cuivre, du zinc, de l'arsenic, du sélénium, du nickel et du chrome**, ainsi que les relations doses-réponses, et les doses tolérables (WHO, US EPA). On trouvera une intéressante analyse de risques pour le mercure, le cadmium et le plomb dans une étude de l'Institut de Veille Sanitaire ; « Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de fortes doses de produits de la pêche de rivière contaminés par des toxiques de l'environnement » (C. Ricoux et B.Gasztowt) L'Institut National de Santé Publique du Québec a publié une étude intitulée : « validation des critères de la politique de protection des sols et de réhabilitation des sols pollués » dans laquelle les **données de toxicité pour l'homme relatives à l'arsenic, au cadmium, au chrome, au cuivre, au mercure, au nickel, au plomb, au zinc** sont indiquées ( de même que pour le benzène, le toluène , le xylène, les HAP, et d'autres polluants prioritaires au Canada). Le RIVM a publié de nombreux rapports sur les propriétés environnementales des métaux et des éléments traces. En particulier, le rapport 601 501 029 de 2005, déjà cité, fournit des données pour 9 éléments traces : **béryllium, vanadium, cobalt, sélénium, molybdène, étain, antimoine, baryum, thalium**. L'analyse des risques est particulièrement complexe pour les métaux, du fait que leur toxicité dans l'environnement est grandement influencée par la forme du métal (spéciation : forme chimique, métal ion, complexes ; les ions métalliques cationiques ont une grande affinité pour les acides humiques et autres acides organiques des sols) laquelle est influencée par les conditions environnementales : pH, potentiel redox, granulométrie, humidité, taux de matières organiques du sol. En outre certains métaux sont susceptibles de **méthylation** dans l'environnement, abiotique ou biotique : **As, Cd, Hg, Pb, Se, Sn**. D'autres sont indispensables à la vie et sont des nutriments : **Fe 2 et 3, Cu 0, 1, 2, Zn 2, Cr 3, Co 2,3, Mn 2,4, Mg 2, Se 2,4, 6, Mo 4,6** mais ils sont toxiques au-delà d'une certaine dose...Il existe une abondante littérature sur les éléments traces qui sont en nombre limité et ont été beaucoup étudiés. Le CNEEIC a publié en 2009 une étude bibliographique : Les propriétés environnementales des éléments traces, consultable sur le site [www.cneeic.org/publications](http://www.cneeic.org/publications)

### **Les fiches de données toxicologiques et environnementales**

L'INERIS a publié environ 70 Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances prioritaires, qui sont des compilations des données publiées par l'OMS, l'US EPA, l'ATSDR, le RIVM et Health Canada, accessibles sur le site [ineris.fr](http://ineris.fr). Les « Toxicological Profiles » de l'ATSDR sont très complets de même que les données de la base IRIS de l'US EPA et ses « Technical Factsheets » On consultera aussi avec profit les « Assessment Reports » de Health Canada sous la rubrique : « Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List (PSL1 et PSL2) Assessment Reports » et pour les



substances chlorées les plus courantes, les « marine risk assessments de EUROCHLOR disponibles sur <http://www.eurochlor.org/science>

Ifremer a publié également des Fiches de synthèse pour les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'Eau (IFREMER 2005 C.Tessier et al.)

#### **Les références et adresses internet des sources de données sont en annexe 4.**

Mais ces sources ne fournissent des données que pour un nombre limité de substances, même si certaines sont assez larges. Il est donc souvent nécessaire de constituer une compilation des données de la littérature. Celles-ci se révèlent parfois très dispersées : Pour le risque inhalation du benzo-a-pyrène, l'OMS a déterminé en 1996 un risque de  $8,7 \cdot 10^{-5}$  pour une exposition à 1 ng/m<sup>3</sup> la vie durant. Mais cette valeur est controversée car elle résulte d'études épidémiologiques sur des personnels de cokeries exposés en réalité à un mélange de substances cancérigènes. A partir d'études par inhalation sur des hamsters, l'Agence EPA de Californie (OEHHA) a calculé un risque de  $1,1 \cdot 10^{-6}$  pour la même exposition de 1 ng/m<sup>3</sup> la vie durant ( Unit Risk de  $1,1 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  1994) L'US EPA proposait à la même époque une valeur plus élevée de  $1,7 \cdot 10^{-6}$ . Aujourd'hui, cette valeur ne figure plus dans la base IRIS. Le CSTEE a commenté en 2001 la VTR de l'OMS et fait remarquer que les HAP dans l'atmosphère sont en général associés aux particules, ce qui réduit leur biodisponibilité. (Opinion of CSTE on the Position Paper on ambient air pollution by PAHs. Fév. 2001)

**La difficulté dans ce travail est donc de sélectionner des données fiables et d'éliminer celles - en général trop anciennes - qui n'ont pas de références sérieuses de protocoles expérimentaux.** ECETOC faisait remarquer en 1997 que sur 1108 données de NOEC ou LOEC de la littérature, seules 248 remplissaient les critères de qualité nécessaires pour une analyse de risque environnementale. (ECETOC TR073 The value of aquatic model ecosystem studies in ecotoxicology 1997)

Ainsi, pour la détermination des BCF facteurs de bioconcentration, à l'aide de carbone 14, l'ATSDR fait remarquer que de nombreuses études ont comptabilisé les métabolites avec la substance elle-même. Il en résulte des valeurs excessives de BCF pouvant excéder de 10 à 20 fois la valeur réelle. Pour les substances peu solubles, des ajouts excessifs de solvants, tels que l'éthanol, ont faussé le résultat des mesures, en particulier pour la toxicité vis-à-vis de la faune aquatique juvénile, en augmentant apparemment celle-ci dans de grandes proportions. La fiabilité des sources utilisées est donc primordiale. Certains organismes officiels ont recours à la **quantification par la structure de la molécule (Quantitative Structure Activity Relationship QSAR)**, dont les résultats doivent être considérés avec prudence, pour une analyse de risque.

#### **Les données obtenues par modélisation SAR ou QSAR**

**La modélisation SAR** se fonde sur la connaissance acquise sur des structures « semblables » en utilisant un principe de similarité. **La modélisation QSAR** se fonde sur des algorithmes statistiques spécialisés développés à partir des banques de données existantes. Certains auteurs ont aussi déterminé des « structures d'alerte » pour des propriétés spécifiques comme la persistance, la bioaccumulation, et même la réactivité vis-à-vis de l'ADN. Le Règlement

REACH consacre un de ses chapitres (R6) à l'utilisation de ces concepts, et indique que la réglementation Européenne y a fait appel, en particulier pour la mise à jour de l'Annexe 1 de la Directive 76/464 CEE (liste des substances prioritaires), et dans la détermination des critères de persistance et de bioaccumulation. (Le résultat n'est pas convaincant...) On peut reconnaître à ces techniques un moyen d'alerte ou de sélection pour études plus approfondies, mais l'utilisation en réglementation est discutable compte tenu du manque de fiabilité constaté par comparaison avec des résultats expérimentaux. On peut citer à cet égard l'ATSDR qui écrit dans son document « ATSDR Cancer Policy Framework » (1993) : *ATSDR reconnaît que beaucoup de jugement d'expert est nécessaire pour interpréter les résultats (obtenus par ces techniques) du fait que ces résultats doivent être validés. De plus, l'Agence reconnaît que les conclusions dérivées de ces applications ne peuvent pas remplacer actuellement les tests toxicologiques et les études épidémiologiques.* » Mais la pression exercée pour réduire les tests de laboratoire sur animaux encourage évidemment l'usage des modélisations SAR et QSAR et on peut donc s'attendre au développement de ces méthodes.

**Note :** Il sera utile dans une étude d'impact de résumer les substances retenues et les VTR choisies dans 2 tableaux (ingestion et inhalation) qui fourniront en outre les références des VTR et les effets toxiques, de façon à pouvoir appliquer les règles d'additivité des risques prévues par la méthodologie. (Voir 7.4.3)

### **Les normes de qualité environnementales**

Les données relatives aux relations concentration ou dose et effets, permettent aux autorités en charge de l'environnement de définir des « normes de qualité environnementales » ou des normes de qualité pour l'eau potable, ou l'air ambiant. (Voir chapitre II). De telles normes sont publiées par l'Office Mondial de la Santé<sup>7</sup> mais aussi par différents pays et par l'Union Européenne.. L'application de la Directive IPPC (Integrated Prevention Pollution Control) 96/61 CE au J.O. des Communautés Européennes du 10 Octobre 1996, oblige la Commission Européenne à publier les « normes de qualité » définies à l'Article 2 comme « une série d'exigences devant être satisfaites à un moment donné par un environnement donné ou une partie spécifique de celui-ci, telles que spécifiées dans la législation communautaire ».

L'arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme d'action national contre la pollution des milieux aquatiques de certaines substances (JO du 13 juillet 2005) fournit des normes de qualité des eaux pour ces substances prioritaires qui, bien sûr, seront particulièrement recherchées lors du bilan de fonctionnement. La circulaire DCE 23 du 7 mai 2007 définit des normes de qualité environnementales provisoires pour les 41 substances impliquées dans l'état chimique des masses d'eau ainsi que les substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Il faut cependant noter que la Direction Générale de la santé ne retient pas les normes de qualité comme pertinentes en analyse de risques pour la santé, car elles dérivent d'une dose journalière admissible et qu'il est préférable d'utiliser ces VTR directement. (Voir Chapitre 2) **Mais une norme de qualité peut être locale alors que l'établissement de PNEC locales n'est pas de pratique**

---

<sup>7</sup> Guidelines for drinking Water Quality, Vol. 1, Recommendations WHO 1211 Genève (1993).

**courante.** Il faut aussi remarquer que les normes de qualité des eaux de surface publiées par l'Arrêté du 30 juin 2005 sont souvent égales aux valeurs des PNEC eau douce, mais le Ministère considère ces valeurs comme provisoires. (Circulaire du 7 mai 2007 DCE/23). En effet, la tendance actuelle dans l'Union Européenne est de déterminer des EQS (Environmental Quality Standards) qui protègent à la fois la faune aquatique et l'homme et les prédateurs par l'intermédiaire de la nourriture et de la boisson. (P.Lepper 2004) Il faut aussi remarquer que l'établissement de normes de qualité intrinsèques d'une substance ignore la notion de biodisponibilité, importante pour les sols et les sédiments. En effet cette biodisponibilité dépend de facteurs propres au milieu.

### **7.3. Recherche des valeurs d'exposition des cibles**

Pour chaque substance retenue dans la quantification et pour chaque cible, on calculera ou mesurera des valeurs d'exposition des cibles.

#### **7.3.1 Les valeurs d'exposition pour les émissions atmosphériques**

Le guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact publié par l'Institut de Veille Sanitaire en janvier 2000, préconise le recours à la modélisation ou à l'analyse d'échantillons prélevés dans le milieu environnant des installations existantes. Pour un projet nouveau, seule la modélisation permet d'évaluer les niveaux d'exposition prévisibles.

**Le modèle permet de déterminer pour chacune des substances émises à l'atmosphère et pour chaque débit d'émission, sur chaque direction de la rose des vents du site, la dispersion de la substance en tenant compte des vitesses du vent, et des conditions de stabilité sur chaque direction. On obtient ainsi des courbes d'iso-concentration sous forme de pétales** que l'on superpose à la carte de l'environnement des sites, les pétales étant de plus en plus larges lorsque la concentration diminue. **La figure 4** donne un exemple de cette étude, effectuée avec le programme ADMS du CERC (Cambridge Environment Research Consultants), également utilisé par l'INERIS dans son guide méthodologique de l'impact sanitaire des raffineries de pétrole. Le programme permet également d'évaluer le dépôt de poussières émises en fonction de la distance à la source. Le programme IEM 2 de l'US EPA est également utilisé, et il en existe d'autres.

#### **7.3.2 Valeurs d'exposition dus aux envolements de poussières.**

Le plus efficace est d'exécuter une campagne de mesures sur les 200 mm de sols supérieurs cultivés ( 100 mm pour les herbages) autour du site dans un rayon déterminé par les analyses L'INERIS fait une différence entre la couche de 1 centimètre supérieure, susceptible d'être ingérée, et les 200 mm suivants. Des substances ayant une solubilité faible et un Koc élevé sont souvent associées aux poussières carbonées et retombent par déposition sèche ou humide sur les sols. Par exemple les dioxines et les HAP, mais aussi des métaux lourds. L'utilisation des engrais entraîne des pollutions, par exemple le cadmium pour les engrais phosphatés et les fertilisants organiques, des métaux lourds pour les boues d'épuration urbaines épandues, des HAP, des dioxines et furanes, des résidus médicamenteux pour les lisiers et composts

d'origine animale. **Les figures 5 et 6** représentent une modélisation des dépôts de PM 10 et PM 2,5 à l'aide du programme ADMS du CERC (Cambridge Environment Research Consultants). Le dépôt en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  et par seconde est transformé en g par  $\text{m}^2$  et par an. Puis mélangé aux 200 mm de terre supérieurs ayant une densité de  $1700 \text{ kg}/\text{m}^3$  (valeur par défaut) soit 340 kg, ce qui fournit la concentration.

**Concentration moyenne en mercure ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) du fait de toutes les sources électrolyse de 200 000 t/an de chlore (1,9 g/tonne de capacité)**

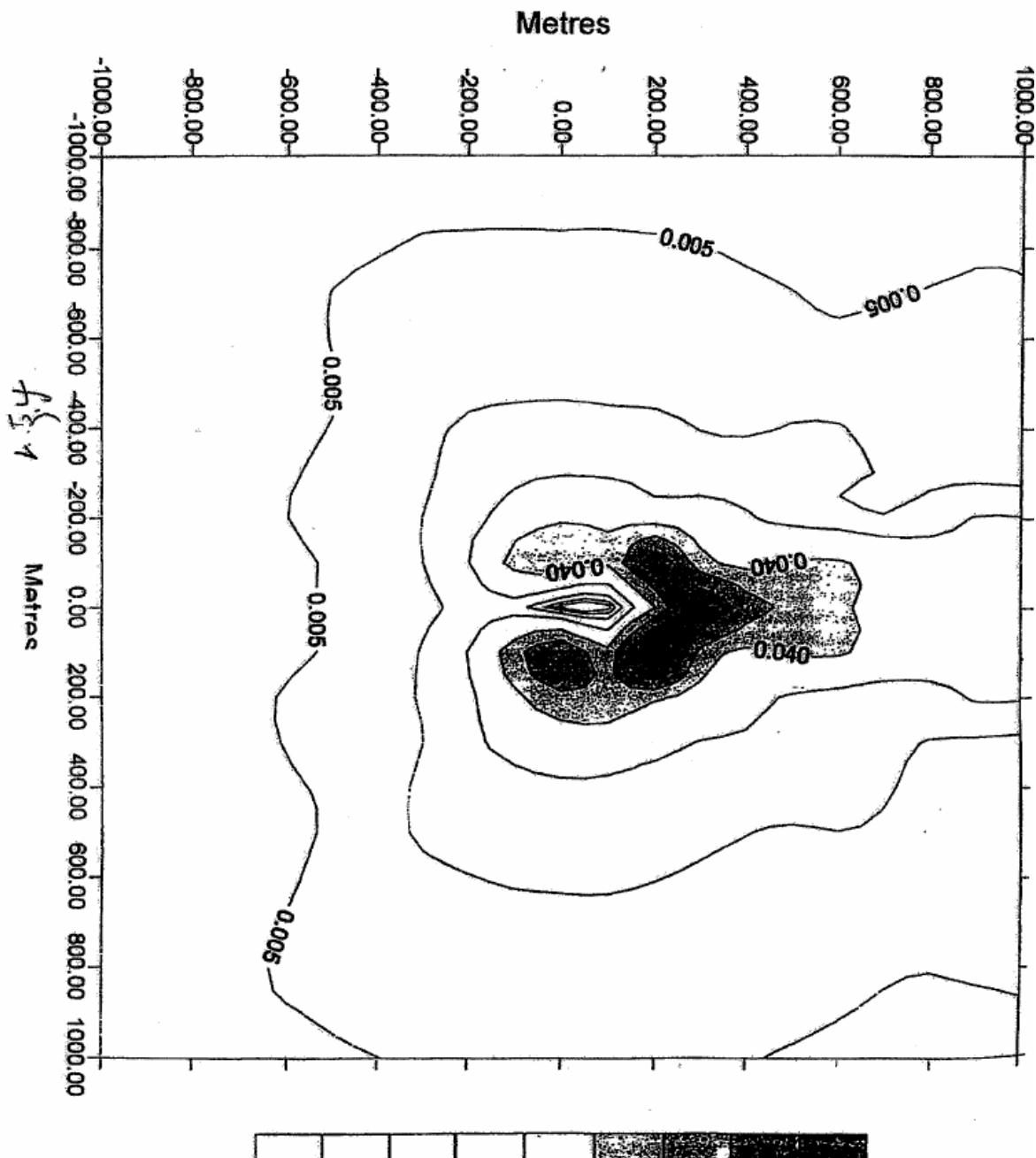
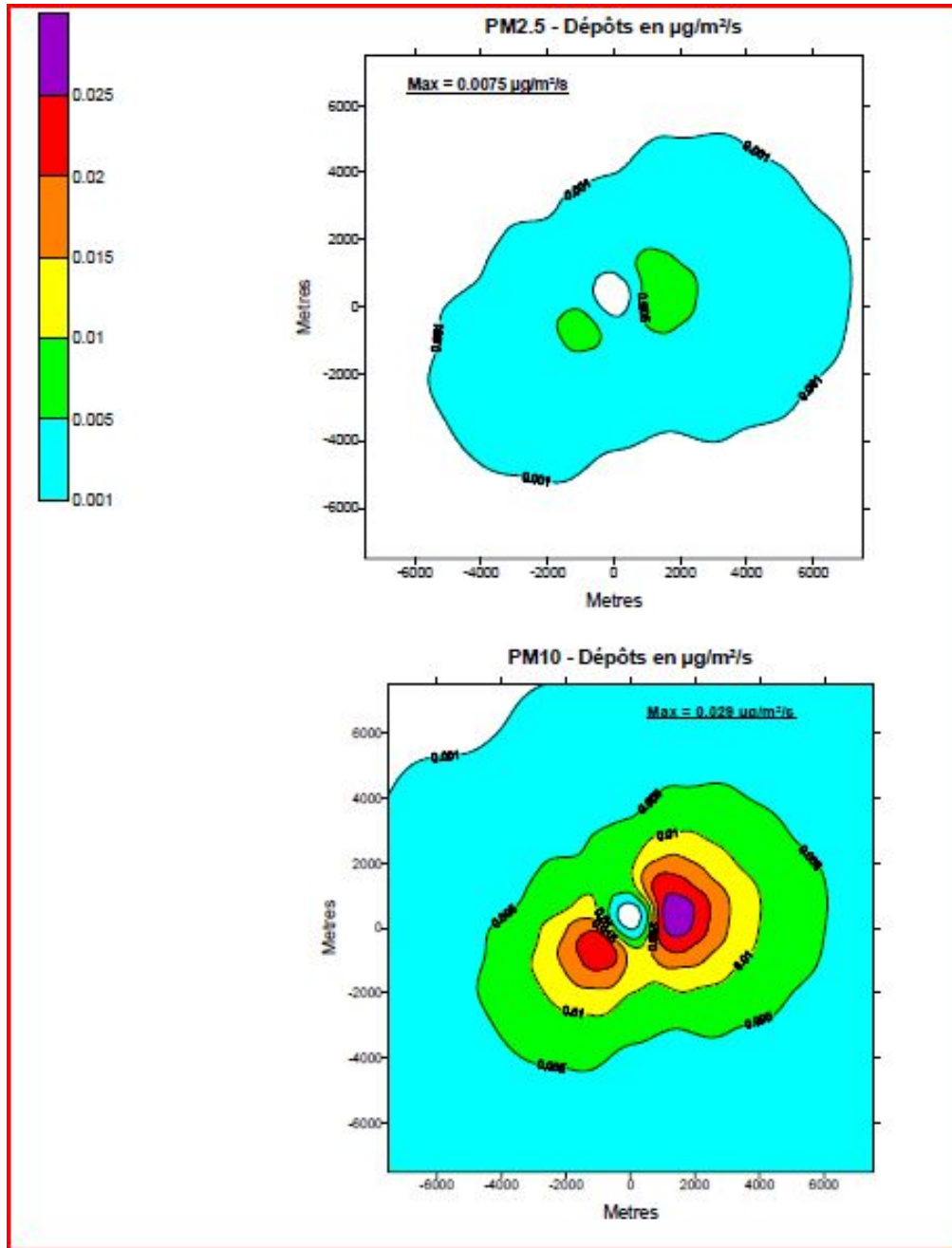


Figure 4

**Exemple de courbes d'iso-concentration pour une émission atmosphérique. Modèle ADMS du Cambridge Environment Research Consultants (CERC)**



**Fig 5 et 6 EMISSION de 420 t/an de PM 10 et 140 t/an de PM2,5 ( source INERIS 2003 )**  
**Exemple de courbes d'iso-concentration pour des retombées de poussières. Modèle ADMS du CERC.**

Suivant la nature des polluants, il y a lieu de tenir compte d'une biodégradation éventuelle, d'une lixiviation possible, ou de phénomènes de ruissellement. Il n'est donc pas très justifié de cumuler le dépôt au cours des années sans correction comme le font pourtant beaucoup d'études.

Des tests normalisés sont disponibles pour évaluer le phénomène de lixiviation, en particulier le test NF- ISO 18772 (2008) qui fixe les lignes directrices relatives aux **essais de lixiviation**.

Les effets de la biodégradation peuvent être estimés par une demi-vie mesurée qui permet de calculer la constante cinétique équivalente. (Voir plus loin aux chapitres 7.4.5 et 9 un exemple de calcul de la concentration stationnaire en admettant un apport constant de substance.)

### **7.3.3 Valeurs d'exposition en milieu aquatique**

#### **Valeur d'exposition dans l'eau ; La PEC Predicted Environmental Concentration**

Pour les eaux souterraines et les eaux de surface, et pour une unité existante, des mesures directes sont préférables et possibles. Dans le cadre d'un projet nouveau, on utilisera le taux de dilution effectif des effluents dans les conditions les plus défavorables, mais après mélange complet. La solubilité d'une substance dans l'eau limite la valeur maximale de la PEC. Une substance ne peut être présente en solution à une concentration supérieure à la solubilité, sauf si elle est solubilisée par d'autres substances, telles que les matières organiques dissoutes. (UNEP/IPCS training module n°3 Section B Environmental risk assessment) L'évolution des concentrations dans une rivière peut être étudiée par un **modèle de fugacité** de classe 3 ou 4, pour tenir compte de l'évaporation, de l'adsorption sur les sédiments, des biodégradations éventuelles, ou de tout autre phénomène de dégradation quantifiable, qui peut intervenir avant le point du prélèvement ou d'exposition de la cible, tel que la photolyse ou l'hydrolyse.

Les valeurs d'exposition, appelées PEC (Predicted Environmental Concentration) doivent aussi tenir compte de la **biodisponibilité** : les matières en suspension, les matières organiques naturelles dissoutes, sont susceptibles de retenir une fraction des substances hydrophobes et des métaux. Ces phénomènes sont encore plus importants pour les sédiments et les sols, si on admet avec Di Toro (1991) que c'est la concentration de l'eau des pores ou interstitielle qui contrôle le transfert aux espèces et la toxicité, hypothèse actuellement admise, au moins pour les substances ayant un Log Kow inférieur à 5 ; Pour le calcul de la PEC eau, le TGD retient l'influence des MES mais pas celle des matières organiques dissoutes, (MOD) qui pourtant ont des effets significatifs. Les teneurs en matières organiques dissoutes, et particulièrement les acides humiques et fulviques, présentent des sites de fixation potentiels de contaminants hydrophobes influençant directement leur biodisponibilité (C.Gourlay 2004, C.Gourlay, M.H.Tusseau-Vuillemin 2005, J.Akkanen 2002). La réduction de la biodisponibilité est attribuée à la formation de complexes entre la substance et la matière organique dissoute, trop larges ou trop polaires pour traverser les membranes biologiques. On trouvera en 8.1 et 8.4 les calculs correspondant à la prise en compte des MOD dans la biodisponibilité, tels que proposés par l'US EPA. La prise en compte de la biodisponibilité est admise par le TGD pour déterminer la PEC des métaux. Le TGD tient compte également de l'influence des MES.

#### **Exemple de calcul de la fraction disponible des substances organiques dans l'eau, suivant le TGD** (Technical Guidance Document de l'Union Européenne 2003)

Dans le milieu naturel les eaux contiennent des matières en suspension, MES, qui peuvent comporter des fractions organiques et du carbone organique susceptible d'adsorber des substances, particulièrement les substances hydrophobes. La fraction de substance en solution s'en trouve donc diminuée. La concentration biodisponible soluble dans l'eau  $C_b$  est calculée par la relation suivante du TGD : (hors incidence des matières organiques dissoutes traitée en 8.1 et 8.4)

$$C_b \text{ (mg/l)} = C \text{ (mg/l)} / (1 + K_p \times C_{ms} \times 10^{-6})$$

Avec

- C (mg/l) concentration en substance de l'eau
- Kp coefficient de partage eau-solides en l/kg (ce coefficient est parfois appelé Kd dans la littérature anglo-saxonne, pour distribution coefficient) (Voir plus loin la définition et la mesure)
- Cms concentration en matières solides en suspension de l'eau de la rivière en mg/l

Le coefficient Kp pour les substances organiques non ioniques peut se déduire de Koc en multipliant ce dernier par la fraction de carbone organique des MES ( $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$ )

Le TGD indique des valeurs par défaut de foc : 10% dans la fraction solide des MES, 5% dans celle des sédiments, 2% dans celle des sols, et fixe une concentration par défaut de MES à 15 mg/l en poids sec

Pour les métaux, la relation du TGD est utilisable, mais la valeur de Kp doit être déterminée directement, le Koc n'ayant pas de signification.

### **Exemple : impact d'un rejet de pentachlorobenzène**

La rivière reçoit un effluent contenant du pentachlorobenzène qui devrait entraîner une concentration de 10 µg/l dans l'eau de la rivière, après mélange total. Le Koc du pentachlorobenzène est de 40000 l/kg. L'eau de la rivière contient 20 mg/l de matières organiques en suspension, à 10% de carbone organique. Le Kp des MES est pris égal à  $f_{oc} \times K_{oc}$  soit  $0,1 \times 40000 = 4000$

$$PEC \text{ µg/l} = 10 / (1 + (4000 \times 20 \times 10^{-6})) = 10 / 1,8 = 5,5$$

(Pour une substance organique,  $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$ , soit dans l'exemple  $0,1 \times K_{oc}$ )

Ce calcul est très sensible à la pertinence de la valeur de Kp. Pour les substances organiques, l'utilisation du Koc signifie que l'on ne tient compte que de la fraction adsorbée sur le carbone, et non de celle qui pourrait être fixée sur les autres constituants des MES, par exemple l'argile. La valeur de Kp est donc sous-estimée. Par ailleurs, la présence de matières organiques dissoutes dans le milieu naturel peut être à l'origine de colloïdes qui ont leur propre Kp. Voir en 7.3.4 les méthodes de mesure du Kp.

Voir en 8.2 le calcul de la PEC en tenant compte des matières organiques dissoutes dans l'eau de la rivière. (Biodisponibilité en milieu aquatique) et en 7.3.4 et 10 les **méthodes de mesure expérimentales** utilisables pour déterminer la fraction biodisponible des métaux et substances organiques hydrophobes dans les eaux et sédiments. **La biodisponibilité est une notion clé qui détermine le comportement d'une substance dans l'environnement et son impact sur les organismes. Elle doit donc être incluse dans l'analyse de risques. (ECETOC Technical Report n° 92) La prise en compte de la biodisponibilité est très incomplète dans le TGD. Mais elle est admise comme « raffinement ».**

## Cas des métaux

La biodisponibilité des métaux est affectée par différents paramètres tels que le pH, la dureté de l'eau, la concentration en matières organiques dissoutes. (P.Lepper 2004). Et le bruit de fond peut être important.

Deux cas peuvent se présenter :

**Le concept de « risque ajouté » est appliqué** : ce cas est accepté par le TGD lorsque le bruit de fond est important par rapport à la concentration ajoutée. La concentration biodisponible à considérer dans le rejet est celle du filtrat à 0,45 µm, bien qu'une certaine fraction soit séquestrée par les colloïdes et les matières organiques dissoutes.

**Le concept de risque ajouté n'est pas appliqué.** Le TGD admet comme « refinement » la proposition du CSTEE de considérer comme PEC la fraction biodisponible du métal, déterminée par une méthode adéquate (Voir 7.3.4 et 10)

**On admet que la PNEC est déterminée en laboratoire avec 100% de biodisponibilité.**

## Valeurs d'exposition en tenant compte des processus d'évaporation, d'adsorption sur les sédiments et de dégradation

La prise en compte de ces phénomènes suppose l'utilisation d'un modèle de fugacité, de classe IV, dans lequel on aura introduit les caractéristiques correspondantes, et en particulier les cinétiques de biodégradation, de photolyse et d'hydrolyse. Le TGD (Part II page 57) admet de considérer une cinétique globale par addition des constantes cinétiques des différents processus biotiques et abiotiques. Des remarques s'imposent : certains tests de simulation de la biodégradation incluent les effets de l'hydrolyse dans les résultats. Et la photolyse n'est active qu'à la surface de l'eau, sur une profondeur qui dépend de la clarté de l'eau, ce qui ne permet l'addition des constantes cinétiques que dans un volume limité, sauf à utiliser une constante cinétique globale mesurée dans l'environnement. Mais la biodisponibilité est mal prise en compte par ces modèles, en particulier la formation de complexes avec les matières organiques naturelles. En outre, certains modèles multimédias ne limitent pas toujours la concentration dans l'eau à la valeur de la solubilité. On peut ainsi lire dans les observations du CSTEE sur le ECB Risk Assessment Report DEHP : « *Selon les résultats du modèle EUSES, la PEC locale varie entre 2,2 et 220 µg/l. Il doit être observé que ces concentrations peuvent excéder la solubilité de la substance de 3 µg/l.* »

**Des méthodes expérimentales permettent d'évaluer la fraction biodisponible** des substances dans l'eau, même en très faible concentration. Ces méthodes indiquées en 7.3.4 et 10 pour les sols et les sédiments sont également applicables à l'eau de surface. Voir aussi la norme ISO/CD 5667-23 « Qualité des eaux. Echantillonnage. Partie 23 : Détermination des polluants prioritaires dans les eaux de surface par échantillonnage passif » et [www.aquaref.fr/fiches\\_methodes\\_validees\\_echantillonneurs\\_passifs\\_ME\\_01](http://www.aquaref.fr/fiches_methodes_validees_echantillonneurs_passifs_ME_01), (ou ME 02, ME 03) (Aquaref est le site du Laboratoire National de référence de l'eau et du milieu aquatique)



## Valeur d'exposition dans les sédiments et dans les matières en suspension

La concentration de l'eau des pores dans les sédiments aquatiques peut être estimée à l'aide du coefficient de distribution eau-solides  $K_p$ , dont la définition est

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en substance du sédiment } \frac{\text{mg}}{\text{kg}}}{\text{concentration en substance de l'eau des pores } \frac{\text{mg}}{\text{l}}}$$

$K_p$  est en l/kg

Si on admet 2 hypothèses :

- La concentration de l'eau des pores est égale à celle de l'eau libre, et
- Les deux phases sont en équilibre

Dans ces conditions :

$$C_{\text{séd}} = C_{\text{eau}} \times K_p$$

avec, pour les matières organiques non ionisables :

$$K_p = f_{\text{oc}} \times K_{\text{oc}}$$

$C_{\text{eau}}$  : en mg/l

$C_{\text{séd}}$  : en mg/kg de sédiment en poids sec

$f_{\text{oc}}$  : fraction de carbone organique du sédiment

On doit faire la même remarque que pour les MES. L'utilisation du  $K_{\text{oc}}$  signifie que l'on ne tient compte que de la fraction adsorbée sur le carbone, et non de celle qui pourrait être fixée sur les autres constituants. Par ailleurs, la présence de matières organiques dissoutes dans le milieu naturel peut être à l'origine de colloïdes qui ont leur propre  $K_p$ .

**Exemple** : la concentration en 2-ethyl-hexyl phtalate de l'eau est de 0,5 µg/l

Le  $K_{\text{oc}}$  est de 79400 (A.P. Van Wesel 2000) le sédiment contient 5% de carbone organique

Le  $K_p$  est égal à  $0,05 \times 79400 = 3970$

$C_{\text{séd}} = 0,5 \times 3970 = 1985 \text{ µg/kg}$  ou 1,985 mg/kg en poids sec

Le calcul est le même que pour les MES, mais la valeur du  $K_p$  des MES est en général différente de celle des sédiments, du fait d'une teneur en carbone organique plus élevée et d'une granulométrie plus fine. Pour les substances ionisables, le  $K_{\text{oc}}$  doit tenir compte des différences entre fraction ionisée et neutre (Voir le calcul en 7.3.4) Des techniques expérimentales sont également utilisables pour évaluer la concentration dans l'eau interstitielle. Le  $K_p$  des éléments traces doit être déterminé directement. (Voir 7.3.4)

Pour les substances très hydrophobes, certains organismes présents dans les sédiments peuvent ajouter au transfert du contaminant par l'eau interstitielle, deux autres voies de transfert : par ingestion de solides et contact cutané. Ce transfert est plus ou moins important

selon les espèces et leur comportement. Ainsi, Leppanen et Kukkonen (1998) estiment à 61% la part de la dose reçue par *lumbriculus variegatus* par ces 2 voies.

#### **7.3.4 Valeurs d'exposition dans les sols**

Pour les sols, **il est généralement admis que c'est la concentration de l'eau interstitielle qui contrôle les échanges avec les espèces**, et non la concentration dans le sol (Di Toro 1991). Les paramètres qui déterminent cette concentration sont donc les paramètres de la biodisponibilité. Pour les éléments traces et certaines substances organiques, ces paramètres peuvent être le pH, la teneur en matières organiques naturelles (acides humiques ou autres) la teneur en argile, la texture, la présence de carbonates ou d'oxydes susceptibles de former des complexes avec le polluant, ce qui le rend impropre à franchir les membranes biologiques. Pour les substances hydrophobes, la teneur en carbone organique retient le polluant dans le sol et diminue sa biodisponibilité, et le phénomène s'accroît avec le temps. (Ageing ou vieillissement). Le phénomène de vieillissement est important pour les éléments traces, mais aussi pour certains composés organiques hydrophobes, comme les HAP. La teneur en substance de l'eau interstitielle du sol,  $C_{eau}$  est calculée par la même relation que pour les sédiments :

$$C_{eau} = C_{sol} / K_p$$

Avec  $K_p = f_{oc} \times K_{oc}$  (pour les substances organiques ionisables,  $K_{oc}$  dépend du pH

et du coefficient de dissociation  $pK_a$ . (Voir plus loin dans ce chapitre).

- $C_{eau}$  en mg/l
- $C_{sol}$  en mg/kg de sol sec
- $f_{oc}$  fraction de carbone organique du sol

$K_p$  est le coefficient de partage eau-solides (appelé parfois  $K_d$  pour « distribution coefficient ») calculé pour les substances organiques à partir de  $K_{oc}$ , et  $f_{oc}$

Mais ce calcul repose entièrement sur la valeur de  $K_p$ . Or les substances peuvent aussi se trouver sous forme colloïdale. La distinction qui peut être faite entre solution filtrée, colloïdes et vraie solution, peut entraîner la définition de plusieurs valeurs de  $K_p$  :

- le  $K_d$  qui exprime l'affinité entre le sol et la phase filtrée
  - le  $K_p$  qui exprime l'affinité entre le sol et la vraie solution
  - le  $K_c$  qui exprime l'affinité entre les colloïdes et la vraie solution
- (Benoit et Rozan, 1999)

A noter que la détermination du  $K_c$  nécessite une estimation de la masse colloïdale.

Et comme pour les sédiments et MES, le calcul de  $K_p$  par le coefficient  $K_{oc}$  néglige la part de substance éventuellement adsorbée sur d'autres substrats que le carbone.

Il résulte de ce qui précède que la valeur de  $K_p$  calculée à partir de  $K_{oc}$  et  $f_{oc}$  pourra être avantageusement remplacée par une valeur mesurée.

## Mesure de Kp

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer Kp. La plus utilisée est la méthode « batch » qui consiste à mélanger une masse ms de sol (g) à un volume V (ml) d'eau ou de 0,1 M CaCl2, dans laquelle on a dissous une masse mp du produit dont on veut mesurer le Kp. L'ensemble est agité doucement (pour ne pas trop changer la structure) pendant 24 h pour obtenir l'équilibre. Puis on dose la substance restant dans la solution. Si Ci est la concentration initiale et Ce la concentration à l'équilibre, on admet que la différence est adsorbée par le solide. D'où, suivant la définition de Kp :

$$K_p = \frac{V (C_i - C_e)}{m_s \times C_e} \quad K_p \text{ en l/kg, } V \text{ en ml, } C_i \text{ et } C_e \text{ en mg/l, } m_s \text{ en g}$$

Le Koc peut s'en déduire pour les substances organiques non ioniques en utilisant la relation  $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$ , ce qui fait l'hypothèse que l'adsorption est uniquement le fait du carbone organique, ce qui néglige la part adsorbée sur l'argile et les surfaces minérales. La détermination de Koc par chromatographie liquide haute performance est préférable. (Norme OCDE 121). D'autres méthodes de détermination de Kp utilisent des colonnes de lixiviation. Une étude critique des méthodes de mesure de Kp sera trouvée dans la référence US EPA (1999) : Understanding variations in partition coefficients Kd values Volume 1 EPA 402-R-99-004A (Kd distribution coefficient est aussi appelé Kp)

La méthode de mesure en batch tend à surestimer l'adsorption de court terme et à sous-estimer l'adsorption de long terme. Elle est normalisée par la ligne directrice 106 de l'OCDE. Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs.

**Pour les métaux**, le calcul de la concentration dans l'eau interstitielle nécessite la connaissance directe de Kp, qui est différent pour les sols, les sédiments, et les MES. (Le Koc n'a pas de signification pour les métaux) Kp est en l/kg.

La théorie de Campbell veut que le paramètre de biodisponibilité pour les métaux soit l'activité de l'ion libre métallique dans la solution. (La présence de complexes liposolubles constitue cependant une exception à la théorie de Campbell). Des logiciels permettent de calculer cette valeur en fonction des analyses et caractéristiques du sol. **L'activité de l'ion métallique en solution**, qui est représentative de la biodisponibilité, peut être obtenue par un **modèle de spéciation** tel que **WHAM VI** : Windermere Humic Aqueous Model de Ed.Tipping (1998) (Centre for Ecology and Hydrology CEH, UK)

Ce modèle fait l'hypothèse que 30% du carbone organique est sous forme d'acide humique, 30% sous forme d'acide fulvique, et que 40% ne présentent pas d'affinité avec le métal. Les entrées sont les concentrations en Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Cl, NO3, SO4, Ca, K, Mg, Na, pH et la concentration en carbone organique dissous. Les sorties sont l'activité libre de l'ion métallique en solution, caractéristique de la biodisponibilité ; et la liste de tous les complexes organiques et inorganiques anticipés. Ce modèle calcule les équilibres de spéciation chimique

pour les eaux de surface, les eaux souterraines, les sédiments et les sols, lorsque la spéciation est contrôlée par la matière organique naturelle (acides humiques et fulviques). D'autres modèles peuvent être utilisés : **MINTEQA2**, **FIAM**, **CHESS**... Le US EPA Soil Screening Guidance Document (1996) fournit pour les métaux des valeurs de  $K_p$  qui ont été calculées pour différents types de sols, et en fonction du pH, par le modèle MINTEQA2. (Visual MINTEQ)

**Des méthodes expérimentales, également applicables aux eaux de surface et aux sédiments** sont utilisables pour déterminer l'activité de l'ion libre en solution, en particulier les techniques basées sur la diffusion des ions présents dans les eaux interstitielles à travers des films minces placés dans les sols ou sédiments : **la DET (diffusive equilibrium in thin film)** et **la DGT (Diffusive Gradient in thin film technique)**. (Zhang and Davison 2001) Ces techniques utilisent les propriétés de diffusion des ions métalliques présents dans une eau interstitielle, dans un hydrogel et une résine échangeuse d'ions. Le module d'échantillonnage comprend 3 couches : une membrane filtrante, une couche de diffusion en hydrogel, en général en polyacrylamide, une couche d'hydrogel-résine. Cette dernière est choisie pour sa sélectivité vis-à-vis des ions libres ou faiblement complexés (en général CHELEX 100) Ces modules sont utilisables au laboratoire et in situ dans l'environnement, y compris dans les eaux de surface, ce qui permet des corrections de biodisponibilité dans l'utilisation des résultats des tests et dans le milieu naturel.

Le gel contenant la résine est élué en milieu acide et l'éluat analysé par des moyens classiques.

Autre méthode, la **Donnan Membrane Technique (DMT)**. Elle est fondée sur le principe de l'effet Donnan : une membrane chargée négativement est utilisée afin de séparer par leurs charges les cations et les complexes de charge négative.

Compte tenu des incertitudes sur la valeur de  $K_p$  pour les métaux, et de l'influence de la matière organique dissoute, non prise en compte par le calcul de la concentration dans l'eau à l'aide du coefficient  $K_p$ , une mesure par les méthodes précédentes donnera un résultat plus fiable.

### **La mesure des concentrations biodisponibles des substances organiques par les films minces :**

Ces techniques ont été initialement conçues pour les ions métalliques, pour lesquels la concentration en ions libres n'était pas aisée à mesurer, mais des méthodes basées sur la diffusion en films minces existent aussi pour les **substances hydrophobes** : en particulier le module **SPMD (semi-perméable membrane device)**. (J.N. Huckins et al. 1993) Il s'agit d'un tube plastique microporeux contenant de la trioléine, capable, compte tenu de la finesse des pores (10A) de séquestrer la fraction dissoute libre des composés hydrophobes de l'échantillon. Le module est supposé représenter la diffusion à travers une membrane biologique ; Comme il s'agit d'une séquestration et non d'un équilibre, la concentration est à calculer en tenant compte de la durée de l'exposition. Le mode opératoire du SPMD appliqué aux HAP et PCB est décrit dans la référence C.Gourlay-Francé 2008 (Cemagref).

Plus récemment le National Environment Research Institut de Roskilde (DK) a proposé d'utiliser la technique avec du polypropylène microporeux imprégné d'octanol pour mesurer le Kow d'une substance et la concentration en carbone organique dissous de l'eau. C.J.Golding et al (2006) ont utilisé des films minces en éthylène-vinyle acétate pour étudier la biodisponibilité des HAPs dans des sédiments d'estuaires. Même recherche dans les sédiments de l'estuaire de la Seine pour M.H Tusseau-Vuillemin et al (2007) : Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. Science of total Environment Vol 375, n°1-3, 244-256.

Autre dispositif applicable dans les eaux, les sols et les sédiments : la **SPE Solid Phase Technology**, utilise l'extraction sur une résine de copolymère. .

Le laboratoire National de Référence pour la surveillance des milieux aquatiques (Aquaref) a publié des fiches de méthodes validées pour les DGT, les SPMD et les SPE :

**Fiche MO1** Echantillonneurs passifs. Utilisation et validation de l'outil DGT pour les métaux (Cemagref)

**Fiche MO2** Echantillonneurs passifs. Utilisation et validation de l'outil SPMD pour les contaminants hydrophobes dans les eaux douces et usées (Cemagref)

**Fiche MO3** Echantillonneurs passifs. Utilisation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour la mesure des concentrations en herbicides dans les eaux de surface. (Cemagref) [http://www.aquaref.fr/méthodes\\_validées](http://www.aquaref.fr/méthodes_validées)

Voir aussi le paragraphe 10 : La biodisponibilité dans les eaux, les sols et les sédiments.

### **Le cas des substances organiques ionisables.**

La valeur de Koc est différente de la valeur de la forme neutre pour la fraction ionisée. Celle-ci dépend du pH du sol. Ainsi le 2- chlorophénol est neutre à 100% pour des pH de 5 et 6 mais cette fraction (fnd) tombe à 96% à pH 7 et 73% à pH 8. Pour le 4-CP ces chiffres sont respectivement de 94, 63, 15, et 2%. Ces fractions neutres et ionisées permettent de calculer un Koc global fonction du pH par la relation :

$Koc = Koc \text{ neutre} * fnd + Koc \text{ ionisé} * (1 - fnd)$  où :

Koc neutre est la valeur de Koc à l'état non ionisé l/kg

Koc ionisé est la valeur de Koc pour l'état ionisé l/kg

Fnd est la fraction non ionisée qui dépend du pH

La valeur de fnd peut se déduire de la relation suivante, qui fait intervenir le pH et le coefficient de dissociation pKa (TGD Part II)

$$fnd = 1 / (1 + 10^{[pH - pKa]})$$

La littérature donne pour certaines substances le rapport entre le Koc neutre et le Koc ionisé (par exemple US EPA 1996 Soil Screening Guidance Technical background document Publication 9355,4-17A et RIVM Otte et al) Le terme (pH-pKa) est valable pour les acides. Pour les bases, il devient (pKa-pH.)

Substance	Rapport Koc ionisé/ Koc neutre
2-4-5 trichlorophénol	0,015
2-4-6 trichlorophénol	0,051
pentachlorophénol	0,02
Autres composés phénoliques	0,015
Valeur par défaut pour les chlorophénols	0,02

Source Rapport RIVM 711 701 021 Otte et al 2001

**Exemple :**

Calcul du Koc du 2-4-5 trichlorophénol à pH 6,8. La valeur neutre est de 22900 (Log Koc 3,36)

Le Koc ionisé est donc de 343. Le coefficient de dissociation pKa est de 7,07

La fraction non ionisée est de

$$1/1+10^{-0,27} = 0,65$$

Le Koc pour le pH de 6,8 est donc de

$$Koc = 22900 * 0,65 + 343 * 0,35 = 15005 \text{ l/kg}$$

La connaissance du Koc permet le calcul du Kp

$$Kp = Koc \times f_{oc}$$

## 7.4– Caractérisation des risques pour l’homme - Utilisation des VTR (Valeurs Toxicologiques de Référence)

### 7.4.1 Les valeurs toxicologiques de référence

La valeur toxicologique de référence est une appellation générique regroupant tous les types d’indices toxicologiques qui permettent d’établir une relation entre une dose et un effet toxique (substances à seuil) ou entre une dose et une probabilité d’effet toxique (substances sans seuil)

Les « **doses acceptables** » **pour l’homme** pour les substances à seuil, soit par voie orale, soit par inhalation, soit par toutes les voies de pénétration, **sont exprimées en général en milligrammes par kg de poids corporel et par jour (mg/kg/j)** Des valeurs exprimées en **concentration sont aussi publiées**, mais il faut alors calculer une concentration moyenne d’exposition.

Les doses suivant les organisations qui les publient ont des noms - et des marges de sécurité – différents :

- Le Conseil Supérieur d’Hygiène Publique de France. Dose journalière admissible **DJA**
- **TDI** : Tolerable Daily Intake pour l’Office Mondial de la Santé ou **PTWI** (Provisional Tolerable Weekly Intake). (DHTP ou dose hebdomadaire tolérable provisoire en français)
- **ADI** : Acceptable Daily Intake (US EPA).( dose journalière acceptable)
- **RfD** : « Reference dose for chronic oral exposure » pour l’US EPA. La base de données IRIS, qui les publie, est la plus complète en nombre de substances. (environ 500 <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>)
- **RfC** : « Reference concentration for chronic inhalation exposure » pour l’US EPA (IRIS) ( inhalation)
- **MRL**: Minimal Risk Level (Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR USA).Au 31 décembre 2008, 141 MRL inhalation et 230 MRL ingestion ont été publiées <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.html>
- **Unit Risk**: inhalation ; excès de risque unitaire (ERU) exprimé en  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  US EPA et OEHHA <http://www.oehha.org/air/allrels.html>
- **DVS** : Dose virtuellement sûre (RIVM) Cette dose correspond en général à un ERI de  $10^{-6}$
- Le **JECFA** Joint Expert Committee for food additives (OMS-FAO) publie également des doses admissibles pour les additifs alimentaires et les matériaux au contact des aliments.
- Pour les substances génotoxiques, le **ERU** permet de calculer l’excès de risque individuel ERI. Le ERU est appelé « **slope factor** » par l’US EPA
- La base de données ITER fournit les données IRIS, ATSDR, RIVM, OMS, Health Canada, IARC sur [http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub\\_search\\_list.cfm](http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub_search_list.cfm)

L'INERIS a publié un document : « Point sur les VTR Mars 2009 » DRC-08-94380-11776C  
Dans lequel il indique les VTR élaborées par lui.

Les valeurs sont extrapolées à l'homme à partir d'essais toxicologiques chez l'animal destinés à déterminer les doses sans effet néfaste pour l'animal (No Observed Effect Concentration NOEC). **Plus rarement ces valeurs sont déduites d'études épidémiologiques chez l'homme, source à privilégier, en particulier pour les substances génotoxiques, donc sans seuil de toxicité.** On peut souvent constater des écarts assez importants entre les sources. Ils tiennent à des facteurs de sécurité adoptés différents et à l'utilisation de données différentes. Mais des données identiques peuvent aussi aboutir à des VTR différentes.

Pour choisir une VTR, plusieurs critères sont retenus par les évaluateurs de risques, classés par ordre de préférence : (InVS 2004)

- La transparence de la construction de la VTR. La qualité des données. L'adéquation des voies et durées d'exposition entre les études ayant servi à la construction de la VTR et le contexte d'exposition.
- La date d'élaboration de la VTR. La préférence des données pour l'homme, sur les données sur l'animal, à qualité égale. La cohérence entre les données pour l'homme et pour l'animal
- Lorsque les critères précédents sont égaux, on donnera la préférence aux valeurs les plus conservatives, pour respecter un principe de prudence.

**Exemples de VTR:** pour le toluène, la RfD par ingestion (IRIS US EPA) est de 0,08 mg/kg.j. Pour le mercure, le PTWI est de 112 µg de méthylmercure soit 1,6 µg/kg et par semaine et de 4,2 µg/kg et semaine pour le mercure total (OMS 2003)

Pour les polychlorodibenzodioxines et furanes et les PCB dioxine-like, la dose sans effet est de 1 picogramme par kilo de poids corporel et par jour pour l'OMS (1998) et le CSHPF (1999), L'US EPA n'indique qu'un ERU de  $10^{-3}$  (pg/kg.j)<sup>-1</sup> (US EPA 2000) alors que les substances ne sont pas génotoxiques, et qu'il existe donc une dose sans effet.

Pour le benzo-a-pyrène l'US EPA indique un ERU de 7,3 (mg/kg.j)<sup>-1</sup> tandis que le RIVM propose un ERU de 0,2 (mg/kg.j)<sup>-1</sup>

### **Rappel : Les notions de doses sans effet ne sont pas retenues dans le cas de substances génotoxiques.**

Pour ces substances, il est nécessaire de passer à un calcul probabiliste basé sur l'utilisation de modèles tels que le modèle linéaire multi-étapes (Linear Multistage Model LMS) de l'US EPA qui admet une relation linéaire entre la dose de substance reçue et la probabilité de développement d'un cancer, la probabilité nulle n'étant obtenue que par une dose nulle. Le critère appelé autrefois « cancer potency factor », et aujourd'hui « oral slope factor » (ingestion) est la pente du modèle linéaire.

La détermination de la pente du modèle se fait à partir de points expérimentaux, qui sont le plus souvent obtenus chez l'animal avec des doses massives, qui ne sont pas nécessairement extrapolables aux faibles doses. Ces fortes doses entraînent souvent des phénomènes d'intoxication directement responsables des augmentations d'incidences tumorales observées. Ces fortes doses peuvent aussi occasionner des dépassements des capacités de métabolisation



de la substance entraînant l'usage de voies métaboliques ou l'apparition de métabolites actifs différents de ceux qui existent aux faibles doses.

Ce modèle « sans seuil » néglige également le fait que l'organisme dispose de moyens de défense, notamment pour la réparation de l'ADN. Enfin, ce modèle n'emploie qu'une partie des données expérimentales disponibles sur la substance. Sont seulement retenus les résultats des études qui ont montré un effet cancérigène sur une espèce animale. Les études qui ont montré une absence d'effet sur d'autres espèces animales ne sont pas prises en compte. Or, des différences de métabolisme de la substance testée peuvent faire que l'espèce qui s'est montrée sensible n'est pas nécessairement la plus représentative de l'homme. Pour toutes ces raisons, le risque calculé est en général largement surestimé.

Dans une étude<sup>8</sup> de 1999, la Commission santé publique épidémiologie – Environnement de l'Académie Française de Médecine conteste – au moins pour les rayonnements ionisants – la notion de modèle linéaire sans seuil pour évaluer le risque d'exposition. On peut y lire :

*« Depuis trente ans, par prudence, on a utilisé une relation linéaire sans existence d'un seuil pour estimer la nocivité éventuelle des faibles doses... Ce modèle mathématique a légitimé l'idée que toute faible dose... si faible soit-elle était nuisible. Or ses fondements biologiques ne sont pas cohérents avec ce que l'on sait aujourd'hui du processus de cancérogénèse... ».*

La même remarque est faite dans le Guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact<sup>9</sup> qui écrit « la distinction faite entre effets toxiques à seuil et sans seuil est opérationnelle mais relève plutôt de la précaution que de la Science ».

### **L'exemple des dioxines ;**

Aux Etats-Unis la révision par l'EPA de la dose journalière de référence pour les dioxines a entraîné des débats du même type, et les excès du modèle LMS ont été soulignés par de nombreux scientifiques qui reprochent également à l'EPA de ne pas tenir compte par ailleurs de la différence importante de sensibilité aux effets de la dioxine constatée entre les espèces animales et l'homme. La VTR dioxines de l'US EPA n'a d'ailleurs jamais été officialisée, Pourtant, une étude de l'INERIS l'utilise comme VTR. (INERIS Bonnard R. 2003) D'où un ERI de  $1,19 \cdot 10^{-4}$  pour la population exposée dans la zone des retombées maximales des émissions atmosphériques d'une centrale électrique à charbon. Mais les dioxines n'étant pas génotoxiques, il existe une dose sans effet (CSHPF), qui n'est sans doute pas dépassée, puisque la comparaison avec le niveau « ubiquitaire » n'indique qu'une différence minime. L'étude reconnaît ces facteurs majorants. Mais l'utilisation d'un ERU n'est pas justifiée tant que la dose sans effet n'est pas dépassée.

### **L'exemple de l'arsenic :**

En 1994, la 2ème édition des Directives de qualité pour l'eau de l'OMS, reprenant une évaluation de l'US EPA sur le pouvoir cancérigène de l'arsenic dans l'eau, à l'aide du modèle mathématique multi étage linéaire, a estimé que la concentration associée à un risque additionnel de cancer cutané de  $10^{-5}$  pour la vie entière était de  $0,17 \mu\text{g}$  d'As par litre d'eau.

<sup>8</sup> Rapport « Energie Nucléaire et Santé » Guy de Thé Académie de Médecine 16, rue Bonaparte 75272 Paris Cedex 06, 22 juin 1999.

<sup>9</sup> Institut de Veille Sanitaire – Guide pour l'analyse du Volet Santé des Etudes d'Impact (Janvier 2000).

(C.Boudène 2001 Académie de Médecine) Or, la norme de qualité de l'eau potable est aujourd'hui de 10 µg/l, en Europe, mais aussi aux Etats Unis. Le Professeur Boudène réfute la valeur de 0,17 µg/l avec les arguments suivants : « *sur le plan fondamental d'abord, car l'utilisation d'un tel modèle mathématique linéaire, qui exclut toute notion de seuil, ne s'applique qu'à des cancérrogènes génotoxiques purs, responsables de mutations ponctuelles, ce qui n'est pas le cas de l'arsenic pour lequel il n'existe pas de modèle animal de la cancérogenèse observée chez l'homme. Quelques données expérimentales le font apparaître chez le hamster et la souris, comme un co-promoteur de cancérogenèse pulmonaire et hépatique, compatible avec la fixation d'un seuil* ». Et dans ses conclusions de 1997, le groupe d'experts sur la cancérogénicité de l'arsenic a conclu qu'il y a consensus parmi les experts pour considérer que pour tous les modes d'action plausibles, la relation dose/réponse est, soit limitée par un seuil, soit non-linéaire. »

Il faut noter, selon C.Boudène, que les eaux thermales, réputées bénéfiques pour la santé, contiennent souvent des concentrations élevées en arsenic : les eaux d'une station d'Auvergne particulièrement riches en arsenic (6 à 7 mg/l), sont réputées pour le traitement des affections respiratoires, notamment de l'asthme chez l'enfant et l'adulte, et la station reçoit à ce titre plus de 8000 curistes par an !

**En conclusion**, utiliser un ERI pour une substance non génotoxique n'est pas approprié. L'US EPA indique d'ailleurs en général pour les substances cancérrogènes non génotoxiques à la fois des RfD, et des ERU. L'US EPA a précisé récemment que le ERU est applicable lorsque la dose sans effet est dépassée.

**En particulier, chaque fois que possible, il faudra appliquer le modèle linéaire aux effets constatés chez l'homme par l'épidémiologie plutôt qu'à ceux observés chez l'animal.**

Les **Oral Slope Factors** (ingestion) ou les « **inhalation unit risks** » sont publiés par l'US EPA dans une base de données, appelée IRIS (Integrated Risk Information System) qui est mise à jour chaque mois, disponible sur Internet (références en Annexe 4). Le RIVM publie également sur son site des CR « **Carcinogenic risk** » inhalation ou ingestion qui sont respectivement la concentration en mg/m<sup>3</sup> et la dose en mg/kg j qui induisent en général un ERI de 10<sup>-4</sup> ou 10<sup>-6</sup> (excès de risque individuel). (Le RIVM utilise des modèles de toxicocinétique plutôt que le modèle LMS).

Les ERU pour l'inhalation sont souvent exprimés en « unit risk » (en µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> Le calcul du ERI s'obtient en multipliant le « unit risk » par la concentration moyenne calculée sur la durée de vie.

**Exemple 1 :** Le « Unit Risk » du benzo-a-pyrène est donné à (1,1 10<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup> en (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> par OEHHA 1994. Le ERI s'obtient en multipliant cette valeur par la concentration d'exposition moyenne sur 70 ans. Par exemple 1,5 ng/m<sup>3</sup> d'où ERI = 1,1 10<sup>-3</sup> x 1,5 10<sup>-3</sup> = 1,65 10<sup>-6</sup>

**Exemple 2 :** L'OMS indique que le risque cancérrogène du benzène par inhalation est de 6 \* 10<sup>-3</sup> par mg/m<sup>3</sup>. Pour la base IRIS le « inhalation unit risk » est de 2,2 à 7,8 \* 10<sup>-6</sup> pour 1 µg/m<sup>3</sup> dans l'air inhalé.

La dose journalière d'exposition moyenne (DJME) pour le risque de 6\* 10<sup>-3</sup> indiqué par l'OMS est de 1 mg/m<sup>3</sup> x 20/70 = 0,28 mg/kg j. (20 m<sup>3</sup> inhalés par jour et 70 kg de poids

corporel). Le calcul de l'ERU se déduit de la relation  $ERI = ERU \times DJME$ , (ERI excès de risque individuel soit dans cet exemple  $6 \times 10^{-3}$ )

donc  $ERU = 6 \times 10^{-3} / 0,28 = 2,14 \times 10^{-2}$ . Pour un risque de  $10^{-5}$  on devra avoir une dose de  $10^{-5} / 2,14 \times 10^{-2}$  soit  $0,46 \times 10^{-3}$  mg/kg j.

On peut remarquer que le risque étant de  $6 \times 10^{-3}$  pour 1 mg/m<sup>3</sup>, il sera de  $10^{-5}$  pour une concentration moyenne de  $1 \times 10^{-5} / 6 \times 10^{-3} = 0,16 \times 10^{-2}$  mg/m<sup>3</sup> soit 1,6 µg/m<sup>3</sup>. L'EPA IRIS donne le chiffre de 1,3 µg/m<sup>3</sup>. Mais ce calcul suppose que le sujet est exposé à la dose en continu pendant 70 ans ! On peut bien sûr **calculer une concentration d'exposition moyenne** et utiliser les « unit risk » exprimés en  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  comme dans l'exemple 1.

### **Quelle durée d'exposition ?**

Les expositions à considérer sont essentiellement des **expositions de type chronique**, c'est-à-dire des expositions récurrentes ou continues correspondant à une durée de vie significative (gestion des sites pollués : Ministère de l'Environnement, BRGM, INERIS 2000)

### **Quelle durée pour une exposition chronique ?**

**L'EPA indique que les VTR pour exposition chronique sont à considérer pour des expositions supérieures à 7 ans. L'ATSDR est plus exigeante et fixe ce délai à 1 an. Mais les VTR d'exposition chronique ne doivent pas être utilisées pour des expositions de courtes durées.**

**Ce problème n'existe pas pour le calcul d'un ERI car une durée d'exposition courte entraîne une moyenne d'exposition sur 70 ans faible, qui tient donc compte de cette durée.**

**Rappel** : le Minimum Risk Level inhalation de l'ATSDR est souvent exprimé en ppm. Pour le calcul des doses, la concentration dans l'air doit être exprimée en mg/m<sup>3</sup>. La formule de conversion est la suivante :

$$Y \text{ mg/m}^3 = (X \text{ ppm} \times \text{PM g}) / 24,45$$

X est la concentration en ppmv

Y est la concentration en mg/m<sup>3</sup>

PM poids moléculaire en g

**A retenir** : les ERU sont exprimées sous des formes variées. Les plus fréquentes sont pour l'ingestion la forme  $(\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{j})^{-1}$  et pour l'inhalation la forme  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  qui sont de vrais ERU que l'on peut directement multiplier par la dose ou la concentration moyenne d'exposition sur la durée de vie pour calculer le ERI. Mais il existe aussi d'autres présentations, à manipuler avec précaution. Voir le paragraphe 7.4.4 Problèmes pratiques.

### **Définition du ERU** de l'Institut de Veille Sanitaire

« L'ERU ou excès de risque unitaire résulte d'une relation postulée comme linéaire entre une dose ou concentration d'exposition et la probabilité d'occurrence d'un cancer dans une population. Mathématiquement, c'est la pente de la droite de la relation linéaire.

Cet excès de risque unitaire correspond à la probabilité supplémentaire par unité de dose (ou de concentration) de l'agent exposant considéré, de développer un cancer pour un individu donné, en excès par rapport à la probabilité de le développer en absence de cette exposition, à cause d'autres facteurs de risque (qui constitue le bruit de fond). C'est pour cela que l'on emploie le mot « excès » de risque. »

#### **7.4.2 - Calcul du risque pour une substance non génotoxique (substance à seuil sans effet)**

Ce calcul résulte de la relation suivante déterminant la dose reçue en mg/kg.j.

#### **Equation générale de détermination des doses reçues ou dose d'exposition**

$$I = C \times \frac{CR \times EFD}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Où :

I est la dose reçue, en mg par kg de poids corporel et par jour (mg/kg.j).

#### **Paramètres relatifs aux substances**

C Concentration de la substance, c'est-à-dire concentration moyenne pendant la période d'exposition (ex. mg/l eau, mg/m<sup>3</sup> air).

#### **Paramètres relatifs à l'exposition**

CR La quantité de médium contaminé au contact pendant la période d'exposition, exprimée en litres par jour ingérés (eau de boisson) ou en m<sup>3</sup> d'air inhalés par jour :

EFD Durée et fréquence d'exposition :

Ex : Durée d'exposition ED en années

Fréquence EF nombre de jours d'exposition par an

BW Poids corporel (kg)

AT Durée moyenne d'exposition en jours

Le tableau 2 fournit quelques données d'exposition standardisées par l'US EPA.

Dans le cas de **substances à seuil**, le quotient  $\frac{EFD}{AT}$

Durée d'exposition rapportée à la moyenne de durée d'exposition est en général égal à 1. Ce ne serait pas le cas si la cible n'était exposée que 8 heures par jour par exemple.

**Le rapport entre la dose d'exposition et la dose journalière acceptable doit être inférieur à 1. Ce rapport est appelé quotient de risque (QR) ou indice de risque (IR)**

**Tableau 2 - Données d'exposition (US EPA) <sup>(1)</sup>**

Usage	Voie d'Exposition (2)	Dose Journalière	Fréquence d'Exposition	Durée d'Exposition	Poids du Corps
Résidentiel	Ingestion d'eau potable	2 litres (adulte) 1 litre (enfant)	350 jours/an 350 jours/an	30 ans 30 ans	70 kg 15 kg
	Ingestion de sol et poussières	200 mg (enfant) 100 mg (adulte)	350 jours/an	6 ans 24 ans	15 kg (enfant) 70 kg (adulte)
	Inhalation de contaminants	20 m <sup>3</sup> (total) 15 m <sup>3</sup> (intérieur) (3)	350 jours/an	30 ans	70 kg
Industriel et Commercial	Ingestion d'eau potable	1 litre	250 jours/an	25 ans	70 kg
	Ingestion de sol et poussières	50 mg	250 jours/an	25 ans	70 kg
	Inhalation de contaminants	20 m <sup>3</sup> (jour de travail) (3)	250 jours/an	25 ans	70 kg
Agricole	Ingestion d'eau potable	2 litres	350 jours/an	30 ans	70 kg
	Ingestion de sol et poussières	200 mg (enfant) 100 mg (adulte)	350 jours/an	6 ans 24 ans	15 kg (enfant) 70 kg (adulte)
	Inhalation de contaminants	20 m <sup>3</sup> (total) (3) 15 m <sup>3</sup> (intérieur) (3)	350 jours/an	30 ans	70 kg
	Consommation de produits du jardin	42 g (fruits) 80 g (légumes)	350 jours/an	30 ans	70 kg
Loisirs	Consommation de poissons de pêche de loisir	54 g	350 jours/an	30 ans	70 kg

(1) Pour un usage désigné des terrains. Des données propres au site peuvent être différentes pourvu qu'elles soient justifiées et documentées.

(2) Les voies d'exposition ne sont pas nécessairement pertinentes pour tous les sites.

(3) Volume d'air inhalé à l'extérieur et à l'intérieur des bâtiments d'habitation.

Des données plus précises peuvent être trouvées dans le US EPA Exposure Factors Handbook, du National Center for Environmental Assessment NCEA, sur le site

<http://www.epa.gov/ncea/efh> (chapitre 3 drinking water, chapitre 4 soil ingestion, ch 5 inhalation, chapitres 9 à 12 alimentation) Mais pour les aliments, l'enquête INCA 1999 actualisée en 2007 fournit les données françaises. (Voir Annexe 6)

Le TGD fournit des valeurs d'air inhalé plus différenciées : un adulte au repos inhale 6,47 m<sup>3</sup> par jour, une légère activité porte ce chiffre à 17,6 m<sup>3</sup> par jour et 35,9 pour une activité moyenne (mais qui ne dure peut être pas 24 heures !) Au total pour 24 h le TGD indique 19,9 m<sup>3</sup> inhalés, soit sensiblement la même valeur que l'US EPA. Mais des valeurs différenciées peuvent être utiles pour certains scénarios.

### Exemple de caractérisation des risques pour une substance à seuil sans effet

On admet que l'eau souterraine est consommée comme eau potable et que sa concentration en toluène est de 3,5 µg/l au point de prélèvement. La cible est un adulte. Son poids corporel est de 70 kg (standard US EPA). Il consomme 2 litres d'eau par jour (standard US EPA et TGD).

$$\text{Le rapport } \frac{\text{EFD}}{\text{AT}} = 1$$

Calcul de la dose journalière d'exposition DJE (I) :

$$I = \frac{3,5 \cdot 10^{-3} \times 2}{70} = 10^{-4} \text{ mg/kg.j}$$

à comparer à la dose RfD ingestion chronique de 0,08 mg/kg.j (source US EPA IRIS 2008)  
Le quotient de risque est donc de 0,0001 divisé par 0,08 soit 0,00125.

Le même calcul peut être effectué pour une cible non adulte (enfant) de poids 15 kg qui consomme 1 litre d'eau/jour : la dose et le risque sont en effet plus élevés

$$I = \frac{3,5 \times 10^{-3} \times 1}{15} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg / kg j}$$

Des considérations de saveur et d'odeur peuvent évidemment être mises en avant pour abaisser la concentration. Cependant, on peut ici caractériser le risque comme négligeable (facteur de sécurité de l'ordre de 1000). On peut aussi constater que le calcul du quotient de risque pour l'enfant aboutit à un résultat plus élevé, du fait que l'exposition rapportée au poids corporel est plus élevée. Ce point est à retenir lorsque le quotient de risque pour l'adulte est proche de 1. Autre **remarque** : lorsque les effets des substances présentent le même mécanisme toxicologique et le même organe cible, les quotients de risque doivent logiquement être additionnés.

### 7.4.3 - Caractérisation du risque pour une substance génotoxique (substance sans seuil)

Dans le cas de substances génotoxiques, le calcul probabiliste est de la forme :

Probabilité (ERI) = Durée moyenne journalière d'exposition la vie durant (DMJE) x (ERU)

$$\text{ERI} = \text{DMJE} \times \text{ERU}$$

- ERI est l'excès de risque individuel.
- DMJE : dose moyenne journalière d'exposition la vie durant (70 ans selon l'US EPA et le TGD)
- ERU excès de risque unitaire («oral ou inhalation slope factor» de l'US EPA).
- Le ERI est la probabilité supplémentaire, par rapport à un sujet non exposé, que la personne a de développer la maladie si elle est exposée toute sa vie à la substance toxique à la

concentration moyenne calculée. (Voir plus haut la définition de l'InVS). Si la dose journalière moyenne d'exposition est égale à 1 mg/kg j on a ERI = ERU. **Le ERU peut donc aussi être défini comme le risque correspondant à une dose unitaire d'exposition moyenne, calculée sur la durée de vie.**

La dose DMJE et le ERU doivent être exprimés dans les mêmes unités : DMJE mg/kg\*j et ERU (mg/kg\*j)<sup>-1</sup>

.Il faut souligner que la toxicité d'une substance n'est pas la même suivant la voie de pénétration dans l'organisme, ingestion, inhalation, ou contact cutané. Les VTR utilisées peuvent donc être différentes. L'utilisation d'une VTR inhalation ou ingestion pour une autre voie de pénétration n'est légitime que lorsque le mécanisme toxicologique est le même. (Voir 7.4.4)

La formule de calcul de la dose reçue est identique à celle du paragraphe 7.4.2. Cependant, le modèle LMS suppose une exposition la vie durant (70 ans) qui n'est pas nécessairement la durée d'exposition du scénario retenu.

On calculera donc la valeur de EFD (360 j x durée d'exposition en années) et on prendra AT = (360 x 70) jours.

Ayant calculé la dose en mg/kg.j, l'excès de risque individuel (ERI) est donnée par le produit ERI = DMJE x ERU

DMJE étant la dose moyenne d'exposition à la substance calculée sur 70 ans  
ERU l'excès de risque unitaire (Oral slope factor de l'US EPA) en (mg/kg.j)<sup>-1</sup>

### **Exemple de caractérisation des risques pour une substance génotoxique (substance sans seuil)**

Supposons que l'eau de nappe au point de prélèvement contienne 3 µg/l de benzène dont l'ERU est de 0,026 (mg/kg.j)<sup>-1</sup> (source IRIS 1998) et que l'exposition soit de 30 ans.

Calcul de la dose pour la cible adulte (DMJE) : (dose moyenne journalière la vie durant)

$$I = \frac{3 \times 10^{-6} \times 2 \times 30}{70 \times 70} = 3,67 \cdot 10^{-6} \text{ mg/kg.j}$$

Excès de risque individuel (ERI) :  $3,67 \cdot 10^{-6} \times 0,026 = 0,95 \cdot 10^{-6}$ .

Dans ses éditions récentes l'US EPA a modulé la valeur du ERU ingestion entre 0,015 et 0,055 (mg/kg.j)<sup>-1</sup>, pour tenir compte de données toxicologiques différentes.

### **Règles d'additivité**

Le risque est additif pour toutes les voies d'exposition, de même que sont additionnés les risques des différentes substances génotoxiques rencontrées simultanément ayant le même mécanisme de toxicité et le même organe cible. (Certains textes demandent d'additionner tous les ERI, en particulier la Note Ministérielle aux Préfets du 8 Février 2007 sur la nouvelle approche d'analyse de risques des sols) On ne peut donc conclure définitivement sur la valeur

du risque qu'en fin d'exercice, après avoir étudié toutes les voies d'exposition de la cible et toutes les substances sans seuil.

Pour pouvoir appliquer la règle d'additivité, il est utile de présenter les substances retenues pour quantification, les VTR et leurs sources et les effets toxiques correspondants sous forme de 2 tableaux, pour ingestion et un pour inhalation, sur le modèle ci-dessous :

**Tableau 3 : Exemple de synthèse des substances et VTR retenues pour quantification des risques (ingestion)**

Substance	VTR et source			Effet concerné
Arsenic*	ERU	1,5 (mg/kg.j) <sup>-1</sup>	US EPA	Cancer de la peau
	RfD	0,0003 mg/kg.j	US EPA	
Benzo-a-pyrène	ERU	7,3 (mg/kg.j) <sup>-1</sup>	US EPA	Cancer digestif
Cadmium	RfD	0,001 mg/kg.j	US EPA	
Plomb	DJA	3,5 10 <sup>-3</sup> mg/kg.j	OMS	

\*Le ERU ne s'applique que si la RfD est dépassée.

### Règles d'acceptabilité

L'interprétation du chiffre obtenu pour le ERI doit tenir compte des remarques formulées sur le modèle LMS utilisé. Pour les études effectuées dans le cadre du Superfund Act, l'US EPA retient une fourchette acceptable de risque de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-5</sup>. (En France, la Circulaire Ministérielle du 8 Février 2007 à l'intention des Préfets sur la « nouvelle approche » pour les analyses de risques des sols indique que dans la fourchette de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-4</sup> des mesures « simples et de bon sens » sont à appliquer). Il n'est pas inutile de répéter que l'interprétation du chiffre obtenu pour le niveau de risque dépend de la méthode de calcul et du modèle utilisé. **Mais le choix du « risque acceptable » n'est pas du domaine scientifique mais sociétal.** On peut rappeler à cet égard que le risque d'accident de la route est de 10<sup>-2</sup>...mais c'est un risque accepté et non subi. Et que le risque de manger des frites, s'il n'est sans doute pas très élevé, est 6 fois plus élevé que celui qui est jugé acceptable par la dose de référence de l'US EPA... En effet, la cuisson des frites entraîne la formation d'acrylamide et l'AFSSA a calculé que la nourriture des Français contenait une dose de 0,5 µg par kg et par jour d'acrylamide pour les adultes et 1,25 µg/kg j pour les enfants. Or, la RfD de l'EPA est de 0,2 µg/kg j... (L'acrylamide est formée par réaction des sucres de l'amidon avec les acides aminés de la pomme de terre au dessus de 180°C. phénomène signalé par la revue Nature en 2002.). L'Institut de Veille Sanitaire écrit : « *Actuellement, on considère par convention que les résultats qui peuvent déclencher une action de santé publique –par exemple la mise en place de mesures correctives, de surveillance ou de prise en charge médicale des populations– sont : (i) un quotient de danger supérieur à 1 (l'exposition est supérieure à la VTR) et (ii) un excès de risque individuel supérieur à 10<sup>-5</sup> pour une vie entière, repère classiquement utilisé par de nombreuses instances nationales et internationales (OMS, FDA...) pour fixer des normes ou des valeurs guides dans le domaine environnemental.* » (InVS 2007)



## **La bioaccessibilité** : (oral bioavailability)

Les VTR sont souvent déterminées en laboratoire dans des conditions de biodisponibilité maximales, par exemple à partir de solutions pour les éléments traces. Mais le contaminant ingéré peut avoir une forme beaucoup moins favorable à la libération de la molécule (dissolution) dans le tractus gastro-intestinal. Une correction de « **bioaccessibilité relative** » est donc possible. La biodisponibilité orale est la fraction d'un polluant qui, après ingestion, est absorbée au travers de la membrane gastro-intestinale et qui atteint la circulation systémique. Elle se définit comme le ratio de la dose absorbée sur la dose administrée. Cette correction peut être importante pour l'estimation des risques liés à l'ingestion de poussières ou d'aliments contaminés.

Des modèles simulant les conditions bucco-gastro-intestinales ont été développés à cet effet. Les **éléments traces** sont particulièrement visés par ces développements. Mais la notion s'applique aussi à des substances hydrophobes, telles que les HAP.

Des travaux sont en cours pour approfondir ces notions de bioaccessibilité. On peut ainsi lire dans les projets soutenus par l'ADEME en 2009 :

*« La prise en compte de la bioaccessibilité relative des polluants pour l'homme dans les évaluations des risques sanitaires permettrait d'aboutir à des évaluations plus réalistes, en particulier pour des substances telles que les composés organiques lourds (HAP,...) ou les métaux. **Le sur-conservatisme actuel peut atteindre un à plusieurs ordres de grandeur pour ces substances**, sur des voies déterminantes en termes de coûts, telles que l'ingestion des sols. (L'ingestion de sols pollués par les enfants est une hypothèse retenue par la « nouvelle approche » d'analyse de risques des sols (Note Ministérielle aux Préfets du 8 Février 2007).*

L'US EPA admet de tenir compte de la bioaccessibilité relative RBA, pour les métaux, lorsqu'elle est établie, en corrigeant les quotients de risque et ERI de la façon suivante :

Quotient de risque :  $QR = (DJE \times RBA) / RfD$

DJE étant la dose d'exposition, RBA le coefficient de bioaccessibilité relative

Excès de risque individuel :  $ERI = DJME \times RBA \times ERU$

(Guidance for evaluating the oral bioavailability of metals in soils for use in human risk assessment .OSWER 9285.7-80 May 2007

[www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf)

## **7.4.4 Problèmes pratiques**

### **Conversion des « inhalation unit risk » en excès de risque unitaire ERU inhalation**

Les « inhalation unit risk » (IUR) de l'US EPA (IRIS) s'expriment en  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  plutôt qu'en doses. De même pour les RfC des substances non génotoxiques, qui sont exprimées en concentration. La raison est que les enfants inspirent plus d'air que les adultes rapporté à leur poids corporel. Prenons l'exemple du benzène. La banque IRIS indique des « inhalation unit risk » de  $2,2 \cdot 10^{-6}$  à  $7,8 \cdot 10^{-6}$   $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  suivant les études épidémiologiques choisies. On veut

transformer ces valeurs en doses afin de permettre un calcul plus facile à partir des expositions moyennes sur 70 ans. Pour cela on admet que le « Inhalation Unit Risk » correspond à 20 m3 d'air inspirés par jour pour une personne pesant 70 kilos. D'autre part la dose est exprimée en mg par kg de poids corporel et par jour, ce qui entraîne un coefficient de conversion de 1000.

La dose est obtenue par :

$$(2,2 \cdot 10^{-6} / 20) \times 70 \times 1000 = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/kg.j)}^{-1}$$

D'une manière générale, l'équation de conversion est la suivante :

$$SF_{inhal} = \frac{URF \times BW \times CF \times 100}{IR \times AR}$$

SF est le ERU exprimé en  $(\text{mg/kg.j})^{-1}$

BW est égal à 70 kg, IR est égal à 20 m3/j ; CF convertit les  $\mu\text{g}$  en mg et est donc égal à 1000,

URF est le « unit risk » de IRIS, exprimé en  $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$

AR est le taux d'absorption, 100%, sauf indication contraire.

### **Conversion d'une Reference Concentration RfC exprimée en mg/m3, en Reference Dose, RfD inhalation, exprimée en mg/kg.j**

En conservant les valeurs numériques ci-dessus, on obtient :

$$RfD_{inhal} = \frac{RfC \times IR \times AR}{BW \times 100}$$

IR est égal à 20 m3/j ; BW est égal à 70 kg, AR « absorption rate », est égal à 100%

$$RfD_{inhal} (\text{mg} / \text{kg} - \text{day}) = RfC_{inhal} \times AR \times 2857 \times 10^{-3}$$

### **Conversion des doses de référence orale et inhalation**

**En principe ces doses ne sont égales que si le mécanisme toxicologique est le même dans les deux cas. Mais il faut aussi tenir compte de la bioaccessibilité de la substance par la voie orale qui peut être inférieure à 100%.** Dans ces conditions, la conversion d'une RfD en mg/kg.j en RfC exprime que la RfC est la concentration en substance dans l'air qui correspond à la dose RfD : avec une quantité inhalée de 20 m3/j et un poids corporel de 70 kg  $(RfC \times 20) / 70 = RfD$

Exemple : Soit une RfD de 0,8 mg/kg.j. RfC est calculée par la relation :

$$(RfC \times 20) / 70 = 0,8 \text{ soit } RfC = 2,8 \text{ mg}/\text{m}^3$$

L'OMS (EHC 170) indique que si les données toxicologiques ne permettent pas d'établir des doses admissibles pour les deux voies séparément (ingestion et inhalation) la conversion d'une valeur dans une autre ne peut se faire que :

- ✓ Si les effets toxiques sont qualitativement similaires
- ✓ Si les données toxico-cinétiques sont compatibles avec cette approche
- ✓ S'il n'y a pas d'effets toxiques spécifiques au mode d'entrée de la substance

Si ces critères ne sont pas réunis, la conversion ne peut se faire.

## Cas des mélanges

L'US EPA admet que le risque est additif pour toutes les voies d'exposition, de même que sont additionnés les risques des différentes substances génotoxiques rencontrées simultanément.

Cette procédure est reprise dans une Circulaire du Ministère de l'Environnement du 10/12/1999 relative aux réhabilitations de sols pollués.

L'OMS<sup>10</sup> est plus nuancée. Elle fait remarquer que si les valeurs guides sont calculées séparément, sans tenir compte de considération de potentiel d'interaction avec d'autres substances présentes « *la grande marge de sécurité incorporée dans ces valeurs guides est suffisante pour permettre de tenir compte de telles interactions potentielles. En outre, la grande majorité des contaminants ne seront pas présents à des concentrations voisines de ces valeurs guides.*

*Il peut se trouver des cas particuliers avec des contaminants ayant des effets toxiques identiques et dont les concentrations sont proches des valeurs guides où de telles interactions potentielles peuvent être prises en compte<sup>11</sup>».*

**On retiendra que l'OMS estime que des effets additifs ne sont à prendre en compte que pour des substances ayant le même mécanisme toxicologique et proches des doses maxi acceptables, cette dernière condition n'étant pas retenue en France.**

## Effets indirects

### 7.4.5 Cas particulier des envolements ou émissions de poussières ( voir aussi le chapitre 9 )

**Si le vecteur émission de poussières** doit être étudié, cela signifie que des polluants auront été déposés sur des terrains autres que celui du site industriel. Ainsi les HAP sont principalement émis dans l'atmosphère, souvent associés aux PM, particules en suspension dans l'air ou aérosols, mais on admet que 90% de ces émissions retombent sur les sols. (Cf. fig. 5 et 6)

Dans ce cas, le tableau vecteurs-cibles doit être complété en fonction de l'usage du terrain contaminé : usage industriel, agricole, résidentiel ou espace vert.

L'envolement de poussières se traduit donc par une pollution de la surface des sols. La valeur d'exposition par le sol a été exposée en 7.3.2. L'US EPA considère les 100 mm de sols supérieurs de pâturages, 200 mm ou 150 mm suivant la hauteur des racines pour les cultures, dont la concentration en contaminants est à rechercher. Le TGD donne des valeurs semblables suivant l'usage des sols : 200mm pour les sols de culture, car les racines excèdent rarement cette hauteur, et 100 mm pour les pâtures d'élevage. La densité du sol est donnée à 1700 kg par m<sup>3</sup> (en valeur par défaut.) (600 l de solides de densité 2500 kg/m<sup>3</sup>, 200 l d'eau, 200 l d'air d'où 1700 kg/m<sup>3</sup>) Le sol sec, eau enlevée, pèse 1500 kg. La concentration dans le sol sec est donc 1,13 fois celle du sol humide.

<sup>10</sup> Drinking Water Quality Guidelines, 2e ed., 1993, OMS Genève.

<sup>11</sup> On trouve de tels cas dans Krewski et Thomas Carcinogenic mixtures Risk Analysis 12, 105-113 (1992).

Certains modèles de calcul de la dispersion atmosphérique sont susceptibles de déterminer les flux de poussières déposées, si on peut les caractériser. Le modèle ADMS du CERC est l'un de ces modèles, de même que le modèle IEM2 de l'US EPA. On obtient une cartographie en pétales d'isodéposition, en  $\mu\text{g}$  par  $\text{m}^2$  de sol et par seconde. (Fig. 5 et 6 paragraphe 7.3.2) On en déduit pour un point donné, un flux déposé en  $\text{mg}$  par  $\text{m}^2$  de sol et par an. Ce dépôt se répartit sur 200 mm de sol de densité 1,7 soit  $340 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Ce qui permet une évaluation de la concentration correspondante. Si le phénomène de **lixiviation** n'est pas négligeable, il existe des **tests de lixiviation**, par exemple NFX31.210 pour déterminer le caractère polluant d'un matériau granulaire (test destiné aux déchets plutôt qu'aux sols), ou des tests de percolation en colonne. (NF ISO 18772, OCDE 312, EN 14405, essais de lixiviation sur des colonnes de sol) qui sont à préférer. Le risque de lixiviation diminue avec la solubilité, l'augmentation du Koc de la substance, mais augmente avec la demi-vie de la substance dans le sol.

Une évaluation approchée du risque de **lixiviation** pour les substances organiques peut être faite en utilisant le concept de « **ground ubiquity score** », défini par Gustafson (1989) pour les produits phytosanitaires. Ce score est calculé par la relation suivante :

$$\text{GUS} = \text{Log} ( \text{DT} 50 ) \times ( 4 - \text{Log} \text{Koc} )$$

DT 50 demi-vie de la substance dans le sol en jours.

Koc en  $\text{l}/\text{kg}$ . Lorsque le score est inférieur à 1,8 on retrouve rarement la substance dans l'eau alors que la lixiviation est notable lorsque le score est supérieur à 2,8. Entre 1,8 et 2,8 le risque est modéré. Ainsi une substance ayant une demi-vie dans le sol de 300 jours et un Log Koc de 3,5 aura un score de  $2,47 \times 0,5 = 1,23$

La FAO, relie le risque de lixiviation à la valeur de Kp coefficient de partage du polluant entre le sol et l'eau. Plus le Kp est élevé, moins il y a risque de mouvement significatif dans les sols, et cette source fixe la valeur critique à 5. De la relation entre Kp et Koc (  $\text{Kp} = \text{Koc} \times \text{foc}$  ) on en déduit un Koc critique de 250 pour un sol à 2% de carbone) Mais on a vu que la durée de vie dans les sols agit en sens inverse. De sorte que des critères de classement tels que  $(\text{DT}50 \times \text{Q}) / \text{Koc}$  ont été proposés pour les pesticides. Q étant la quantité reçue par le sol en  $\text{mg}/\text{m}^2$ , DT50 en jours, Koc en  $\text{l}/\text{kg}$ . Plus ce terme est élevé, plus grand est le risque de lixiviation.

### Exemple de détermination d'une concentration dans le sol dans le cas de déposition

On a trouvé un flux de déposition de  $40 \text{ mg}/\text{m}^2$  et par an ; Les 20 cm supérieurs du sol représentent un poids de 340 kg ( $1700 \text{ kg}$  par  $\text{m}^3$ ) L'augmentation annuelle de concentration en polluant du sol sera au maximum de  $40/340 = 0,117 \text{ mg}$  par  $\text{kg}$  de sol sec. Pour un polluant du type métaux lourds, l'augmentation se poursuivra pendant toute la durée de l'émission, sauf lixiviation et ruissellement, qui justifient des facteurs d'atténuation, en général faibles. Pour un polluant organique, il peut y avoir en outre **biodégradation**, ou toute autre forme de dégradation. Pour le benzo-a-pyrène, on peut admettre une demi-vie DT50 de 1 an, ce qui signifie une diminution de la concentration de moitié en 1 an.

La constante de vitesse de la réaction de biodégradation supposée de 1<sup>er</sup> ordre est de  $k = \ln 2 / DT50 = 0,693 / 365 = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$

On peut utiliser pour calculer l'accumulation, l'approche adoptée pour les applications de phytosanitaires,

La relation entre la concentration au bout de n applications avec un intervalle de i jours est donnée par l'équation suivante, en supposant les conditions inchangées dans la période :

(EC Guideline SANCO/4145/2000 \*et R.Koslowski)

$$C_t = C_1 (1 - e^{-nkt}) / (1 - e^{-ki})$$

n est la durée pour laquelle on cherche la concentration en jours ou années

i est la fréquence d'application, dans les mêmes unités

Exemple :

$C_1$  concentration initiale est de 0,117 mg/kg, On va calculer la concentration du sol au bout de 10 ans. n est égal à 10 soit 3650 jours, i est égal à 1 an ou 365 jours, k est  $1,89 \cdot 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$

$$1 - e^{-10 \times 0,00189 \times 365} = 1 - e^{-6,898} = 0,999$$

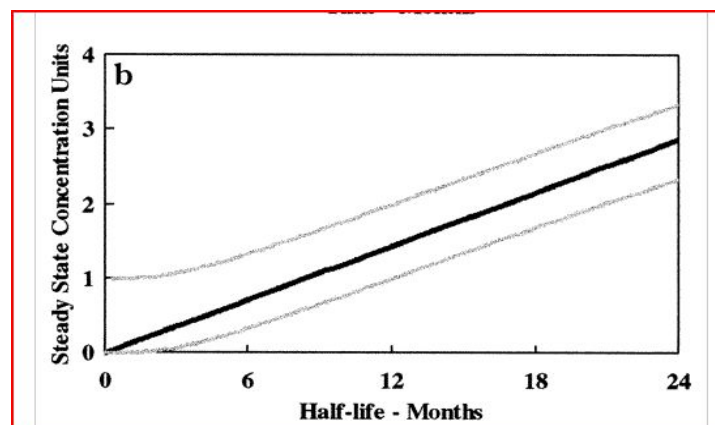
$$1 - e^{-365 \times 0,00189} = 1 - e^{-0,689} = 1 - 0,502 = 0,498$$

$$C_{10} = 0,117 \times (0,999 / 0,498) = 0,234 \text{ mg/kg}$$

Pour une accumulation sur 20 ans la concentration résultant du dépôt annuel sera multipliée par 1,024. Et ce facteur tend vers 1 au-delà. Pour des demi-vies inférieures à 1 an, la convergence est encore plus rapide.

**Bruce Rodan**, de l'US EPA, (1999) propose pour des retombées continues de substance, une relation linéaire entre le coefficient d'accumulation à l'équilibre CA, et la demi-vie de la substance dans les sols DT50 en mois. (Fig7 ci-dessous)

CA = 0,111 (DT50). Le coefficient CA s'applique à la concentration résultant du flux annuel supposé constant. Dans notre exemple, avec une demi-vie de 12 mois, la concentration à l'équilibre serait de 1,33 fois la concentration de 0,117 mg/kg soit 0,155 mg/kg.



**Fig. 7 Concentration d'accumulation en fonction de la demi-vie** (d'après B.Rodan 1999) La droite correspond à une retombée continue, Les courbes au dessus et en dessous représentent la valeur de CA maximale et minimale dans le cas où l'apport annuel se fait en une seule application par an.

Si la biodégradation n'a pas une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre on fera appel à des modèles de biodégradation, par exemple dans la suite EPIWIN.

### Cas des métaux

Les métaux ne sont susceptibles que de lixiviation ou de ruissellement, facteurs qui peuvent justifier des coefficients d'atténuation Si le coefficient d'atténuation est exprimé en jours<sup>-1</sup> la même démarche s'applique, mais l'atténuation reporte le polluant dans d'autres milieux (eaux souterraines par exemple, ou eaux de surface). Cependant, il existe aussi pour les métaux un phénomène de vieillissement (ageing) qui diminue la biodisponibilité en quelques mois.

**Le TGD** propose la relation suivante (Part II page 80) Si  $d$  est l'apport de polluant dans le sol, en mg/kg jour, et  $k$  la somme des constantes cinétiques des phénomènes qui font disparaître la substance, en jour<sup>-1</sup>  $C(t) = d/k - (d/k - C_0) e^{-kt}$   $C_0$  et  $C_t$  les concentrations en substance du sol aux temps 0 et  $t$ , en mg/kg de sol  $t$  en jours. (pour une analyse de risque, il convient de calculer une moyenne équivalente sur la durée) L'utilisation du facteur d'accumulation à l'équilibre est plus simple. Pour les éléments traces,  $k$  est appelé constante d'atténuation. Le document INERIS 2003 R.Bonnard, donne quelques valeurs de  $k$  en jours<sup>-1</sup> As :  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , Cd :  $4,32 \cdot 10^{-5}$ , Cr :  $5,7 \cdot 10^{-5}$ , Hg :  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , Pb :  $1,03 \cdot 10^{-7}$  Mais ces valeurs ne sont qu'indicatives car elles dépendent de la nature du sol

*\*Les documents SANCO sont publiés par la Commission Européenne Direction de la santé et de la protection du consommateur*

### 7.4.6 Le transfert aux cultures

Cette contamination, suivant le degré de biodisponibilité, peut se transmettre aux sources identifiées, par différents vecteurs.

Si nous supposons qu'il s'agit d'un sol cultivé, une certaine **contamination des plantes** peut être observée par des analyses et l'analyse de risques doit tenir compte de l'exposition aux substances par l'alimentation. L'absorption des polluants par les plantes dépend de la nature de la plante, de la nature et de l'humidité des sols, de la teneur en carbone organique du sol, des matières organiques dissoutes, de la nature du polluant, et pour les métaux, de la spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique du métal, et du pH... Cette absorption peut être importante, au point de permettre des phyto-dépollutions. Ainsi *thlaspi caerulescens* est une plante capable d'enlever 130 à 540 grammes de cadmium par hectare en trois cultures, suivant le degré d'acidité du sol. (D.Baize INRA). **Mais le coefficient de transfert entre le sol et la plante est spécifique du polluant et de la plante, et dépend de la biodisponibilité du polluant.**

Il faut signaler que **faute d'analyses directes, de nombreux évaluateurs vont utiliser des modèles en général assez simplistes, malgré leur apparence, et donc peu représentatifs des phénomènes réels**, qui utilisent le  $K_{ow}$  et fournissent en général des résultats très majorés.

La relation la plus simple pour ce calcul est la **relation de Briggs** (1982), qui utilise la notion de BCF, calculé à partir du Kow. Cette relation s'écrit:

$$\text{Log BCF} = 0,77 \text{ Log Kow} - 1,52$$

Le BCF (bioaccumulation factor) représente le rapport entre la concentration en polluant organique du produit cultivé en mg par kg de poids frais et la concentration en polluant de l'eau des pores du sol en mg par litre

Il est en effet admis que le transfert nécessite une mise en solution dans l'eau (Di Toro 1991) mais qu'il est aussi possible par mise en solution dans des matières organiques du sol. Le choix de la concentration n'est donc pas évident. En outre, pour les substances ayant un Kow élevé, la présence dans le sol de matières organiques réduit la biodisponibilité du polluant, donc le transfert vers la plante.

Outre la relation de Briggs, plusieurs modèles de transfert plus complexes sont proposés dans la littérature. Le TGD préconise l'usage de PLANT X de Trapp et Mac Farlane (1995).

L'INERIS a évalué ces modèles et n'en recommande aucun, car les résultats varient beaucoup trop suivant les substances et les modèles. (Voir les conclusions de l'étude INERIS plus loin)

### **Exemple d'application de la relation de Briggs**

**La relation de Briggs** pour une concentration de 0,1 µg/l de polluant dans l'eau des pores du sol et un Log Kow de 6,27 donne le résultat suivant :

$$\text{Log BCF} = 0,77 \times 6,27 - 1,52 = 3,30 \quad \text{BCF} = 1995 \quad C_{\text{plante}} = 1995 \times 0,1 \cdot 10^{-3} = 0,19 \text{ mg/kg}$$

La relation a été établie à partir de mesures d'absorption de 18 polluants organiques par de l'orge, substances dont les Log de Kow variaient de -0,57 à 3,6. Pour des Log Kow > 4,5, la relation surestime le BCF de 5 fois au moins. Pour les Log Kow > 4, la relation de Briggs surestime le BCF d'un facteur de 2 à 5, selon une évaluation du RIVM. (Polder et al 1995) L'INERIS confirme le facteur de 5 à 7 pour le naphtalène et l'anthracène, alors que le BCF pour la laitue du BaP et du phénanthrène est sous-estimé. Mais le rapport indique surtout une très grande surestimation pour les substances légères et volatiles (S.Denys Rapport Record 05-0662/1A)

Ce calcul repose sur la valeur de  $K_{OW}$  qui n'est pas nécessairement représentative du transfert vers une plante et ne vaut que pour les composés organiques non ioniques.. Comme il est admis que la nature de la plante, les caractéristiques du sol et du polluant sont des facteurs importants pour le transfert, ce calcul est trop simpliste pour refléter la réalité. Denis Baize INRA, écrit dans La Recherche 339 de Fév. 2001 p. 90 :

**« Il n'y a aucune corrélation entre la teneur totale d'un élément trace métallique dans le sol et sa phytodisponibilité (capacité d'absorption par les racines d'une plante) ».** En fait cette phytodisponibilité dépend de très nombreux paramètres :  $\text{pH}^{12}$ , (le pH des sols est compris entre 4 et 8,5. Le RIVM retient une valeur moyenne de 6,8. Au dessous de 6,6 l'absorption des métaux est plus importante). Température, potentiel d'oxydo-réduction,

<sup>12</sup> Particulièrement pour les métaux. Et substances ionisées.

humidité, quantité de matières organiques disponibles, nature des fertilisants ... En outre l'accumulation d'un métal dans la plante varie selon les espèces végétales. Les céréales par exemple se révèlent à sol égal bien moins contaminées que les carottes. De plus, les plantes ne réagissent pas de la même façon aux éléments traces. La laitue accumule fortement le cadmium et le zinc, mais n'a aucune affinité pour le chrome et le plomb. **La ligne directrice récente ISO 17402 confirme que la biodisponibilité d'une substance vis-à-vis d'une cible est spécifique de la substance et de la cible.**

L'INERIS a publié 2 rapports d'étude sur les modèles de transfert sol-plante des polluants organiques (tome I, DENYS 2002 et tome 2 (INERIS DRC 05 -57281/DESP RO1a du 7/10/2005). Les modèles étudiés sont le modèle de Briggs (1982), utilisé par le modèle multimédias HESP© (ECETOC et SHELL Nederland), PLANT X (Trapp et Mac Farlane 1995), recommandé par le TGD de l'Union Européenne, et Mac Kay 1997. On peut lire dans les commentaires : « *La complexité du modèle et des paramètres mis en œuvre n'assure pas l'efficacité de la prédiction des teneurs en polluants organiques dans les organes consommés. Les erreurs relatives varient fortement d'un modèle à l'autre et d'une substance à l'autre. En conséquence, il est difficile de préconiser un modèle particulier...* »

Le BRGM a également évalué les modèles disponibles pour l'absorption des métaux par les plantes (D.Guyonnet et col. Programme GESSOL Prise en compte de l'incertitude dans l'évaluation du risque d'exposition aux polluants du sol BRGM/RP 51683-FR Juin 2002) Les conclusions du BRGM rejoignent celles de l'INERIS. Le Risk Assessment Information System (US DOE) qui a publié des recommandations sur l'analyse de risques des sols pollués, écrit que dans la mesure du possible, il faut utiliser des valeurs mesurées.

**On aura compris que les résultats obtenus par les modèles ne sont pas fiables et en général excèdent largement les valeurs mesurées qui sont à privilégier.**

Plusieurs sociétés ont à cet effet créé des jardins potagers sur leur site susceptibles d'apporter des réponses à ce problème. Mais des cultures en laboratoire peuvent suffire si on prend soin de la représentativité des terres utilisées. Pour les mesures sur le terrain, on peut utiliser la concentration des 10 centimètres de terre autour des racines.

L'Agence de Santé du Québec a relevé dans un sol de jardin potager communautaire de Montréal des concentrations de benzo-a-pyrène de 16 mg par kg de sol sec, valeur considérée comme très élevée. Les cultures analysées contenaient 2 µg de BaP par kg de légume frais pour les racines et 0,6 µg pour les feuilles, chiffres bien inférieurs aux prévisions, et assez semblables aux concentrations des légumes du marché... On peut déduire de ces valeurs un ordre de grandeur du  $BCF_{\text{sol/plante}}$  pour le benzo-a-pyrène dans ce cas particulier :



**Tableau 4** Valeurs types de consommations journalières pour l'homme IPCS\* 1993 et enquête INCA ( France) en g/personne/jour (voir aussi l'annexe VI plus détaillée )

		Enquête INCA (1999)
Céréales	323	190
Racines Féculents	225	60
Sucre	72	30
Légumineuses	33	
Légumes – Fruits	325	310
Viande	125	
Œufs	19	
Poissons	23	30
Produits laitiers	360 (hors beurre)	
Beurre – Graisses	31	

En effet on a la relation :

$$C_{\text{racine}} = C_{\text{sol}} \times \text{BCF}_{\text{sol/racine}} \times \text{TMS}$$

Où  $C_{\text{racine}}$  est la concentration en BaP des racines en mg par kg de matière fraîche  
 $C_{\text{sol}}$  la concentration du sol en mg par kg de sol sec  
 $\text{BCF}_{\text{sol/racine}}$  le facteur de bioconcentration en mg/kg de matière sèche, rapporté à la concentration dans le sol sec en mg/kg  
TMS est le taux de matière sèche du produit cultivé, en général compris entre 0,1 et 0,22 (valeur par défaut 0,22)

Le BCF est donc de  $2 \cdot 10^{-3} / (16 \times 0,22) = 0,000625$  pour les racines et de  $0,6 \cdot 10^{-3} / 3,2 = 0,000187$  pour les feuilles. Trapp et Mathies (1995) proposent un BCF (feuilles) de 0,000246 pas trop éloigné de ces valeurs. Par contre Travis et Arms (1988) proposent un BCF feuille de 0,0155 nettement surévalué. (Ces BCF sont calculés pour une concentration de sol humide et non sec comme le calcul issu des mesures canadiennes.) ((K.Price, 2006 Le jardin communautaire de Lorimier Agence de Santé du Québec).

L'INRA, L'INERIS et l'ADEME ont regroupé les mesures disponibles dans une base de données **BAPPET** sur les teneurs en éléments traces des plantes potagères (2008)

Dans son ouvrage « Marées noires et sols pollués par les hydrocarbures, enjeux environnementaux et traitements des pollutions » Christian Bocard écrit : « *Un exemple d'évaluation de la validité des modèles d'exposition multimédia concerne le **transfert de HAP dans les parties consommables de légumes**. L'expérimentation a consisté à cultiver trois légumes (laitue, pomme de terre, carotte) sur des lots de terre provenant de sites d'anciennes usines à gaz et contenant des HAP à des teneurs croissantes dans une large gamme de valeurs, allant de 3 à 2 000 mg/kg pour les 16 HAP et de 0,4 à 295 mg/kg pour le benzo(a)pyrène [Empereur-Bissonnet et al., 2002]. Les données, traitées statistiquement, ont été introduites dans le modèle HESP dont les prédictions ont été comparées aux analyses des légumes cultivés, rapportées au benzo(a)pyrène. Les résultats obtenus dans le cas de la pomme de terre montrent que les prédictions HESP sont surestimées de 1 à plusieurs ordres de grandeur, surtout pour les fortes concentrations et dans le cas où les tubercules sont épluchés (HESP ne fait pas de distinction). Il n'a pas été observé de croissance marquée des*

concentrations de HAP mesurées dans les tubercules avec l'augmentation des teneurs dans le sol, » Ces constats confirment les observations du « jardin communautaire de Montréal » rapportées plus haut, et confirment que les mesures sont à préférer aux corrélations et modèles.

#### **7.4.7 Le transfert aux aliments**

Le calcul du transfert des polluants des cultures à la viande ou au lait est encore plus aléatoire, et ce chapitre représente le facteur de surestimation des risques le plus important dans l'analyse de risques des sols par les modèles multimédias.

**En effet, parmi les corrélations exotiques du TGD à éviter**, on peut citer le calcul du transfert de polluants de la nourriture du bétail à la viande ou au lait, incorporé dans le modèle EUSES.

Suivant Travis et Arms (1988) : ce coefficient de transfert BTF est exprimé en mg par kg de viande ou de lait, (rapporté le plus souvent à la fraction de matières grasses), en fonction de la consommation de polluant en mg par jour : à nouveau, le Kow est l'unique paramètre utilisé.

$$\text{BTF} = \frac{\text{Concentration dans le lait ou la viande en mg/kg}}{\text{Consommation de polluant en mg/jour}}$$

$$\text{BTF} = 10^{-8,1 + \log Kow} \quad \text{pour le lait (TGD part I page 250, valable pour des Kow entre 3 et 6,5) (le terme -8,1 est remplacé par -7,6 pour la viande)}$$

Pour les dioxines, le log de Kow est de 6,62. Le BTF rapporté au lait (et non à la matière grasse) est donc de 0,033. La teneur en dioxines du lait est exprimée en picogrammes par gramme de matières grasses (3,7% de matières grasses, valeur par défaut 4%) Une vache mange environ 50 kg de fourrage par jour que l'on suppose contenir 0,2 pg par g de dioxines et seule nourriture contaminée, soit 10000 pg par jour. Rapporté à la matière grasse, la teneur en dioxines du lait est de 8,9 pg/g c'est-à-dire impropre à la consommation, parce que supérieure à 6. Ces relations négligent le phénomène de métabolisation des substances par les animaux, ces relations de régression ayant été établies à partir de substances peu ou pas métabolisables. Par conséquent, elles conduisent à une surestimation des coefficients de transfert pour des substances métabolisables. (INERIS Rapport 67645/166 2005)

Mais la Commission Européenne n'utilise pas le TGD pour ses propres études... Dans le rapport « Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to contamination of food of animal origin » (2000) de la SCAN, (E.C. Scientific Committee on Animal Nutrition), on peut lire que le coefficient de transfert pour le lait est compris entre 0,2 et 0,4, directement rapporté à la matière grasse. Dans notre exemple, la vache absorbe avec le fourrage 10000 pg de dioxines par jour. Si on admet que la vache produit chaque jour 22 kg de lait à 3,7% de matière grasse, la concentration en dioxines de la matière grasse est :

$$0,2 \times 10000 / 814 = 2,4 \text{ pg/g en utilisant le coefficient de transfert de } 0,2$$

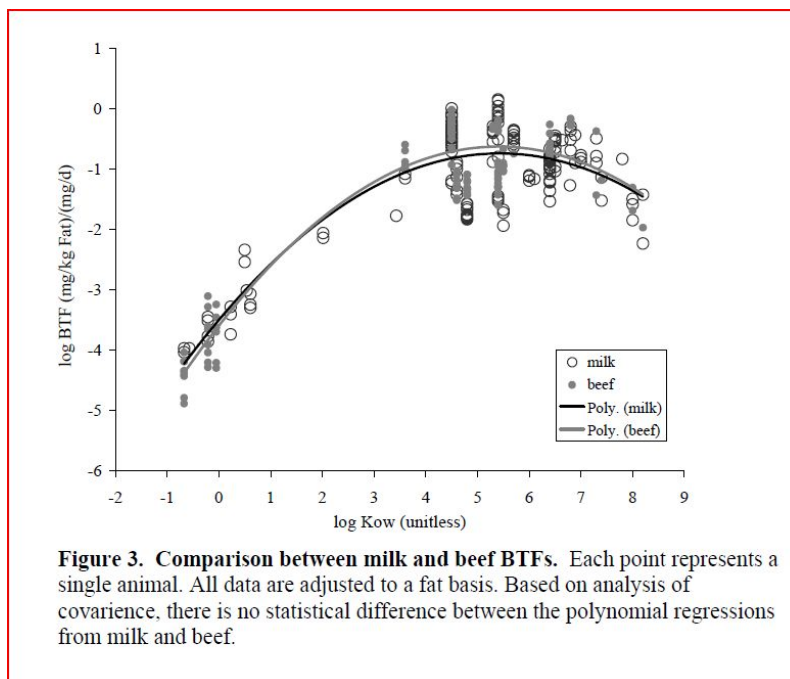
Suivant ce calcul, le lait est dans les normes, même en utilisant le coefficient de 0,4. Le Comité Scientifique pour l'alimentation animale se réfère à des études menées sur le terrain : Mac Lachlan et al. (1990) qui proposent un coefficient de transfert de 0,2 pour les dioxines ITEQ, tout en remarquant des différences notables entre congénères de 0,01 à 0,35, (ce qui devrait exclure l'utilisation des facteurs d'équivalence ITEQ, pourtant très généralisée). Slob et al (1995) proposent un coefficient de transfert de 0,15. Schuler et al. : 0,3, Fries et al (1999) : 0,35 pour la dioxine de base, et Malish (2000) : 0,4. Fries indique un coefficient de transfert de 0,003 pour les PCDF. Pour les HAP, Lapole et al (2007) indique un coefficient de 0,002 pour le benzo-a-pyrène, 0,006 pour le pyrène, 0,014 pour le phénanthrène, Les références G.Rychen et al (2008) et C.Ducoulombier et al. (2004) analysent les données de transfert pour les PCDD et PCDF, les PCB, les HAP. Dans la pratique, seul un coefficient de transfert déterminé expérimentalement est utilisable, et la littérature en fournit quelques uns pour les polluants les plus étudiés.

### **Etude critique des données de la littérature**

Une étude critique des données de la littérature a été publiée en 2005 par l'US EPA (US EPA Methodology for predicting cattle biotransfer factors, Research Triangle Institute). L'étude montre qu'une relation linéaire entre le BTF et le log Kow, telle que celle de Travis et Arms, reprise par le TGD, n'est pas pertinente. Le BCF croit (non linéairement) jusqu'à un Log Kow de 5,5, puis décroît fortement. La figure 8 est extraite de cette étude. Elle montre aussi une grande dispersion des données utilisées, surtout pour les valeurs de Kow entre 5 et 8 qui sont celles des substances les plus bioaccumulables, et une très grande dispersion des BTF pour une même valeur de Log Kow. La référence Rychen fait remarquer qu'une plus ou moins grande partie du polluant est éliminé par les urines, et que cette part dépend d'une métabolisation propre à la substance et à l'animal. La métabolisation de la substance ne peut être représentée par le Kow..Ce constat est également fait pour les BCF en général (on peut trouver des BCF très différents pour une même valeur de Kow).

Le rapport RIVM 2006-001 A.S.Bulder et al « Initial Risk assessment of PAH in food, » admet un BTF de 0,2 pour les HAP alors que ce facteur est de 0,002 à 0,014 pour Lapole et al (cité par G.Rychen.)

**Il n'est donc pas surprenant que le poste « Transfert de la pollution d'un sol par l'alimentation », qui compte pour 80% dans les expositions de l'homme à un terrain pollué, d'après l'expérience de l'INERIS, soit le poste le plus majoré par les modèles multimédias, HESP, CSOIL, CLEA, EUSES ou autres.**



**Fig 8 : BTF fonction de Log Kow selon EPA RTI (2005)**

La corrélation a été obtenue à l'aide de 72 références totalisant 488 animaux et 55 substances.

La figure 8 indique une même corrélation pour le lait et la viande, la concentration étant rapportée à la matière grasse. Le Research Triangle Institute, qui est l'auteur de l'étude, indique qu'elle n'est pas valable pour les substances facilement oxydables ou hydrolysables. Pour reprendre notre exemple de dioxine, le Log BTF pour un Log Kow de 6,65 est sensiblement de -1, soit un BTF de 0,1, rapporté à la matière grasse. La concentration en PCDD serait donc de  $0,1 \times 10000 = 1000$  pg/kg soit 1 pg/g de crème (La courbe a pour équation  $\text{Log BTF} = -0,099 (\text{Log Kow})^2 + 1,07 \text{LogKow} - 3,56$ ). Le coefficient de transfert de 0,003 de Fries pour les PCDF correspond à un BTF de 0,0036 soit un Log BTF de -2,44. La corrélation pour un logKow de 8 donne un Log BTF de -1,44. Il est clair que cette corrélation est encore très majorante pour les Kow élevés, comme le montre d'ailleurs la dispersion des points obtenus. La comparaison entre le BTF des dioxines (0,1) et celui des furanes (0,0036) montre d'ailleurs la limite de la représentativité des Kow.

\*\*\*\*\*

**Attention donc aux modèles multimédias et à leurs simplifications excessives des corrélations, explicites ou implicites:**

Le même constat peut-être fait pour de nombreux modèles contenus dans le programme de simulation « EUSES ». Que le TGD propose une corrélation qualifiée de « non pertinente » par l'US EPA est étonnant. En outre, l'utilisation systématique de « valeurs par défaut », en cas d'absence de données, et le plus souvent de façon implicite, aggrave la situation, Et le modèle peut éventuellement utiliser des concentrations dans l'eau supérieures à la solubilité ! Mais il est néanmoins largement utilisé par les études officielles dans l'Union Européenne.

**Au total, la somme d'approximations contenues dans le modèle EUSES le rend très majorant et donc très discutable. (Voir 7.5.2)**

**L'intention des auteurs du modèle EUSES était de proposer un calcul par excès qui pouvait, par chance, démontrer l'absence de risque et arrêter les investigations. Dans le cas contraire, des analyses sur le terrain devaient être pratiquées. Cette utilisation des modèles peut être intéressante à condition d'appliquer ce principe.**

Mais la tendance à considérer les résultats des modèles comme véritables est grande, déviation observée lors des discussions du programme européen « *Existing Chemicals* » au cours desquelles des résultats de campagnes de mesures ont été contestés parce que trop différents des résultats des modèles ! Il faut noter que le programme REACH encourage l'emploi de valeurs mesurées, mais avec des conditions de représentativité à connaître.

**L'INERIS a fait l'expérience d'appliquer des modèles multimédias à des sols réputés non pollués, avec des résultats indiquant des risques inacceptables !** (INERIS 2006

Exercice d'évaluation d'un site non impacté par une activité industrielle particulière. Conséquences en termes de fixation de critères génériques des sols. Rapport DRC-06-75999-DESP/R10 Benoit Hazebrouk et al). Ces résultats ont soulevé des doutes sur la pertinence des modèles multimédias utilisés en boîtes noires. Quant au modèle EUSES, « *il comporte de nombreuses hypothèses simplificatrices, génératrices d'incertitudes, en particulier pour la modélisation des concentrations dans la chaîne alimentaire. Le calcul des concentrations dans ces milieux, à partir des équations fournies pour estimer par défaut les coefficients de transfert, repose toujours sur le coefficient de partition octanol-eau (Kow), supposé être un bon indicateur de la partition des substances organiques entre les phases aqueuses et les phases lipidiques, caractéristiques des êtres vivants. Le coefficient de partage octanol-eau joue donc un rôle important dans le modèle, en l'absence de mesures permettant de renseigner les paramètres de transfert de manière spécifique.* » (INERIS 2005). Il faut d'ailleurs noter que l'Institut de Veille Sanitaire se garde bien de l'utiliser !

## **7.5 - Problèmes liés aux substances persistantes, bioaccumulables et toxiques en milieu aquatique – effets indirects**

Ces substances sont définies en Annexe 2 et les critères ont été discutés en 5. Le critère retenu par le TGD est un log Kow supérieur à 4,5. Mais le risque de biomagnification est peu probable au dessous d'un log Kow de 5. (Bien que le TGD indique un facteur de biomagnification BMF de 2 pour des Log Kow compris entre 4,5 et 5, et un BMF de 10 de 5 à 8.) Ces valeurs de BMF ne sont pas confirmées par l'US EPA : La référence US EPA 2009 contient un tableau de valeurs de FCM : « Food Chain Multipliers for trophic levels. » Cette référence peut éviter l'effet de seuil des valeurs par défaut du TGD, qui en outre, ne tient pas compte du niveau trophique. (Ce tableau est reproduit en Annexe 9 avec le mode d'emploi). Mais on a vu en 5.2 que le Kow n'est pas un critère pertinent pour évaluer la biomagnification.

L'étude des effets indirects est justifiée pour des substances qui ne sont pas nécessairement PBT. Les critères principaux sont un Kow supérieur à 1000, une adsorption importante sur les sédiments (10%), un caractère lipophile, comme indiqué au paragraphe 5 et en 7.5.2. Ces

substances, du fait de la possibilité de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire peuvent présenter des risques éventuels pour les poissons, les oiseaux et mammifères se nourrissant des poissons et finalement pour l'homme dans sa nourriture.

L'analyse des risques pour les poissons utilise le concept de « *Critical Body Burden* » (charge corporelle critique) faisant intervenir la valeur du NOEC et du BCF de l'espèce. Le risque pour l'homme se calcule à partir de la dose d'exposition par la nourriture, ajoutée aux autres voies d'exposition, et par comparaison avec la dose moyenne journalière admissible. Pour les substances génotoxiques, le calcul probabiliste utilisant la dose moyenne journalière la vie durant, utilise la valeur de l'ERU suivant la relation  $ERI = ERU \times DJE$  comme indiqué précédemment.

### **7.5.1 Effets indirects – toxicité liée à la bioaccumulation pour les poissons.** **Le concept de « Critical Body Burden » ( charge corporelle critique)**

La caractérisation du risque pour les substances bioaccumulables ( $BCF > 500$ ) ne peut se faire par comparaison des concentrations dans l'eau à la valeur de la PNEC puisque le risque provient d'une accumulation possible dans le poisson, et plus généralement dans les espèces aquatiques. La valeur de la PNEC protège la faune aquatique au niveau des NOEC, qui ne tiennent pas compte de la bioamplification.

**Le concept de « Critical Body Burden » ou « charge corporelle critique »** est défini comme la concentration maximale en substance dans le poisson sans effet toxique pour lui : cette concentration CBB est calculée par le produit  $NOEC \times BCF$ , pour l'espèce considérée :

$$CBB = NOEC \times BCF$$

En effet, lorsqu'on a effectué un test de toxicité chronique pour le poisson et défini une dose sans effet NOEC (Non Observed Effect Concentration), la concentration dans les tissus du poisson pour cette concentration dans l'eau, est, par définition du BCF, donnée par le produit de cette concentration en mg/l, par le BCF, en supposant l'équilibre atteint, ce qui est le cas en général compte tenu de la durée des essais de toxicité chronique.

Ainsi pour une concentration de 0,5 µg/l (NOEC) et un BCF de 4500, on a :

$$CBB = 0,5 \mu\text{g/l} \times 4500 \times 10^{-3} = 2,25 \text{ mg/kg de poids frais}$$

#### **Une comparaison avec la concentration réelle dans les tissus donne la caractérisation du risque.**

Ce concept peut cependant être en défaut lorsque la substance toxique se concentre dans une zone particulière de l'espèce.

Une difficulté provient de ce que les BCF de poissons sont variables suivant les espèces, de même que les valeurs de NOEC.

Une approche conservatrice consiste à rechercher la plus faible valeur de NOEC poisson et la moyenne géométrique des BCF poisson. (RIVM 1991a)

(Attention, on ne peut pas marier les espèces trophiques entre elles ! Le produit d'une NOEC d'une espèce trophique par le BCF d'une autre n'a pas de signification. )

Le TGD donne une corrélation par défaut pour le BCF poisson à partir de l'inusable Kow : (TGD part I appendix III page 246)

- Pour des Kow inférieurs à 6  $\log \text{BCF} = 0,85 \log \text{Kow} - 0,70$  (Veith)
- Pour des Kow supérieurs à 6 :  $\log \text{BCF} = -0,20 \times (\log \text{Kow})^2 + 2,74 \log \text{Kow} - 4,72$

La corrélation pour les Log Kow supérieurs à 6 est très incertaine (T.Netzera et al ECB 2008) Mais la corrélation pour les Log Kow inférieurs à 6 l'est également pour les Log Kow supérieurs à 4,5. Il faut aussi rappeler que les BCF sont parfois dépendants de la concentration de la substance dans l'eau, particulièrement pour les **métaux**, comme le montre l'exemple ci-dessous :

Pour le cuivre, le BCF<sub>ww</sub> des bivalves est de 22500 (moyenne géométrique) mesuré pour une concentration de 1 µg/l. Le BCF devient égal à 5000 pour une concentration de 3 µg/l. Le RIVM (Smit et al 2000) propose une relation linéaire :

$$\text{BCF}_{\text{ww}} = 30000 - 8300 C_w \quad C_w \text{ concentration en cuivre de l'eau en } \mu\text{g/l}$$

Pour ces substances le choix du BCF doit se faire à une concentration proche de celle de l'étude. (Voir le texte du CNEEIC : Propriétés environnementales des éléments traces)

Pour les **substances ionisées**, la part ionisée est essentiellement hydrophile et le BCF ne s'applique qu'à la fraction non ionisée.

Pour évaluer la concentration du poisson d'eau douce pour une analyse de risque pour l'homme ou les prédateurs qui le consomment, la concentration de l'eau (PEC) est admise égale à la moyenne entre la concentration PEC locale, et la PEC régionale. Il est aussi possible d'utiliser des valeurs mesurées. La mesure fournit un BAF par comparaison avec la concentration de l'eau. L'avantage du BAF mesuré dans l'environnement, utilisé à la place du BCF résulte de ce que ce critère intègre tous les facteurs physiques, chimiques et biologiques qui peuvent influencer la bioaccumulation.

### **BCF ou BAF ?**

Les voies de pénétration des polluants dans les poissons sont au nombre de trois :

Le poisson a besoin d'oxygène : pour respirer il aspire des quantités d'eau et les branchies séparent l'oxygène dissous ...et du polluant. C'est la voie de respiration. Une deuxième voie est le contact direct. Le BCF mesure les effets de ces deux voies. La troisième concerne l'ingestion, qui peut apporter du polluant par les matières en suspension et la nourriture. Le BAF, lorsqu'il est mesuré dans l'environnement, rend compte de toutes ces voies, et intègre aussi la biomagnification éventuelle, pour tous les maillons de la chaîne trophique jusqu'au poisson lui-même. Pour les espèces de la colonne d'eau, la respiration et le contact sont les voies principales. L'utilisation du BCF est donc possible, et la concentration en polluant de l'eau doit tenir compte de la part immobilisée par les matières en suspension et par les matières organiques dissoutes, qui n'est donc pas biodisponible. Mais pour les espèces benthiques et de « fond de rivière », et lorsque les substances sont hydrophobes, le BAF s'impose pour le calcul de la charge corporelle de l'espèce.

**Rappel** : la faune aquatique est supposée protégée à 95% lorsque la concentration dans l'eau est inférieure à la PNEC (voir paragraphe 8). La détermination de cette PNEC fait également appel aux valeurs de NOEC. Compte tenu de la diversité des espèces aquatiques, les NOEC doivent concerner les poissons, les algues et les invertébrés, en général les daphnies. Et le TGD applique un facteur d'incertitude à la plus faible NOEC pour en déduire la PNEC. La tendance actuelle est d'utiliser les NOEC d'un plus grand nombre d'espèces et la méthode SSD (Species Sensitivity Distribution ou modèle d'extrapolation statistique) (Voir Chapitre II)

### **7.5.2 Effets indirects – Caractérisation du risque pour les oiseaux ou mammifères se nourrissant des poissons (toxicité secondaire de la chaîne aquatique)**

La toxicité secondaire résulte de la contamination des espèces servant de nourriture aux prédateurs. On considère pour cette évaluation la concentration dans les poissons, et pour la chaîne terrestre celle des vers de terre, qui peuvent constituer la nourriture des mammifères et des oiseaux. En général, on effectue cette analyse pour les poissons (filiale aquatique) et pour les vers de terre (filiale terrestre) séparément. Cette approche est très réductrice car les prédateurs se nourrissent d'aliments beaucoup plus variés. Selon R.H.Jongbloed (RIVM report 719 101 012, 1994) un busard mange directement ou indirectement des feuilles, des graines, des insectes, des vers de terre etc.. Le EC Guideline SANCO/4145/2000 contient une annexe I de D.R.Crocker et al, qui détaille la nourriture des oiseaux et mammifères et leurs besoins énergétiques.

#### **Quels sont les critères qui peuvent faire anticiper une toxicité secondaire ?**

Le TGD Part II (ECB 2003) et le RIVM citent les critères suivants :

- Un Log Kow supérieur à 3 ou
- La substance appartient à un groupe connu pour être bioaccumulable dans les organismes vivants, ou
- La substance est très adsorbable ou
- sa durée de demi-vie est supérieure à 12 heures dans le compartiment considéré.
- Et ajoute que des indications liées à la structure de la molécule peuvent entraîner une suspicion de bioaccumulation.

#### **La PNEC oral/food pour l'évaluation de la toxicité secondaire**

Pour caractériser ce risque dans la filière aquatique ou terrestre, il faut disposer d'une valeur de PNEC par ingestion de la substance par les prédateurs (PNEC oral/food), exprimée sous forme de dose en  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{jour}$ , et de comparer cette dose journalière admissible à la valeur obtenue en considérant la quantité journalière de poisson ingérée et la concentration en polluant du poisson mesurée ou évaluée. Le TGD a formalisé le calcul de la PNEC oral/food en fonction des données disponibles. Voir le calcul au chapitre II Tableau VII reproduit ci-après :

Tableau VII



Au moins une CL50 d'un essai court terme	3000
1 NOEC chronique pour un oiseau	30
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 28 jours	300
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 90 jours	90
1 NOEC chronique pour un mammifère	30

Le calcul de la PNEC se fait le plus souvent à partir de NOECs chroniques exprimées en doses ( $\mu\text{g}/\text{kg j}$ ) mais qui peuvent être aussi exprimées directement en concentration de polluant dans la nourriture ( $\mu\text{g}/\text{kg food}$ ), ce qui évite la recherche du poids des espèces, et la connaissance des quantités ingérées. Mais cette simplification ne permet pas de considérer une nourriture variée de l'animal, ce qui est pourtant le cas dans la nature. Le TGD insiste sur le fait que pour les mammifères, les tests de toxicité chronique doivent être de longue durée, supérieure à 3 mois. D'autre part, des corrections doivent être apportées aux NOEC déterminées au laboratoire. Par exemple, l'oiseau ou le mammifère fournit plus d'efforts dans son milieu naturel qu'au laboratoire, et ses besoins en calories sont donc plus grands. La valeur calorique de la nourriture délivrée au laboratoire n'est pas la même dans l'environnement. Les facteurs d'incertitude proposés par le TGD tiennent compte de ces corrections, qui peuvent représenter un facteur de 0,2, d'après le RIVM, c'est à dire une division par 5.

**Remarque :** pour passer des NOEC exprimées en doses ( $\text{mg}/\text{kg.j}$ ) aux NOEC exprimées en concentrations dans la nourriture :  $\text{mg}/\text{kg}$  de nourriture, on peut utiliser une relation simple déterminée par Nagy et al (1987) et reprise par Sample et al (1996), qui relie la consommation de l'espèce à son poids :

$$\text{Consommation en g/jour} = 0,648 \text{ BW}^{0,659}$$

BW : poids corporel en grammes

Cette relation empirique ne tient évidemment pas compte de la valeur calorique de la nourriture. Des données plus précises par espèce, figurent dans le US EPA Wildlife Exposure Factors Handbook, publié en 1993 en 2 tomes, dans lesquels les poids, la quantité de nourriture ingérée, le volume respiré de la faune sauvage américaine sont minutieusement passés en revue. Référence : U.S. EPA. WILDLIFE EXPOSURE FACTORS HANDBOOK. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-93/187. (Se munir d'un dictionnaire des espèces)

On peut aussi utiliser le document de D.R.Crocker et al, déjà cité, qui détaille la nourriture des espèces et leurs besoins énergétiques. (Guidance Document on risk assessment for birds and mammals under Directive 91/414/EEC, SANCO/4145/2000)

### **Détermination de la PEC oral/food et caractérisation du risque pour les prédateurs**

**Le poisson** est la nourriture admise par le TGD pour les prédateurs de la chaîne aquatique. Comme indiqué précédemment, le TGD<sup>13</sup> **admet que le poisson d'eau douce est à une concentration au plus égale au produit du BCF par la moyenne des concentrations locale**

<sup>13</sup> TGD : Technical Guidance Document associé aux Directives Européennes 93/67 EEC et 94/1488/EEC.

**et régionale.** (TGD part II). Pour les substances biomagnifiables, théoriquement au dessus d'un log Kow de 4,5, un facteur de biomagnification BMF doit être considéré, de préférence mesuré. Et il faut rappeler que l'utilisation d'un BAF mesuré dans l'environnement au lieu d'un BCF tient compte de fait, de la bioamplification éventuelle. (Le calcul vaut également pour l'évaluation du risque pour l'homme qui mange le poisson).

$$\text{PEC poisson } \mu\text{g/kg (poids frais)} = (\text{C locale} + \text{C régionale } \mu\text{g/l}) \times 0,5 \times \text{BCF} \times \text{BMF}$$

Le calcul de la PEC est différent pour les **poissons de mer** : pour lesquels les prédateurs sont divisés en 2 catégories : pour le premier niveau l'équation est la même que ci-dessus. Pour les « top predators » on admet que la zone de ravitaillement est plus large, et la relation devient :

$$\text{PEC poisson } \mu\text{g/kg (ww)} = (0,1 \text{ C locale} + 0,9 \text{ C régionale } \mu\text{g/l}) \times \text{BCF} \times \text{BMF}_1 \times \text{BMF}_2$$

BMF<sub>1</sub> est le facteur de biomagnification pour le poisson (2 par défaut pour un log Kow entre 4,5 et 5, 10 au dessus d'un log Kow de 5). BMF<sub>2</sub> concerne un niveau trophique supplémentaire pour le top predator, avec les mêmes valeurs par défaut que BMF<sub>1</sub>. L'Annexe IX a le mérite de fournir des valeurs de BMF différenciées suivant le niveau trophique.

Le mode de calcul de la concentration dans le poisson proposé par le TGD est majorant comme le montre l'**exemple** ci-après, extrait d'un « Risk Assessment Report » de l'Union Européenne (ECB 2008) :

Substance ; Hexabromocyclododécane

PEC eau régionale : 0,03 µg/l (valeur calculée par EUSES)

BCF poisson : 18100      Koc : 125000

Log Kow : 5,6, d'où selon TGD un BMF par défaut de 10

PEC régionale poisson = (0,03) x 18100 x 10 = 5430 µg/kg

La valeur de la PEC poisson correspondant à la PEC eau régionale de 0,03 µg/l est de 5430 µg/kg en poids frais, en appliquant la relation du TGD indiquée ci-dessus. Mais les mesures dans l'environnement indiquent, selon le rapport, une concentration régionale de 20 µg/kg en moyenne dans les poissons. La surévaluation est donc de 5430/20 = 271,5 !

L'auteur du rapport indique qu'il a corrigé la PEC eau régionale, divisée par 271, pour obtenir un résultat conforme aux mesures dans l'environnement ! Ce faisant, il a remplacé la valeur de la PEC eau calculée par EUSES par une valeur mesurée. Mais il n'a pas tenu compte des facteurs de majoration de la formule de calcul utilisée, en particulier la valeur du BMF de 10 !

La nouvelle PEC eau du rapport est donc sous-estimée... Dans cet exemple, il y a 2 causes de majoration :

### I. les facteurs majorants du calcul de la PEC poisson à partir de la PEC eau

- ✓ L'usage du BCF suppose un équilibre entre la concentration de l'eau et celle du poisson. L'usage du BMF suppose aussi l'équilibre. Ces équilibres sont improbables.
- ✓ Le Koc de 125000 indique une grande affinité pour les MES et les COD, ce qui diminue la concentration biodisponible en solution. La relation indiquée en 7.3.3 admise par le TGD n'a pas été utilisée par le rapporteur. Avec une eau à 50 mg/l de

MES contenant 10% de carbone, la concentration libre est divisée par 1,625, sans tenir compte du carbone dissous (Voir 8.2)

- ✓ Le BCF de 18100 mesuré par Veith en laboratoire, en l'absence des matières organiques naturelles et des MES, est donc surévalué. (OMS/ IPCS)
- ✓ Le BMF de 10 appliqué par défaut est réglementaire mais arbitraire : un « Trophic Magnification Factor » TMF, de la substance, (Voir 5.2) a été calculé par G.T.Tomy au Canada en 2008. Il tient compte du niveau trophique par les isotopes stables, et de la teneur en lipides des espèces, et donne les résultats suivants : « *Les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  montrent une dilution dans la chaîne trophique, seul l'isomère  $\alpha$  montré une relation positive et un TMF de 2,2.* (Env. Sci. Technol. 2008,42, (10), 3634-3639) Et cet isomère ne représente qu'une fraction du produit, fraction non précisée. Mais le même auteur avait publié en 2004 un TMF de 6,3, qui figure encore dans les publications officielles. Le Rapport de l'Union Européenne signale les 2 publications (erreur de calcul dans la première ?) mais conserve le BMF de 10. La détermination du BMF uniquement sur la base de la valeur du Kow ne tient pas compte du niveau de métabolisation de la substance : « les BMF de substances métabolisables telles que l'endosulfan, le lindane et les phtalates ont des valeurs négatives, c'est-à-dire qu'ils se diluent dans la chaîne trophique marine, particulièrement lorsque des mammifères figurent parmi les prédateurs » (D.Muir, L.Burckhard SETAC 2005 Advances in bioaccumulation assessment)

## II. Mais la plus grande part de l'écart de 271,5 provient de la modélisation de la PEC régionale par le modèle EUSES :

La PEC eau régionale selon le TGD est une construction théorique issue d'un modèle de fugacité de niveau III qui concerne une surface de 200 km x 200 km dans lequel on introduit les rejets de la substance de toute nature, avec intervention sur les rejets urbains d'un modèle de station d'épuration, dans un scénario « worst case » . (ECETOC demande la possibilité de substituer à cette valeur incertaine une valeur déduite des mesures dans l'environnement). Les ECB Risk Assessment Reports comparent souvent la PEC régionale calculée par EUSES aux valeurs issues des mesures. Dans le cas présent on compare une valeur de PEC poisson mesurée, à la valeur déduite d'une PEC eau régionale calculée par EUSES.

**On voit clairement l'intérêt de disposer de mesures dans l'environnement, et de pouvoir les utiliser.**

**La démarche du TGD est la même pour la voie terrestre à partir du ver de terre**, dont on aura calculé ou mesuré, la teneur en polluant, et la PEC oral/food de la chaîne terrestre est prise égale à la concentration en polluant du ver de terre. Le TGD admet que la PEC locale du sol soit la moyenne entre la concentration locale et celle du sol « naturel », ce qui laisse supposer que la concentration du ver de terre puisse être calculée pour cette moyenne.

En résumé les dispositions du TGD sont les suivantes :

PNEC oral/food chaîne aquatique via le poisson :  $(C_{\text{locale}} + C_{\text{régionale}}) \times 0,5 \times \text{BCF} \times \text{BMF}$

PNEC oral/food chaine terrestre via le ver de terre : C mg/kg poids frais, concentration du polluant dans le ver de terre, pour une concentration dans le sol égale à la PEC locale, c'est-à-dire la moyenne entre celle du sol étudié et d'un sol non pollué. A défaut de mesures directes, bien utiles, comme le montre l'exemple précédent.

### **Exemple de calcul à partir de concentrations mesurées.**

L'US EPA indique que la quantité journalière de poisson ingérée par une martre est de 0,15 kg de poisson par kg de poids corporel et ce chiffre est de 0,11 pour l'aigle.

En supposant que la concentration mesurée en lindane dans le poisson soit de 3 µg/kg, la dose journalière qui résulte de la nourriture est de :

$$\text{DJE } \mu\text{g/kg.j} = 3 \times 0,15 = 0,45$$

Pour le lindane, Romijn et al.<sup>14</sup> (RIVM) propose une valeur de NOEC de :

- 0,16 mg/kg de nourriture pour l'aigle
- 2,50 mg/kg de nourriture pour la martre

En admettant une concentration dans le poisson de 3 µg/kg, on obtient une caractérisation du risque de :

$$\frac{3 \times 10^{-3}}{0,16} = 0,018 \text{ pour l'aigle}$$

$$\frac{3 \times 10^{-3}}{2,5} = 0,0012 \text{ pour la martre}$$

**Mais pour tenir compte de la diversité des espèces, et généraliser à l'ensemble des prédateurs, la NOEC dans ce calcul doit être remplacé par la PNEC oral/food**, déterminée à partir des valeurs des NOEC disponibles, avec application d'un facteur d'incertitude, en fonction des données disponibles, comme indiqué plus haut. Avec un facteur d'incertitude de 30 appliqué à la plus faible NOEC (0,16 mg/kg de poids frais), la PNEC oral/food pour les prédateurs est de :

$0,16/30 = 0,53 \times 10^{-2}$  mg/kg de nourriture. PNEC : 5,3 µg/kg

La concentration dans le poisson étant de 3µg/kg, le rapport PEC/PNEC est de  $3 / 5,3 = 0,56$ . donc inférieur à 1.

Rojmin (RIVM) a proposé d'utiliser directement les valeurs de NOEC oral/food pour déterminer la concentration de l'eau sans danger pour les prédateurs :

NOEC eau, prédateur (mg/l) = NOECoral/food (mg/kg food) / BCF

Cette proposition a soulevé de nombreuses critiques:

---

<sup>14</sup> Ecotoxicology and Env. Safety 26, 61.85 (1993).

- Les essais de laboratoire qui déterminent la NOEC oral/food peuvent ne pas représenter le régime dans l'environnement (différences de métabolisme) Dans l'environnement, l'oiseau ou le mammifère fournit plus d'efforts.
- La nourriture donnée au laboratoire peut avoir des valeurs caloriques différentes de celle que le prédateur trouve dans l'environnement
- La démarche ne tient pas compte des différences de biodisponibilité, ni du coefficient de 50% admis par le TGD pour estimer par le BCF la concentration dans le poisson
- Enfin, il convient de tenir compte de la diversité des espèces.

Pour toutes ces raisons le RIVM s'est rallié aux dispositions du TGD, qui préconise la détermination d'une PNEC oral/food à comparer aux concentrations de substance dans les proies qui représentent cette nourriture : poisson pour la nourriture aquatique, ver de terre pour la nourriture terrestre. Les facteurs d'incertitude proposés par le TGD tiennent compte des différences entre l'environnement et les conditions des essais de laboratoire, (qui justifient, comme déjà indiqué, selon R.H.Jongbloed et al 1994, RIVM, une division par cinq de la NOEC mesurée au laboratoire)

**Remarque ;** On a déjà fait remarquer que le choix du poisson et du ver de terre comme unique source de nourriture des prédateurs est très réducteur, la nourriture des prédateurs étant beaucoup plus variée.. C'est pourquoi une méthode basée principalement sur la concentration réelle dans les tissus des prédateurs a été proposée. Mais pour pouvoir l'appliquer, il faut connaître la concentration dans les tissus correspondant à la valeur de la NOEC. (Voir en 9.3)

**Méthode du Guidance Document on risk assessment for birds and mammals under Directive 91/414/EEC (E.C. SANCO/4145/2000)**

Ce document de la Commission Européenne, Protection du Consommateur, propose une certaine standardisation du calcul, différente de celle du TGD :

1. La concentration dans le poisson est prise égale au produit de la PEC eau par le BCF, suivant la démarche de Rojmin déjà vue, mais sans faire la moyenne entre PEC locale et PEC régionale, prévue par le TGD :

$$\text{PEC poisson} = \text{PEC eau} \times \text{BCF}$$

La PEC est en poids frais

2. Pour calculer la dose absorbée par l'oiseau se nourrissant de poisson, on admet qu'un oiseau de 1000 g mange 206 g de poisson par jour ; la dose en mg/kg.j est donc égale à la PEC poisson multipliée par 0,206

3. Pour les mammifères, un mammifère de 3000 g est supposé manger 390 g de poisson frais par jour. Le coefficient est donc de 0,13

4. La dose calculée est comparée à la NOEC chronique long terme

Deux différences par rapport au TGD :

La PNEC oral/food est remplacée par une NOEC. Le quotient de risque est donc 30 fois plus faible.

La PEC poisson est 2 fois plus élevée (pas de moyenne entre locale et régionale)

Mais rien n'empêche de supprimer ces deux différences :

**Exemple :** La PEC eau est de 0,001 mg/l

Le BCF poisson est de 2000. La PEC poisson est donc de 2,0 mg/kg de poids frais.

Soit 1,0 mg/kg avec application du coefficient de 0,5 qui tient compte d'une moyenne entre la PEC locale et la PEC régionale supposée nulle.

La dose pour les oiseaux prédateurs est donc de  $1 \times 0,206 = 0,206$  mg/kg.j à comparer à la dose sans effet PNEC oral/food .

**Remarque 1 :** lorsque la PNEC<sub>oral/food</sub> est exprimée en mg/kg dans la nourriture, le quotient de risque s'obtient directement par le rapport PEC poisson/PNEC oral/food

**Remarque 2 :** L'Union Européenne a entrepris un travail d'harmonisation des méthodes proposées par ses différents organismes et pour différentes catégories de substances. La correction de la méthode SANCO par le TGD est sans doute acceptable.

### **7.5.3. Effets indirects – caractérisation du risque pour l'homme**

La caractérisation du risque pour l'homme s'obtient de la même façon en comparant la dose journalière admissible à la dose d'exposition obtenue en additionnant tous les vecteurs et toutes les sources d'exposition. Celles-ci peuvent être nombreuses (tableau 2 – usages industriel et commercial, résidentiel, agricole...) pour les terrains. Mais pour l'homme, les études retiennent les sources d'exposition réelles, en particulier par l'alimentation. Dans le cas de polluants de rivières bioaccumulables, le risque pour l'homme se détermine par le calcul de la dose ingérée résultant de la consommation du poisson et de sa concentration en polluant. Différentes catégories de consommateurs peuvent être étudiées. Et il ne faut pas oublier d'autres vecteurs significatifs. (Voir plus loin l'exemple de l'analyse de risque de la consommation des poissons de la Garonne). Dans le cas de la pollution des sols de culture ou d'élevage, le polluant bioaccumulable et biodisponible peut avoir comme vecteurs les produits de culture ou d'élevage à travers la nourriture de l'homme.

L'étude INCA indique les consommations moyennes de la population en France telles qu'elles résultent d'une enquête. (Annexe VI)

**Pour les substances à seuil** la comparaison entre la somme des doses journalières d'exposition et la dose journalière admissible (TDI, RfD...) définit le quotient de risque qui doit être inférieur à 1. Voir l'exemple des poissons de la Garonne ci-dessous.

**Pour les substances génotoxiques** le risque probabiliste se calcule en multipliant l'excès de risque unitaire ERU par la dose comme indiqué plus haut. Mais le risque est additif pour toutes les voies d'exposition, de même que sont additionnés les risques des différentes substances génotoxiques rencontrées simultanément, si elles ont le même mécanisme de toxicité et le même organe cible. On ne peut donc conclure qu'en fin d'exercice, après avoir étudié toutes les voies d'exposition, y compris indirectes, et toutes les substances génotoxiques – émises par le site. A cet égard, il est utile de connaître la position de l'InVS qui définit ainsi l'excès de risque individuel cumulé : « il résulte de l'addition des probabilités de survenue de cancer de même nature conséquence de l'exposition à différents polluants, quelles que soient leurs voies d'exposition respectives. » (InVS 2007)

**Groupes sensibles** : Les VTR comprennent des facteurs de sécurité pour s'appliquer aux groupes sensibles ; enfants, personnes âgées ou malades. Mais des propriétés toxicologiques affectent parfois des groupes particuliers ; par exemple l'exposition des femmes enceintes et des enfants de moins de 3 ans aux substances œstrogènes de l'environnement est déconseillée. La VTR du méthyl mercure a été récemment abaissée par l'OMS pour cette raison.

**Exemple : Risque présenté par la consommation de poissons de la Garonne.**

L'Institut de Veille Sanitaire et l'Agence de l'eau Adour Garonne (C.Ricoux et B.Gasztowtt) ont évalué en 2001 le risque présenté par le **cadmium** présent dans les poissons de la Garonne, pour les personnes qui les consomment. Plusieurs catégories de consommateurs ont été définies (enfants, adultes, gros consommateurs pêcheurs) Compte tenu de la consommation journalière et de la concentration en cadmium mesurée du poisson, la dose d'exposition a été calculée égale à 12,2 microgrammes par jour pour les adultes les plus exposés. Ce qui correspond à une dose de 0,17 µg/ j par kilo de poids corporel. A cette dose il faut ajouter l'exposition à d'autres sources : le fumeur ajoute 0,013 µg/kg.j à la dose d'exposition. Le blé et donc la farine et le pain, peuvent contenir 0,04 mg de cadmium par kilo de matières sèches, le cadmium étant une impureté des phosphates utilisés comme engrais. (Le CSHPF fixe une concentration maximale admissible de cadmium dans le blé à 0,11 mg/kg MS). L'inventaire des bruits de fond de l'INERIS indique pour le pain des concentrations entre 29 et 34 µg/kg de poids frais. Un adulte qui consomme 200 g de pain par jour ajoute donc 6 microgrammes par jour à la dose d'exposition. Mais on trouve aussi du cadmium dans la viande (12 µg/kg de poids frais) et dans les pommes de terre ! (70 µg/kg de poids frais) La consommation de 60 g/j de viande et de 63 g/j de pommes de terre, selon enquête INCA (Annexe VI) ajoute donc 0,72 et 4,4 µg/j à la dose. Le total est à comparer à la dose journalière acceptable de 1 µg/kg.j .définie en 1996 par le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France et l'OMS, soit 70 µg/j pour un adulte. Le quotient de danger est donc de  $24,22/70 = 0,34$ . On peut cependant remarquer que le Règlement Communautaire 466/2001 fixe à 0,1 milligramme par kilo de poids frais la concentration maximale en cadmium du poisson pour commercialisation, norme qui est dépassée pour les poissons prédateurs de la Garonne, puisque des concentrations de 0,245 mg/kg ont été relevées. Cette étude disponible sur Internet (voir adresse en annexe) est un bon modèle d'analyse des risques liés à la consommation de produits de la pêche.

## **8. Analyse des risques pour le milieu aquatique**

L'analyse des risques pour le milieu aquatique et les effets secondaires éventuels comprend les étapes suivantes :

Le risque pour les espèces de l'eau de rivière et de ses sédiments

Le risque pour les espèces d'eaux côtières et leurs sédiments

Les risques pour la faune aquatique et pour les prédateurs qui s'en nourrissent

Les risques pour l'homme via sa nourriture

### **8.1. Le rapport PEC/PNEC**

La caractérisation du risque pour les espèces de rivière (ou de lac, d'eaux côtières) peut se faire en comparant les concentrations mesurées ou prévisibles dans l'eau (PEC) à **une PNEC** « **Predicted non effect concentration** » suivant la relation

**Quotient de risque QR = PEC/PNEC < 1**

La procédure de calcul des PNEC est développée au chapitre II telle que définie par le Technical Guidance Document TGD de l'Union Européenne (2003).

**Le principe de la détermination des PNEC** est d'affecter un facteur d'incertitude décroissant en fonction du nombre et de la nature des données de toxicité disponibles. Pour les PNEC eau, si les seuls tests disponibles sont des tests d'exposition aiguë, pour l'eau douce, un facteur d'extrapolation de 1000 sera appliqué pour établir le niveau d'exposition présumé sans effet (PNEC). Si des données complémentaires intègrent des tests sur plusieurs niveaux trophiques, des données d'exposition chroniques et sur plusieurs générations, le facteur de sécurité sera compris entre 10 et 100 en fonction des données disponibles. Dans le cas où des données d'exposition en milieu naturel ou semi-naturel sont disponibles (mésocosmes par exemple) ce facteur pourra être réduit encore entre 1 et 10. Le Document-Guide Technique de l'UE (TGD) exprime des recommandations précises et spécifiques à ce sujet. Le facteur d'incertitude est appliqué à la plus faible valeur de NOEC utilisée.

Théoriquement la détermination d'une PNEC pour un milieu d'eau douce n'est pas directement transposable au milieu marin, et le TGD a défini des règles spécifiques pour la détermination des PNEC marines. Mais, de fait, il n'y a pas d'évidence que les espèces marines soient plus sensibles que les espèces d'eau douce. (ECETOC 2003 Technical Report n°91) (CSTEE 2002) (A titre d'exemple, la PNEC eau douce du phénanthrène est de 0,1 µg/l, celle de l'eau de mer 0,12 µg/l). Une procédure de calcul de PNEC spécifique au milieu marin est proposée par le TGD., mais les données exigées ne sont pas toujours réunies. **Le TGD admet l'utilisation de la PNEC eau douce pour le milieu marin avec un facteur de sécurité de 10 compte tenu de la plus grande diversité des espèces marines.** L'utilisation des seules données d'eau douce pour calculer une PNEC marine amène à diviser par 10 la PNEC eau douce. Mais le TGD prévoit la possibilité d'un facteur d'incertitude de 10 à condition de disposer, outre des 3 NOEC d'eau douce pour les 3 niveaux trophiques, de 2 NOEC d'espèces marines.

Le Comité Scientifique pour la Toxicologie, l'Ecotoxicologie et l'Environnement (CSTEE) de l'Union Européenne conteste ce facteur supplémentaire : « *il n'y a pas d'évidence que les espèces marines soient plus sensibles que les espèces d'eau douce ou terrestres.* » (CSTEE



2002) La Circulaire du 7 mai 2007 DCE/23 définissant les normes de qualité environnementales provisoires NQEp des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau, semble donner raison au CSTEE puisque les NQEp eau douce et eau de mer sont dans la plupart des cas, identiques. (Mais ces valeurs sont provisoires)

Voir au chapitre II « Détermination des normes de qualité environnementales », le détail des calculs des PNEC eau, douce et marine.

Cette démarche vaut pour la colonne d'eau libre mais ne vaut pas pour la zone dite « benthique », c'est-à-dire les sédiments de fond de rivière, ou les matières en suspension ou sédiments côtiers en mer.

Pour ce compartiment, on calculera une **PNEC benthique** pour les substances qui s'adsorbent significativement sur les sédiments (Voir les critères en 8.4).

**Pour la détermination de la PEC de l'eau de rivière** on peut simplement calculer la concentration en rivière qui résulte de la dilution de l'effluent, en admettant un mélange complet, mais pour le débit de rivière minimal (en temps de basses eaux). Mais on peut tenir compte de la fraction adsorbée par les sédiments en suspension lorsque l'adsorption est notable (Koc élevé). Cette fraction adsorbée ne participe pas à la concentration de l'eau libre.. Dans ces conditions la PEC sera donc calculée par l'équation suivante du TGD déjà rencontrée :

**PEC mg/l = Ceff mg/l / ( 1 + K<sub>p</sub> x C<sub>ms</sub> x 10<sup>-6</sup> ) x coefficient de dilution**

Avec

Ceff mg/l concentration en substance de l'effluent

Kp coefficient de partage eau-solides en l/kg (appelé aussi Kd)

Cms mg/l concentration en matières solides de l'eau de la rivière

Le coefficient Kp se déduit de Koc en multipliant ce dernier par la fraction de carbone organique du sédiment (Kp = Koc x Foc)

Le calcul ci-dessus est proposé par le TGD. On verra plus loin (8.2) que la même analyse peut être réalisée en différenciant la part de substance associée aux matières en suspension et celle qui est associée aux matières organiques dissoutes.

### **Exemple**

La rivière reçoit un effluent contenant du fluoranthène qui devrait amener une concentration de 0,2 mg/l de la rivière, dont l'eau contient 125 mg/l de matières organiques en suspension à 5% de carbone organique. Le Koc du fluoranthène est de 38000 (Log Koc = 4,58)

Calcul de Kp : Kp = 38000 x 0,05 = 1900 l/kg

PEC mg/l = 0,2 / ( 1 + (1900 x 125 x 10<sup>-6</sup>) ) = 0,2 / 1,237 = 0,16

Lorsque la concentration en substance n'est pas nulle en amont du point de rejet, cette concentration doit être ajoutée pour le calcul de la PEC.

Le TGD admet que la PEC soit limitée par la solubilité de la substance, dans les conditions du milieu. A noter que certains modèles peuvent calculer des PEC supérieures à la solubilité.

## **8.2. Etude de la biodisponibilité des substances dans l'eau** (influence du carbone organique)

Le calcul précédent est proposé par le TGD. Mais la biodisponibilité des substances hydrophobes dans l'eau de surface, les sédiments (et les sols) est aussi affectée par la présence de matières organiques dissoutes (MOD) outre les matières en suspension (MES). Les métaux peuvent être complexés par les matières organiques dissoutes : ainsi le cuivre 2+ est toxique pour les poissons et les invertébrés, mais la toxicité est réduite en présence de MOD. De même les polluants hydrophobes lorsqu'ils sont complexés par les MOD, ont une biodisponibilité réduite, les complexes étant trop gros pour franchir les membranes biologiques. (Ma et al. 1999). Or les substances humiques représentent 25 à 50% du carbone organique dissous dans les eaux de surface (Thurman 1985). M.H.Tusseau-Vuillemin et al (Cemagref) ont montré que 2,5 mg/l d'acides humiques dans l'eau réduisaient la biodisponibilité d'une solution de 1µg/l de benzo-a-pyrène à 0,4 µg/l, mesuré par essais de bioconcentration comparés sur daphnies.

Le carbone organique dans l'eau se présente sous 3 formes :

Le carbone organique total COT

Le carbone organique particulaire, fixé sur les MES, appelé COP

Le carbone organique dissous des matières organiques dissoutes MOD appelé COD

Avec  $COT = COP + COD + CID$

On peut définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes MOD à l'équilibre, analogue au coefficient Kd (appelé aussi Kp) :

$$K_{cod} = C_{MOD} / C_{libre} \times (COD) \text{ où}$$

Kcod est le coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes à l'équilibre en L/kg

C<sub>MOD</sub> est la concentration de substance fixée sur les MOD en mg/l

C<sub>libre</sub> est la concentration libre de substance dans l'eau en mg/l

COD est la quantité de MOD par litre exprimée en kg de carbone par litre d'eau

La concentration en polluant biodisponible de l'eau est réduite à la valeur de C<sub>libre</sub>

$$C_{libre} = C_{totale} / 1 + (K_{cod} \times COD \times 10^{-6})$$

De même, la substance associée aux matières en suspension permet de définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières en suspension Kcop

$$K_{cop} = C_{MOP} / C_{libre} \times (COP)$$

Il résulte de ces relations que la concentration biodisponible du polluant dans l'eau est donné par l'équation :

$$C_{\text{libre}} \text{ en mg/l} = \frac{\text{Concentration totale en substance } \frac{\text{mg}}{\text{l}}}{1 + K_{\text{cod}} (\text{COD}) + K_{\text{cop}} (\text{COP})}$$

$K_{\text{cod}}$  coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes (l/kg de carbone)

$K_{\text{cop}}$  coefficient de partage entre l'eau et les matières en suspension (l/kg de C) Ce coefficient de partage peut être pris égal à  $K_{\text{oc}}$

COD et COP sont exprimés en mg de carbone par litre d'eau  $\times 10^{-6}$  (ou Kg/l)

Le document US EPA (2009) recommande l'évaluation des fractions COD et COP pour les substances ayant un  $\log K_{\text{ow}}$  supérieur à 4. (page 3.49) Voir remarque 2

### Exemple de calcul de la fraction biodisponible en rivière

On calcule le rapport des concentrations libre et totale en benzo-a-pyrène dans l'eau du fait de la présence de matières organiques dissoutes et de matières en suspension : le coefficient  $K_{\text{cod}}$  du benzo-a-pyrène est pris égal à 100000 l/kg. (Le  $K_{\text{ow}}$  du benzo-a-pyrène est de  $10^6$  l/kg)

Le coefficient  $K_{\text{cop}}$  peut être pris égal à  $K_{\text{oc}}$ , soit 502000 l/kg (Log  $K_{\text{oc}} = 5,7$ )

On admet une concentration en COD de 20 mg/l (mg de carbone par litre d'eau) et une concentration en MES de 60 mg/l. Les MES sont à 5% de carbone. Le COP est donc de 3 mg/l

Le rapport entre  $C_{\text{libre}}$  et  $C_{\text{t}}$  est donné par l'expression

$$1 / 1 + (100000 \times 20 + 502000 \times 3) \times 10^{-6} = 1 / 1 + 3,506 = 0,22$$

L'application de la relation proposée par le TGD donne le résultat suivant :

$K_{\text{p}}$  est égal à  $K_{\text{oc}} \times f_{\text{oc}} = 502000 \times 0,05 = 25100$

$C_{\text{ms}}$  est égal à 60 mg/l

Le rapport entre  $C_{\text{libre}}$  et la concentration totale est de

$$1 / 1 + (25100 \times 60 \times 10^{-6}) = 0,4$$

La part immobilisée par les matières organiques dissoutes peut représenter des fractions importantes, dans cet exemple la concentration libre est 2 fois plus élevée en négligeant les MOD. **Le même calcul s'applique pour l'eau interstitielle de sédiments ou de sols.** (US EPA 2000)

Mais il faut aussi remarquer que si le polluant disparaît de l'eau libre, il reste fixé sur les MES, où la biodisponibilité est mesurée par un BSAF expérimental. L'utilisation de la concentration libre  $C_{\text{libre}}$  est justifiée pour les espèces d'eau libre. Elle l'est moins pour les espèces de fond de rivière, pour lesquels la substance pénètre par l'eau et la nourriture, et éventuellement par ingestion de sédiments et pour les substances très hydrophobes comme le benzo-a-pyrène. Mais le TGD tient compte de ce problème en multipliant par un BMF (de 10 entre un Log  $K_{\text{ow}}$  de 5 à 8) la concentration dans le poisson calculée avec la concentration de

l'eau et le BCF. (Voir 7.5.2) Cette correction n'est pas nécessaire si on utilise un BAF mesuré dans l'environnement.

**Remarque 1** : comme indiqué plus haut, le TGD a choisi d'utiliser uniquement le coefficient  $K_p$  (ou  $K_d$ ) de partage entre l'eau et les sédiments, ce qui revient à négliger l'effet des matières organiques dissoutes. L'utilisation de  $K_p$  à la place de  $K_{cop}$  aboutit au même résultat si on remplace (COP) par Cms concentration en matières en suspension en kg/l.

**Remarque 2** : L'US EPA a normalisé le calcul ci-dessus pour déterminer la biodisponibilité en présence de matières organiques particulaires et dissoutes. Le document US EPA 2003 propose des corrélations pour calculer  $K_{COD}$  à partir de  $K_{ow}$

Pour les eaux de surface  $\text{Log } K_{COD} = 0,97 \text{ Log } K_{ow} - 1,27$

Pour les eaux interstitielles des sédiments  $\text{Log } K_{COD} = 0,99 \text{ Log } K_{ow} - 0,88$

Pour les eaux interstitielles des sols  $\text{Log } K_{COD} = 0,91 \text{ Log } K_{ow} - 0,22$

Pour la valeur de  $K_{COP}$  cette référence propose  $K_{COP} = K_{ow}$  mais l'usage du  $K_{oc}$  tel que proposé par le TGD pour le calcul de  $K_p$  semble plus approprié.

**Remarque 3** : on a vu que des méthodes expérimentales permettent d'évaluer la concentration biodisponible des éléments traces et des substances hydrophobes dans les eaux, les sédiments et les sols (Diffusive gradient thin film pour les métaux, et SPMD semi permeable membrane devices pour les substances hydrophobes) Pour satisfaire le TGD, qui ne tient pas compte des COD de l'eau pour la biodisponibilité, il peut être utile de confirmer le calcul de la concentration biodisponible par des mesures par diffusion en film mince (Voir 7.3.4 et 10)

**Remarque 4** : La concentration en COD varie de 1 à 30 mg/l dans les eaux de surface, mais peut atteindre plusieurs centaines de mg dans les eaux usées. Le carbone organique dissous peut représenter jusqu'à 50% du carbone total dans les eaux de surface. Il est donc important de le prendre en compte pour évaluer la biodisponibilité. La quantification du COD à partir d'un échantillon filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  (ou 0,22  $\mu\text{m}$ ) peut utiliser les méthodes classiques de mesure du carbone, chimique ou thermique, après acidification pour éliminer le carbone inorganique dissous, essentiellement des carbonates, mais aussi des méthodes basées sur une corrélation entre le COD et l'absorbance UV. Voir lignes directrices pour le dosage du COT et COD ; ISO 8245 (1999) Pour identifier les substances concernées, on peut les extraire par des résines spécifiques. DAX 8 ou XAD 4.

### **8.3. Utilisation des normes de qualité environnementale**

**L'évaluation du risque résulte de la comparaison entre les valeurs d'exposition trouvées et les valeurs de doses et/ou de concentration n'entraînant pas d'effets adverses pour la cible.**

Une première méthode simple consiste à utiliser **les normes de qualité reconnues**, que ce soit pour l'eau potable, l'eau de surface ou les eaux souterraines. Dans la mesure où les valeurs d'exposition n'excèdent pas ces normes de qualité, avec un facteur de sécurité permettant d'autres expositions éventuelles en provenance d'autres sources de pollution, suivant les conditions locales, on pourra admettre que les effets restent acceptables.

En ce qui concerne les eaux de surface, il conviendra de tenir compte des concentrations trouvées en amont des points de rejet, et d'évaluer l'**impact relatif** de l'apport lié au site sur l'état de la rivière. Une analyse coût-bénéfice devra définir si une action éventuelle est nécessaire, dans le cas où cet impact est faible par rapport à la pollution existant en amont, étant entendu que dans un tel cas, les ressources seront mieux utilisées en réduisant la pollution amont.

Les normes de qualité sont en général définies à partir des PNEC.

**Mais il est préférable d'utiliser directement les PNEC car les normes de qualité mélangent souvent les risques pour la faune aquatique et les risques pour l'homme, par l'intermédiaire des critères de potabilité.** Les PNEC sont donc plus appropriées. Leur utilisation est d'ailleurs recommandée par le Ministère de l'Environnement dans son arrêté du 13 juillet 2005.

#### **8.4. Définition d'une PNEC sédiment (eau douce)**

Le sédiment est un compartiment complexe et multiple : phase minérale solide, eau interstitielle, colloïdes, matières organiques adsorbées... En outre sa nature varie entre sables et argiles. Les sédiments sont aussi l'habitat d'une faune différente de celle de l'eau libre de surface.

Les PNEC sédiment permettent de caractériser un risque pour la faune benthique, dans le cas où la substance s'adsorbe significativement sur les sédiments.

Quand doit-on déterminer une PNEC sédiment ? Le TGD indique que pour un Log Kow supérieur à 3, des tests de toxicité pour les organismes benthiques sont utiles. Le RIVM fournit 2 critères : la substance s'adsorbe à plus de 10% sur les sédiments et la NOEC *daphnia magna* est inférieure à 0,1 mg/l. L'US EPA OPPTS (Office of Prevention Pesticides and Toxic Substances) fournit 4 critères : la solubilité est inférieure à 0,1 mg/l ou

Le Koc est supérieur à 50000, le Kp supérieur à 1000 ou

La concentration dans l'eau des pores est réputée toxique sur la base des critères utilisés pour définir la PNEC<sub>eau</sub> (RIVM report 601 506 009/ 2002)

Deux méthodes sont actuellement acceptées par le TGD pour calculer ou définir les PNEC benthiques ou PNEC sédiments.

##### **8.4.1 - A partir de tests, par la méthode des facteurs d'incertitude**

Des tests destinés à évaluer les NOEC de différents organismes benthiques sont disponibles. Par exemple, le test OCDE 218 : Essai de toxicité sur les chironomes sédiment- eau. (Sédiments artificiels). Le test de toxicité sur *Hyalella azteca* (US EPA 2000 Rapport EPA/600/R99/064 sur les tests de toxicité pour les invertébrés de sédiments d'eau douce)

Ainsi pour le Diethyl hexyl phtalate (DEHP), trois espèces ont été testées avec les résultats suivants exprimés en concentration de DEHP dans les sédiments :

- Chironomus Riparius (Brown et al., 1996)  
NOEC 10.000 mg/kg
- Chironomus tentans (ECPI, 1997)  
NOEC > 3.247 mg/kg
- Hyalella azteca (ECPI, 1997)  
NOEC > 3.306 mg/kg

Le TGD prévoit un facteur d'incertitude de 10 pour 3 NOEC long terme d'espèces ayant des modes de vie et de nourriture différents, condition pas nécessairement réunie par les espèces ci-dessus. En conservant la valeur la plus basse et avec un facteur d'incertitude de 10, on trouve :

$$PNEC_{sed} > 324 \text{ mg/kg}$$

**Note 1:** La notation > signifie que l'absence d'effet a été constatée à la concentration testée. La vraie valeur de NOEC peut être plus élevée. Une NOEC fait partie par définition des concentrations utilisées dans l'expérimentation selon la valeur du pas de progression (géométrique) entre les concentrations expérimentées, il peut y avoir un écart plus ou moins grand entre NOEC et LOEC. C'est pourquoi, on préfère de plus en plus des valeurs interpolées  $EC_x$  et en particulier la valeur de l' $EC_{10}$ .

**Note 2** Le TGD indique les facteurs d'incertitude à prendre en compte en fonction des données disponibles pour calculer une PNEC sédiment à partir des tests de toxicité sur organismes benthiques. Les règles sont données au chapitre II Tableau VI

#### 8.4.2 - A partir de la PNEC<sub>eau</sub> par la méthode du partage équilibré

Le Guide Technique de l'Union Européenne propose un calcul à partir de la valeur de  $PNEC_{eau}$ , en l'absence de tests sur les organismes benthiques.

Le calcul utilise la méthode dite de « partage à l'équilibre » (Di Toro et al. 1991) qui fait les hypothèses suivantes :

- les espèces benthiques et ceux de la colonne d'eau sont également sensibles au polluant,
- les concentrations dans les sédiments et l'eau interstitielle sont en équilibre, et peuvent donc être prévues par les coefficients de partage.
- Le mode d'exposition n'est pas significatif pour le calcul de l'exposition
- Le transfert de polluant se fait uniquement par la phase dissoute. Le transfert par la nourriture et l'ingestion n'est pas pris en compte.

Dans ces conditions, la formule suivante s'applique :

$$PNEC_{\text{sed}} = \frac{K_{\text{sed.water}}}{RHO_{\text{sed}}} PNEC_{\text{water}} \cdot 1000$$

Où :

- $RHO$  est la densité du sédiment humide ( $\text{kg/m}^3$ ) (valeur par défaut  $1300 \text{ kg/m}^3$ )
- $K_{\text{sed.water}}$  est le coefficient de partage sédiment-eau ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

La valeur de  $K_{\text{sed.water}}$  est déduite de la valeur de  $K_{\text{OC}}$  par l'expression :

$$K_{\text{sw}} = F_{\text{OC}} \times K_{\text{OC}} \times F_{\text{solid}} \times RHO_{\text{solid}} \times 10^{-3}$$

Où :

- $F_{\text{solid}}$  est la fraction volumique du solide dans le sédiment  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (valeur par défaut 0,2)
- $F_{\text{OC}}$  est la fraction poids de carbone organique du sédiment.

Le TGD indique une valeur par défaut de 0,05

$RHO_{\text{solid}}$  est la densité de la phase solide ( $\text{kg/m}^3$ ) (valeur par défaut  $2500 \text{ kg/m}^3$ )

$K_{\text{OC}}$  est le coefficient de partage eau-sédiment de la substance, rapporté au carbone organique

### Exemple

Pour le DEHP, on a trouvé une PNEC eau de  $20 \mu\text{g/l}$ . Le  $F_{\text{OC}}$  est de 0,05. Le  $K_{\text{OC}}$  est de 478.000,  $F_{\text{solid}} = 0,2$

Le  $RHO_{\text{solid}}$  est de 2500, d'où  $RHO_{\text{sed}} = 1300 \text{ kg/m}^3$

$$K_{\text{sw}} = 0,05 \times 478.000 \times 0,2 \times 2500 \times 10^{-3} = 11950$$

$PNEC_{\text{sed}} = \frac{11950}{1300} \times 20 \times 10^{-3} \times 10^3 = 183,5 \text{ mg/kg w.w. (wet weight) (x 2,6 en poids sec) soit } 477 \text{ mg/kg dw}$

à comparer à la valeur de  $324 \text{ mg/kg}$  déduite des tests.

Le TGD et le règlement REACH fixent des valeurs « par défaut » pour les caractéristiques des **sédiments** : teneur en carbone 5%, fraction du volume solide 0,2, fraction du volume en eau 0,8. La partie solide du sédiment a une densité de  $2500 \text{ kg/m}^3$ . Les 20% en volume pèsent donc  $500 \text{ kg}$ . Les 80% d'eau  $800 \text{ kg}$ . Un mètre cube de sédiment pèse donc  $1300 \text{ kg}$  et le rapport poids sec sur poids humide est donc de  $1300/500 = 2,6$ . Ces valeurs par défaut peuvent être conservées dans une première approche. Les valeurs par défaut sont différentes pour les **MES** : fraction du volume solide 0,1, fraction volume en eau 0,9. La densité de la partie solide est toujours de  $2500 \text{ kg/m}^3$ . Le  $F_{\text{OC}}$  est de 0,1. Le mètre cube de MES pèse donc  $1150 \text{ Kg/m}^3$ . Rapport  $1150/250 = 4,6$ . Voir Annexe VII

## **Les limites de la méthode du partage équilibré**

L'hypothèse du transfert de la toxicité uniquement par l'eau interstitielle ou eau des pores est peu réaliste pour les substances très adsorbées sur les sédiments, susceptibles d'être transmises aussi par l'ingestion de sédiment par les organismes benthiques. Pour compenser la sous-estimation de la PNEC ainsi calculée, le TGD demande d'appliquer un coefficient multiplicateur de 10 au rapport PEC/PNEC pour les substances ayant un Log Kow supérieur à 5. Dans le cas où le rapport PEC/PNEC ainsi majoré serait supérieur à 1, il est recommandé d'utiliser les tests de laboratoire et les facteurs d'incertitude suivant les données disponibles. Le rapport RIVM Janssen et al (2004) préconise plutôt d'approfondir les études de bioaccumulation pour les substances hydrophobes. Dans l'exemple du DEHP ci-dessus, le Log Kow étant de 7,5, un coefficient de 10 est à appliquer à la valeur PEC/PNEC trouvée par la méthode du partage équilibré. La méthode du partage équilibré n'est pas utilisable pour des sédiments contenant moins de 0,2% de carbone ( $F_{oc} < 0,2\%$ ) (US EPA 1993). Et le CSTEE n'accepte pas cette méthode pour les métaux : « Il a été clairement établi que l'eau interstitielle n'est pas la seule voie d'exposition des organismes benthiques. » (Opinion du CSTEE sur le RAR sels de chrome 2003) (Compte tenu du fait que les métaux n'ont pas de Kow, il n'est pas clair que le coefficient multiplicateur de 10 s'applique...)

### **8.4.3 - Caractérisation du risque**

Comme pour la colonne d'eau, on compare le rapport  $PEC/PNEC_{sed}$  qui doit être inférieur à 1.

Des mesures ont été effectuées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine pour le DEHP (7 prélèvements effectués en 1996) avec un résultat compris entre 0,1 et 0,7 mg/kg (sec) (d.w).

Le rapport  $\frac{PEC}{PNEC}$  déduit des tests est de  $0,7/324 = 0,0021$ . En utilisant la méthode du partage équilibré, on trouve  $0,7/477 = 0,00146$ , et ce rapport doit être multiplié par 10, soit 0,0146. du fait d'un Log Kow de 7,5, selon le TGD.

### **Autres risques à considérer**

Les risques liés aux substances bioaccumulables ont été évoqués aux chapitres 7.5.1, 7.5.2, 7.5.3 à propos des effets indirects pour l'homme à partir du milieu aquatique. Ces méthodes sont valables pour définir également le risque pour l'environnement aquatique.

### **8.4.4. Les sédiments marins côtiers**

Le TGD définit un mode de calcul des PNEC pour le milieu marin, et en particulier une PNEC applicable aux matières en suspension dans les zones côtières. (Voir Chapitre II). Deux méthodes sont disponibles : une méthode utilisant les données de tests d'écotoxicité, avec facteurs d'incertitude en fonction des données disponibles. Mais aussi la méthode du partage



équilibré, semblable à celle qui s'applique aux sédiments d'eau douce, à partir de la PNEC eau de mer.

### Le cas des métaux

Les métaux sont présents dans l'environnement sous différentes formes chimiques. Dans les eaux naturelles, ils se trouvent dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. La phase dissoute comprend des métaux sous forme d'ions hydratés, de complexes inorganiques et organiques. Dans cette phase, les métaux peuvent aussi être associés à la fraction colloïdale. Dans la phase particulaire, les métaux sont liés aux particules depuis l'adsorption faible jusqu'à la liaison au sein même de la matrice minérale. (INERIS 2004)

L'évaluation des risques pour les métaux dans le cadre du Règlement 793/93 se base sur les concentrations dissoutes. Pour la détermination des normes de qualité environnementale des métaux de la Directive Cadre sur l'Eau, ce sont également des concentrations dissoutes qui seront *a priori* retenues.

La formation de complexes réduit la biodisponibilité, ceux-ci ayant en général des poids moléculaires trop élevés pour franchir les membranes biologiques. Différentes méthodes ont été mises au point pour évaluer la biodisponibilité des métaux dans l'eau, les sols et les sédiments. (Voir 7.3.4.)

Mais la toxicité des métaux dépend aussi d'autres facteurs, par exemple la dureté de l'eau. En se basant sur des tests toxicologiques pour le cadmium, effectués avec différentes duretés, l'US EPA propose une correction au-delà d'une dureté de 40, en mg/l de CaCO<sub>3</sub>

La PNEC déterminée dans le cadre de l'European Risk Assessment « existing chemicals » est de 0,19 µg/l. Le facteur de correction proposé par l'US EPA est de  $(H/50)^{0,7409}$  H étant la dureté de l'eau comptée en mg/l de CaCO<sub>3</sub>. Ce facteur de correction est valable pour H entre 40 et 200 mg/l CaCO<sub>3</sub> et le RIVM propose pour H=50 une valeur de PNEC de 0,09 µg/l, valeur qui augmente avec la dureté de l'eau suivant la relation  $0,09 (H/50)^{0,7409}$ .

### 8.5 Utilisation des BSAF pour les espèces benthiques

Le BSAF est mesurable par les concentrations C<sub>1</sub> de la substance dans l'espèce et C<sub>s</sub> dans le sédiment. Pour tenir compte du rôle important de la teneur en carbone organique du sédiment pour les composés organiques, et de la teneur en lipides de l'espèce, dans lesquels se fixe la substance, on normalise les concentrations C<sub>1</sub> et C<sub>s</sub> de la façon suivante :

$$BSAF = \frac{\frac{C_1}{f_l}}{\frac{C_s}{f_{oc}}}$$

C<sub>1</sub> est la teneur en substance de l'espèce en µg/kg ww

C<sub>s</sub> est la teneur en substance du sédiment en µg/kg dw

f<sub>l</sub> est la teneur en lipides de l'espèce g de lipides par g de poids

f<sub>oc</sub> est la teneur en carbone organique du sédiment

**Le BSAF incorpore toutes les conditions et paramètres qui régissent le transfert dans le lieu étudié.** Il évacue donc le délicat problème du mode de transfert de la toxicité, par respiration, contact, ou ingestion. La détermination du BSAF pour différents sédiments mais la même espèce s'obtient par la pente de la droite qui relie les valeurs de  $C_1/f_1$  et  $C_s/f_{oc}$  mesurées.

La connaissance d'un BSAF permet de prévoir la concentration en substance organique de l'espèce dans un lieu quelconque à partir de l'équation ci-dessous :

$$C_1/f_1 = \text{BSAF} \times C_s/f_{oc}$$

Pour caractériser le risque, cette concentration doit être comparée à la concentration de substance dans les tissus de l'espèce sans effet toxique ; cela suppose que cette concentration ait été mesurée pendant les tests de toxicité NOEC. Ou que l'on dispose d'un BCF mesuré avec le même degré de biodisponibilité, d'où une charge critique  $\text{CBB} = \text{NOEC} \times \text{BCF}$

### **Exemple d'application : concentration critique du sédiment à partir de la concentration critique dans les tissus des espèces.**

On a déterminé une NOEC pour des oligochètes de  $3\mu\text{g/g}$  de substance dans les tissus. Le BSAF est de 10. L'espèce a un taux de lipides de 5%. Le BAF est donc de 0,5 normalisé en carbone organique. ( $10 \times 0,05$ ) Le BAF est égal au rapport de la concentration en substance dans les tissus et dans les sédiments. Pour déterminer la concentration du sédiment qui correspond à la charge de  $3\mu\text{g/g}$  dans l'espèce, on doit donc diviser  $3\mu\text{g/g}$  par 0,5 soit  $6\mu\text{g/g}$  de carbone organique du sédiment. En supposant que le sédiment contienne 2% de carbone organique, la concentration réelle sera donc de  $6 \times 2/100 = 0,12 \mu\text{g/g}$  ou 0,12 mg par kilo

### **Prévision des BSAF**

La prévision des BSAF ne peut se faire que si l'on suppose l'équilibre entre le sédiment, l'eau des pores, et l'espèce, équilibre qui n'est pas nécessairement réalisé, particulièrement pour les poissons. La méthode dite du « partage équilibré » a été définie par Di Toro et al. (1991) pour la prévision de la bioaccumulation des substances non ioniques à partir des sédiments. La méthode suppose que l'eau des pores et le carbone organique du sédiment sont en équilibre et donc que la distribution de la substance entre le carbone organique et l'eau peut être calculée par le coefficient Koc

$\text{Koc (l/kg de carbone organique)} = C_s (\mu\text{g de substance par kg de carbone}) / C_w$  concentration de l'eau des pores en  $\mu\text{g/l}$  ). Soit  $\text{Koc} = C_s/C_w$

Si on remarque que le BCF est le rapport entre la concentration de la substance dans l'espèce

et la concentration dans l'eau des pores, on en déduit que :

$$\text{BSAF} = \text{BCF} / \text{Koc}$$

Mais les hypothèses du partage équilibré ne sont que rarement satisfaites, et le BSAF obtenu par cette méthode est majoré pour différentes raisons, dont en particulier :

- Le transfert du polluant est plus faible dans l'environnement qu'au laboratoire
- Le temps de contact influence le transfert qui se réduit avec le temps pour les substances les plus hydrophobes.

Voir la comparaison faite par Brunson pour les BSAF d'oligochètes et les HAP plus loin dans ce chapitre.

### **Influence de la solubilité**

La solubilité des substances hydrophobes est en général faible et la concentration de l'eau des pores est donc **limitée par la solubilité**. On a vu en 7.3.4 que la concentration de l'eau des pores dépend de  $K_d$  (noté aussi  $K_p$ )

$$C_{eau} = C_{sed}/K_d \text{ et } K_d = f_{oc} \times K_{oc}$$

**Di Toro n'a trouvé aucune corrélation entre la concentration en substance du sédiment et les effets biologiques, alors que la corrélation avec la concentration de l'eau des pores est acceptable avec un facteur de correction de 1 à 2.** (Hamelink Bioavailability Ed. SETAC)

On peut donc calculer la concentration critique en polluant du sédiment qui correspond à la solubilité de la substance :  $C_{eau} = S$  fournit le critère  $K_{oc} f_{oc} S$

Exemple : X.Lu (2003) rapporte des BSAF inférieurs aux prévisions pour le pyrène dont la concentration critique dans les sédiments peut se calculer par la solubilité  $135 \mu\text{g/l}$ , la valeur du  $K_{oc}$  62700 et celle de  $f_{oc}$  de 1,2%. La concentration critique est donc de :

$$135 \times 0,012 \times 62700 \text{ Soit } 101574 \mu\text{g/kg. ou } 101,5 \text{ mg/kg}$$

Cependant, l'hypothèse de transfert uniquement par la mise en solution dans l'eau des pores suppose qu'aucun transfert ne se fasse par la nourriture de l'espèce. On a vu que le TGD admet cette hypothèse pour les substances ayant un  $\text{Log } K_{ow}$  inférieur à 5. Mais la concentration dans l'eau des pores est limitée par la solubilité. Les formes physiques telles que les colloïdes se comportent plutôt comme des MES.

### **Détermination expérimentale des BSAF**

Plusieurs guides pour la détermination expérimentale des BSAF existent. (EPA 2000 ASTM 2000) L'OCDE a publié en 2008 une « **ligne directrice OCDE 315** : Bioaccumulation chez les oligochètes benthiques fouisseurs. » Les essais utilisent des sédiments reconstitués recouverts d'eau convenablement équilibrée, et des oligochètes tels que *tubifex tubifex*, ou *lumbriculus variegatus*. Le test se propose de mesurer la cinétique de charge et d'épuration comme pour les BCF. Les tests peuvent durer 28 jours, mais en général, on atteint l'équilibre en 12 à 14 jours. Le BAF est le rapport entre les 2 constantes cinétiques. Le BSAF est déduit du BAF en tenant compte des teneurs en lipides des vers et en carbone organique du sédiment :

$$\text{BSAF} = \text{BAF} \times (f_{oc} / f_i)$$

### **Comparaison entre BSAF mesurés dans l'environnement et BSAF mesurés en laboratoire.**

Le tableau ci-dessous qui compare les valeurs pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques pour les oligochètes, montre que la mesure au laboratoire est majorante pour les HAP les plus hydrophobes, et minorante pour les plus solubles : (Brunson et al 1998)

**Table 2. Mean biota-sediment accumulation factors (range in parentheses) reported by Lee (1992) and by Brunson et al. (1998). NR is not reported.**

Compound	Lee (1992)	Brunson et al. (1998)	Brunson et al. (1998)
		Lab-exposed oligochaetes	Field-collected oligochaetes
Naphthalene	NR	5.3 (1.6-10.1)	8.8 (2.5-26.6)
2-methyl naphthalene	NR	2.6 (0.9-5.1)	6.7 (2.2-12.2)
Pyrene	0.4 (0.18-0.5)	2.3 (0.8-3.9)	2.2 (0.7-5.6)
Fluoranthene	NR	1.8 (0.9-3.9)	1.6 (0.6-4.9)
Chrysene	NR	1.5 (0.7-2.4)	1.1 (0.3-2.0)
Benz(a)anthracene	0.4 (0.2-0.6)	1.1 (0.4-2.5)	0.5 (0.4-0.7)
Benzo(b,k)fluoranthene	0.4 (0.2-1.0)	NR	NR
Perylene	NR	2.24 (0.5-4.7)	1.02 (0.3-1.9)

Tableau 5 comparaison entre BSAF mesurés au laboratoire et dans l'environnement (Source : Brunson et al. 1998)

**Remarque :** Les procédures pour la détermination de la bioaccumulation pour le lac Michigan section 302 Water Quality Standards 2008 admettent de transposer les BSAF d'une substance organique à une autre en effectuant une correction par le rapport des Kow. Pour les métaux, les BSAF dépendent du pH.

**Bases de données de BSAF :**

L'US EPA a compilé les études de BSAF réalisées au cours du programme "superfund" d'évaluation des sites pollués (US EPA Superfund BSAF data) Site de l'US EPA : Biota to sediment accumulation factor data set :

[http://www.epa.gov/med/Prods\\_Pubs/bsaf.htm](http://www.epa.gov/med/Prods_Pubs/bsaf.htm)

L'Armée américaine (US Army Corps of Engineers 2008) a aussi une BSAF database, consultable en ligne sur le site

<http://el.erdc.usace.army.mil/bsafnew/>

Le Risk Assessment Information System (DOE Oak Ridge National Laboratory) a publié un Technical memoranda BSAF for invertebrates (Métaux et PCBs)

<http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html> (DOE Oak Ridge) BJC/OR-112

On trouvera les relations de Sample pour les BSAF des métaux dans le document CNEEIC "Les propriétés environnementales des éléments traces » (2009)

## **9. Analyse des risques pour le milieu terrestre**

Le TGD de l'Union Européenne a étendu la notion de PNEC au sol et à l'atmosphère.

.Sont considérées pour le **compartiment sol** les espèces suivantes :

**\*Les producteurs** (plantes)

**\*Les consommateurs** (en particulier les invertébrés, nombreux dans les sols) (voir annexe VIII)

**\*Les décomposeurs**, bactéries et autres microorganismes

La difficulté principale est le manque de données pour ces différentes espèces, alors que les espèces aquatiques ont été très étudiées. Les tests écotoxicologiques et les normes sont souvent récents et peu nombreux.

Une autre difficulté provient des différences importantes de la **biodisponibilité** des substances en fonction des caractéristiques du sol. On a vu à propos des BCF sol/plantes les nombreux facteurs ayant une importance notable sur les transferts. Sont particulièrement importants les teneurs en matières organiques du sol, et les taux de matières humiques, provenant de la dégradation des composés organiques du sol ; acides humiques, de formule approximative  $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$ , et acides fulviques ( $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$ ).

L'absorption et l'accumulation de substances chimiques hydrophobes persistantes, chez les invertébrés benthiques et terrestres, dans l'eau, les sédiments et le sol, dépendent du degré d'hydrophobicité du composé ( $\log K_{ow}$ ) et du contenu en lipides de l'organisme. Le cheminement de l'absorption des contaminants hydrophobes s'effectue surtout par l'eau interstitielle, mais pour les composés avec un  $\log K_{ow} > 5$ , l'absorption à partir du sol et des particules de sédiments peut devenir importante. En présence de sédiment ou de sol, le gros des contaminants hydrophobes est adsorbé sur les particules de sol ou de sédiment. L'accumulation est par conséquent également contrôlée par les facteurs liés à l'adsorption, tels que la teneur en matière organique et la composition sol/sédiment, la granulométrie des particules et le temps de résidence du contaminant, la mobilité diminuant avec le temps. D'autres facteurs peuvent être la teneur en argile, la présence de métaux, la formation de complexes. La teneur en matière organique est le facteur le plus important qui contrôle l'accumulation chez les organismes benthiques et terrestres, alors que le temps de résidence du contaminant et la composition de la matière organique naturelle semblent être les facteurs suivants en ordre d'importance. Le comportement animal influence également l'absorption et l'accumulation. (A.C.Belfroid et al 1996)

La teneur en matière organique d'un sol, est également citée comme le principal facteur de variation de l'accessibilité par Reid et al. (2000). Mais d'autres éléments comme la taille des particules et la teneur en argiles, qui présentent souvent une grande surface de contact, parfois de l'ordre de 700 m<sup>2</sup> par gramme, ont aussi une influence. *In vitro*, l'accessibilité des PCB, et celle du phénanthrène, diminuent avec l'augmentation de la teneur en matière organique et en argile des sols. Avec un test *in vitro*, Oomen et al. (2004) ont montré que l'accessibilité du benzo[a]pyrène est environ deux fois supérieure dans un sol sableux que dans un sol riche en matière organique. (C.Jondreville et al. INRA Nancy 2007) ;

Il faut aussi rappeler le phénomène de « ageing » ou vieillissement des métaux, qui fait que la disponibilité des métaux dans les sols diminue avec le temps. On explique ce phénomène par une plus grande association des métaux avec les composants du sol au cours du temps. Or le degré de biodisponibilité conditionne le niveau de toxicité. Le phénomène de vieillissement peut aussi être observé avec des substances organiques hydrophobes, telles que les HAP.

**La concentration totale en métal, mais aussi d'un composé organique, d'un sol n'est donc pas une mesure qui permette d'évaluer les risques potentiels de la contamination.**

Cette constatation pose problème lorsqu'on veut fixer des EQS Environmental Quality Standards pour les sols et les sédiments. Un tel critère ne peut donc qu'être local (CSTEE 2004). **La concentration de l'eau des pores** est un meilleur critère, avec l'hypothèse que le transfert à travers les membranes biologiques est proportionnel à l'activité libre de l'ion métal en solution, suivant la thèse de Campbell (1995) pour les métaux, et suivant la thèse de Di Toro (1991) pour les composés organiques. Mais ces deux thèses ont aussi leurs exceptions. Il résulte aussi de ce qui précède qu'une PNEC sol devrait correspondre à des conditions standards, et que des corrections semblent nécessaires pour des conditions particulières. A cet égard, les dispositions du TGD sont très insuffisantes.

**L'analyse de risques couvre les sujets suivants :**

- Le risque pour la faune terrestre et les prédateurs qui s'en nourrissent.
- Le risque pour l'homme à travers sa nourriture.

En ce qui concerne la toxicité vis-à-vis des plantes, Kenaga (1981), sur la base de tests réalisés avec 131596 substances sur des graines, conclut qu'une concentration supérieure à 1 ppm soit 1 mg par kg de sol est nécessaire pour entraîner un effet toxique.

**9.1. Le risque pour la faune terrestre : Détermination des PNEC sol**

**Le TGD propose 3 méthodes pour évaluer une PNEC sol :**

- **La méthode la plus simple** est d'utiliser les données écotoxicologiques rassemblées sur les organismes de sédiment pour établir la PNEC sédiment (cf. 8.4). En effet, plusieurs auteurs ont noté une sensibilité aux polluants assez voisine pour les invertébrés terrestres et ceux des sédiments.

D'une manière générale, pour corriger l'effet de **biodisponibilité**, qui dépend en particulier de **la teneur en matières organiques du sol**, comme indiqué plus haut, le TGD propose de corriger, pour les substances organiques non ioniques, les NOEC, concentrations trouvées sans effet pour l'espèce, par le rapport des concentrations en matières organiques (MO) standard du sol et celui de l'expérience (exp) :

$$\text{NOEC standard} = \text{NOEC exp} \times \text{Fraction MO standard} / \text{Fraction MO exp}$$

La teneur en matières organiques du sol est le seul paramètre de correction retenu par le TGD, qui fixe un taux standard de référence de 3,4% de matières organiques.. (Cette teneur peut

varier de 1,3 à 7%). Cette correction est judicieuse pour les substances ayant des Log Kow élevés. Mais elle paraît bien insuffisante au regard des nombreux paramètres répertoriés ayant une influence sur la biodisponibilité. Certains chercheurs ont proposé d'appliquer des corrections aux NOEC déterminées en laboratoire et au sol particulier, sur la base de tests d'extraction par solvants. (J.Jensen et M.Mesman Ecological risk assessment of contaminated land 2009) (Voir 10).

- **Une deuxième méthode** consiste à appliquer des facteurs d'incertitude aux données disponibles. Les règles de calcul de la PNEC eau deviennent pour la PNEC sol :

Données disponibles	Facteur d'incertitude
L(E) 50 toxicité aiguë pour plantes, microorganismes, vers de terre	1000
Une NOEC chronique disponible	100
Deux NOEC chroniques disponibles de 2 niveaux trophiques	50
Trois NOEC chroniques disponibles de 3 niveaux trophiques	10

Ces facteurs d'incertitude sont appliqués à la valeur la plus basse des NOEC .

Différents tests ont été développés pour appliquer la méthode : Des tests écotoxicologiques existent pour les vers de terre *eisenia fetida et andrei* (OCDE 222 NOEC reproduction) l'enchytraïdae annélide, tel que la sangsue (OCDE 220 NOEC reproduction) la croissance des plantes (OCDE 208 NOEC) les micro-organismes de nitrification (OCDE 216), ou de transformation du carbone (OCDE 217). La norme ISO 15799 (2003) indique les tests ISO disponibles. Le test ISO 11268 concerne aussi la reproduction du ver de terre. Les NOEC sont à corriger dans le rapport des concentrations en matières organiques comme précédemment.

- **Une troisième méthode** propose d'utiliser la PNEC eau en utilisant comme pour la PNEC sédiment la méthode du partage équilibré

$$PNEC_{sol} = \frac{K_{sol/eau} \times PNEC_{eau} \times 1000}{RHO_{sol}}$$

La PNEC est exprimée en mg de substance par kg de sol humide  
RHO est la densité du sol humide

Le coefficient  $K_{sol/eau}$  est calculé par l'équation déjà rencontrée pour le calcul de la PNEC sédiment

$$K_{sol/eau} = F_{OC} \times K_{OC} \times F_{solid} \times RHO_{solid} \times 10^{-3}$$

- Avec  $F_{oc}$  fraction de carbone dans le compartiment (valeur par défaut 0,02)
- $K_{oc}$  coefficient de partage eau/sédiment de la substance
- $F_{solid}$  la fraction solide du sol (valeur par défaut 0,6)

RHO solid la densité du solide (valeur par défaut : 2500 kg/m<sup>3</sup>)

### **Exemple de calcul d'une PNEC sol à partir de la PNEC eau**

Substance : acénaphène Le Log K<sub>oc</sub> est de 4,2. K<sub>oc</sub>= 15800

La PNEC eau est de 3,7 µg/l

Calcul de K<sub>sol</sub>/eau, coefficient de partage sol/eau

$$K_{\text{sol/eau}} = 0,02 \times 15800 \times 0,6 \times 2500 \times 10^{-3} = 474 \text{ l/kg}$$

Calcul de PNEC sol :

$$\text{PNEC sol} = 474 \times 3,7 \times 10^{-3} \times 1000/1700 = 1,03 \text{ mg/kg}$$

La PNEC sol rapportée au sol sec est de 1,17 mg/kg

Pour passer du sol humide au sol sec on relève que le mètre cube de sol qui pèse 1700 kg est constitué de 0,6 m<sup>3</sup> de solides à 2500 kg de densité soit 1500 kg, de 200kg d'eau, et de 200 litres d'air. Le sol sec représente donc 800 litres qui pèsent 1500 kg Le rapport est donc de 1700/1500 = 1,13

Comme pour les sédiments, et pour tenir compte du fait que le transfert de polluant par la nourriture est négligé par la méthode du partage équilibré, le TGD demande d'appliquer un facteur 10 au rapport PEC/PNEC pour les substances ayant un Log K<sub>ow</sub> supérieur à 5. Le TGD précise que si le rapport PEC/PNEC ainsi majoré est supérieur à 1, les tests écotoxicologiques doivent être privilégiés.

Cette majoration est moins justifiée pour les sols que pour les sédiments. Aussi, la proposition du RIVM est de favoriser les tests et la méthode des facteurs d'incertitude. Mais l'approche du TGD peut être utile si malgré la majoration, le rapport PEC/PNEC est inférieur à 1.

De nombreuses études, dont celles de l'INERIS ; considèrent que les valeurs basées sur des tests écotoxicologiques sont plus fiables ; Mais ce jugement les amènent à utiliser des facteurs d'incertitude de 1000 ou de 100 au lieu de 10, pour la détermination des PNEC, faute de données disponibles suffisantes. Ce qui est n'est ni justifié ni souhaitable : Une PNEC ayant une valeur réglementaire ne peut être sous-estimée et modifiée facilement. (ECETOC 2005 CSTE 2002). Le RIVM a comparé les valeurs obtenues par la méthode du partage équilibré aux valeurs déduites de tests écotoxicologiques, et indique que le risque de sous-estimation de la PNEC est égal au risque de surestimation, avant l'application du facteur 10 réclamée par le TGD.

### **Le calcul de la concentration dans l'eau des pores**

Le vecteur de transfert du polluant dans les sols étant l'eau interstitielle, il convient de calculer la concentration dissoute, à partir de la concentration totale en substance des sols. Pour ce faire, on utilise le facteur K<sub>p</sub> et la relation :



$$C_{\text{dissous}} \mu\text{g/l} = \frac{C_{\text{total}} \mu\frac{\text{g}}{\text{kg}}}{K_p}$$

Pour les substances organiques non ioniques, la valeur de  $K_p$  est calculable par la relation  $K_p = K_{oc} \times F_{oc}$

$K_p$  et  $K_{oc}$  sont en l/kg.  $F_{oc}$  est la fraction carbone du sol ; Cette relation est peu valable pour des valeurs très faibles ou très élevées de  $F_{oc}$

Pour les métaux, la valeur de  $K_p$  doit être recherchée directement, et elle est très différente pour les sols, les sédiments et les MES. Pour les substances ionisables, la valeur de  $K_{oc}$  dépend du degré d'ionisation (voir 7.3.4)

Cependant dans la détermination du rapport PEC/PNEC des sols c'est la concentration totale en mg/kg de sol qui représente la PEC, par analogie avec la PNEC.

**Remarque 1** : la concentration en polluant de la nappe phréatique est en principe inférieure à la valeur de la concentration calculée pour l'eau des pores, qui suppose un équilibre, et parce qu'elle résulte de différentes concentrations rencontrées dans le sol.

**Remarque 2** : On a vu que des **méthodes expérimentales** sont disponibles pour évaluer la concentration biodisponible : DGT diffusive gradient in thin film techniques pour les éléments traces, SPMD semi-permeable membrane device, pour les substances hydrophobes. La séparation de l'eau interstitielle pour analyse par centrifugation modifie la structure de la phase solide et donc la valeur de  $K_p$ . Compte tenu des incertitudes sur la valeur de  $K_p$  qui peut dépendre de la présence de colloïdes, une mesure directe peut être utile. (Voir 7.3.4 et 10)

**Remarque 3** : L'US EPA propose de calculer la concentration biodisponible de l'eau interstitielle en tenant compte de la concentration mesurée en COD, à l'aide du coefficient de partage  $K_{COD}$  suivant le calcul indiqué en 8.2. Cette correction est applicable pour des substances moyennement hydrophobes. Elle suppose la connaissance de la concentration mesurée en carbone organique dissous, et de la valeur de  $K_{COD}$ . Voir en 8.2 les corrélations proposées par l'US EPA pour l'évaluation de  $K_{COD}$ .

### **Le concept de « risque ajouté » est contesté par le CSTEE**

Dans tous les cas, le rapport entre la concentration en polluant du sol (PEC) et la PNEC doit être inférieur à 1. Plusieurs auteurs ont suggéré de n'appliquer cette règle que sur la pollution « ajoutée » sans tenir compte du bruit de fond, pour les éléments traces. Les raisons invoquées sont la plus faible biodisponibilité des concentrations naturelles par rapport aux apports anthropiques, et l'adaptation des espèces au milieu naturel. Le problème est important pour les éléments traces d'origine géologique. Ainsi l'Environment Protection Agency de Grande Bretagne fait remarquer que la PNEC sol du nickel calculée suivant le TGD est de 1 mg/kg mais que la teneur en nickel des sols de Grande Bretagne est en moyenne de 20 mg/kg ! Le CSTEE remarque que la PNEC sol pour le chrome III est de 3,2 mg/kg en poids sec, alors que

les concentrations naturelles s'échelonnent entre 1 et 100 mg/kg. La notion de « added risk » est appliquée aux Pays Bas pour les éléments traces. Pour l'application de l'article 16 de la Directive Cadre sur l'Eau, qui impose de définir des seuils de qualité pour les substances prioritaires, il a été décidé de prendre en compte les concentrations naturelles des métaux. Pour les métaux inscrits sur la liste des substances prioritaires (cadmium, plomb, mercure, nickel) il est proposé d'établir les seuils de qualité par la méthode dite du risque ajouté. (INERIS Analyse critique pour la détermination de normes de qualité environnementales pour les métaux 2004). La norme de qualité Qs est alors la somme de la PNEC déduites des tests de laboratoire et de la concentration naturelle.

$$Q_s = C_b + MPA$$

La PNEC dans ce cas est plutôt une MPA (maximum permissible addition) suivant la terminologie du RIVM, Cb est la concentration de fond géologique. Si le concept de « risque ajouté » est opérationnel aux Pays Bas pour les éléments traces, la position européenne est assez floue, ce qui se traduit par des mélanges dans les normes de qualité officielles. La position du CSTEE a été exprimée par le document : « Opinion of the CSTEE on the setting of Environment Quality Standards for the priority substances included in Annex X of the Directive 2000/60/EC » **Le CSTEE estime que la totalité de la concentration est à prendre en compte mais en lui affectant un facteur de biodisponibilité.** « Le CSTEE suggère que pour une analyse de risques correcte des éléments traces, on évalue, sur une base spécifique au site, ou au bassin, ou à la région, à la fois la fraction biodisponible de la PEC totale du compartiment et une PNEC biodisponible, » Le CSTEE ajoute que pour ces substances, des outils existent pour évaluer la fraction biodisponible des concentrations. Dans le document Annex 4-VIII du TGD « Environmental Risk Assessment and risk characterisation for metals and metal compounds (2008) la concentration totale est proposée lorsque le « background level » est faible par rapport à la PNEC. La méthode du risque ajoutée est proposée lorsqu'au contraire, la PNEC est plus basse que la concentration naturelle, « comme solution pragmatique » dit le texte. La méthode préconisée par le CSTEE avec prise en compte de la biodisponibilité est également citée comme méthode de « refinement ». Mais on ne voit pas pourquoi la méthode ne serait pas appliquée aux substances hydrophobes qui posent également des problèmes de biodisponibilité ? L'ISO a établi un Document Guide TC190 « Bioavailability » pour la sélection et le développement de méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des métaux et des composés organiques. (Voir 10)

## **9.2 Le risque pour les prédateurs**

**Le ver de terre** est la nourriture choisie pour calculer la dose journalière de polluant absorbée par les prédateurs. Le ver de terre, ou lombric, de la famille des oligochètes, représente en effet de 60 à 80 % de la biomasse animale des sols. Il convient donc de calculer d'abord la quantité de polluant véhiculée par le ver de terre, future nourriture des oiseaux ou mammifères carnivores. Cette concentration dans le ver de terre représente la PEC, à comparer à la PNEC oral/food définie en 7.5.2, à l'aide de facteurs d'incertitude appliqués aux NOEC oral/food disponibles, suivant les règles du Tableau ci-après

Au moins une CL50 d'un essai court terme	3000
--	------

1 NOEC chronique pour un oiseau	30
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 28 jours	300
1 NOEC pour un mammifère d'une durée de 90 jours	90
1 NOEC chronique pour un mammifère	30

Les NOEC concernent certains mammifères et oiseaux de laboratoire. Les doses ainsi définies par des tests de toxicité de laboratoire doivent être corrigées : Par exemple, l'oiseau ou le mammifère fournit plus d'efforts dans son milieu naturel et ses besoins en calories sont donc plus grands. La valeur calorique de la nourriture délivrée au laboratoire n'est pas la même dans l'environnement. Les facteurs d'incertitude ci-dessus proposées par le TGD tiennent compte de ces corrections, qui selon R.H.Jongbloed et al 1994, (RIVM), justifieraient une division par cinq de la NOEC mesurée au laboratoire : 0,5 pour le contenu calorique de la nourriture, 0,4 pour les besoins métaboliques, soit 0,2 au total) En outre le TGD insiste sur le fait que les tests de toxicité chronique pour les mammifères doivent être de longue durée

Le TGD indique que la PEC locale du polluant dans le sol est la moyenne de la concentration locale et de celle du sol « naturel » Pour calculer la concentration en polluant du ver de terre qui représente la PEC oral/food, on peut donc considérer cette moyenne, comme pour le poisson dans la chaîne aquatique.

### Calcul de la charge en polluant du ver de terre

La charge de polluant du ver de terre est composée de 2 termes : le premier terme résulte de la **bioaccumulation du polluant du sol dans le ver de terre**. On admet que c'est la concentration en polluant de l'eau des pores du sol qui contrôle ce transfert, (TGD Part II page 131) et cette quantité est donc calculée par la relation :

$$C_{1 \text{ lombric}} = C_{\text{eau}} \times \text{BCF} \times W \quad \text{où}$$

$C_{\text{eau}}$  est la concentration en polluant de l'eau des pores du sol en mg/l

BCF le facteur de bioaccumulation du ver de terre, en l/kg de poids humide de ver de terre, pour le polluant considéré.

W est le poids humide des tissus du ver de terre en kg

**Le second terme correspond à la quantité de terre contenue dans le ver de terre :**

$$C_{2 \text{ lombric}} = C_{\text{sol}} \times F \times W \times \text{facteur de conversion humide/sec du sol } f \quad (\text{valeur par défaut de } f : 1,13)$$

Où F est la fraction de terre rapportée au poids du ver de terre (valeur par défaut 0,10, l'EPA propose 0,15)

$C_{\text{sol}}$  la concentration en polluant du sol, en mg par kg de poids humide (ww). La concentration en polluant du ver de terre est donc égale à la valeur de  $(C_1 + C_2)$  rapportée au poids du ver de terre incluant la terre contenue :

$$C_{\text{vdt}} = \frac{C_{\text{eau}} \times \text{BCF} \times W + C_{\text{sol}} \times W \times F}{W + W \times F}$$

$C_{\text{vdt}}$  est en mg par kg de poids humide du ver de terre.

Pour le calcul du BAF du ver de terre par rapport à la concentration en polluant de l'eau des pores du sol, Jager (1997) propose une relation avec Kow, établie à partir des résultats de 69 substances organiques lipophiles ayant un Log Kow compris entre 2 et 8 :

$$\text{Log BAF} = 0,87 \text{ Log Kow} - 2$$

Le BAF est exprimé en poids humide. (Pour passer au poids sec, il faut diviser par 0,14, le ver de terre étant constitué de 86% d'eau).

Le TGD au chapitre III propose la relation de Connel et Markwell (1990)

$$\text{Log BCF} = \text{Log Kow} - 0,6$$

Mais aussi la relation suivante qui est supposée fournir le BCF par rapport à la concentration dans l'eau des pores en poids humide (TGD éq.82d 2003)

$$\text{BCF} = 0,84 + 0,012 \text{ Kow/RHOvdt} \quad (\text{RHO est sensiblement égal à 1})$$

La concentration en polluant de l'eau des pores du sol  $C_{\text{eau}}$  peut être obtenue à partir de la concentration dans le sol  $C_{\text{sol}}$  en poids sec

$$C_{\text{eau}} = C_{\text{sol}} / K_d$$

$K_d$  est le coefficient de répartition entre le sol et l'eau. Il peut être calculé par la relation suivante, pour les matières organiques non ioniques :

$$K_d = F_{\text{oc}} \times K_{\text{oc}}$$

$K_d$  en l/kg de sol sec

$F_{\text{oc}}$  la fraction de carbone organique du sol

$K_{\text{oc}}$  exprimé en l/kg de carbone organique.

**Exemple : Application à l'hexabromocyclododécane**, dont le Log Kow est de 5,6

La relation de Jager fournit un BCF de 744

La relation de Connel et Markwell : 100000 !

La 3<sup>e</sup> relation fournit 4778

Des vers de terre ont été exposés à des concentrations de HBCDD de 78,5 à 5000 mg/kg dw et la BAF mesuré est compris entre 0,03 et 0,08. Pour passer de la terre à l'eau interstitielle, il faut appliquer les relations précédentes. Le  $K_{\text{oc}}$  est de  $1,25 \cdot 10^5$  selon EPIWIN, et l'expérience a été réalisée avec 7,4% de carbone organique. (ECB RAR HBCDD 2008)

$$K_d = 1,25 \cdot 10^5 \times 0,074 = 9250 \text{ l/kg}$$

$C_{\text{eau}} = 78,5/9250 = 0,00848 \text{ mg/l}$  ou  $8,48 \text{ } \mu\text{g/l}$ . La concentration lors des essais a été limitée par la solubilité qui est de  $66 \text{ } \mu\text{g/l}$ .

Le rapport entre la concentration du sol sec et celle de l'eau est donc de 9250.

Le BAF de 0,08 par rapport au sol est donc de  $9250 \times 0,08 = 740$  par rapport à l'eau, valeur cohérente avec le calcul de Jager, mais très loin des corrélations du TGD et du modèle EUSES.

**Remarque** : l'hypothèse du transfert uniquement par l'eau des pores est acceptable pour les substances hydrophobes dont le log Kow <5, mais pas pour les substances très hydrophobes et pour les métaux, comme le montre l'exemple suivant. Pour les substances concernées, il est préférable d'utiliser le **BSAF**, biota sediment accumulation factor, qui ne fait pas d'hypothèse sur le mode de transfert. (Voir 8.5)

**Exemple** : Calculer la concentration en cadmium du ver de terre à la concentration correspondant à la PNEC sol du cadmium qui est de 2,3 mg/kg de poids sec.

Le BAF du cadmium pour le ver de terre est de 15 (de 4 à 32 en poids humide) et le BSAF déterminé par Sample et al. est de 2,77 ( 2,7 suivant Romijn (1991) à un pH de 6,5)

**La concentration dans le ver de terre est, en utilisant le BSAF :**

$C = 2,77 \times 2,3 = 6,37$  mg/kg de poids frais ou 45,5 mg/kg en poids sec (86% d'eau)

**Calcul en utilisant le BAF**

Pour une concentration dans le sol de 2,3 mg/kg de poids sec de Cd, et un Kd sol de 2560, la concentration dans l'eau des pores est de

$C_{eau} = 2,3 / 2560 = 0,00089$  mg/l

La concentration en cadmium de l'eau du sol est de 0,89 µg/l,

Le calcul avec le BAF donne le résultat suivant, en admettant que le lombric pèse 10 g poids humide et qu'il contient 86% d'eau

$C_1 = 0,89 \cdot 10^{-3} \times 15 \times 0,01 = 13,47 \cdot 10^{-5}$  mg (polluant dans les tissus en poids humide)

$C_2 = 2,3 \times 0,10 \times 0,01 / 1,13 = 0,0020$  mg (polluant dans la terre contenue en poids humide)

Au total le ver de terre contient  $0,002 + 0,0001395 = 0,0021395$  mg de Cd et 0,214 mg/kg

Ce calcul montre que presque toute la charge de polluant provient de la terre contenue dans le lombric et le résultat est 30 fois plus élevé en utilisant le BSAF, méthode à privilégier puisque le transfert ne se fait pas uniquement par l'eau des pores.

Et en fait on peut trouver entre 1 et 10 mg/kg de cadmium dans les vers de terre en poids humide dans les sols non pollués, du fait du « bruit de fond ». (ECB RAR Cadmium) Pour une étude locale il est peut-être plus simple de procéder à des mesures...

**La PNEC sol protège-t-elle aussi les prédateurs ?**

La PNEC prédateur /food du cadmium a été déterminée à 0,16 mg/kg food (avec un facteur d'incertitude de 10), et ce chiffre est très inférieur à la concentration en cadmium des vers de terre, en supposant la concentration en cadmium des sols égale à la PNECsol. La valeur de la PNEC sol est donc trop élevée pour la protection des prédateurs. Si on retient le chiffre de 2,76 mg/kg de poids frais, la PNEC sol est trop élevée de  $2,76/0,16 = 17,25$  fois

L'auteur de l'analyse de risque « cadmium » publiée par l'European Chemical Bureau sur son site : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora> rubrique ORATS pour « Online Risk Assessment Tracking System » fait remarquer que sur des sols non pollués on peut trouver entre 1 et 10 mg/kg de cadmium dans les vers de terre... En outre, il relève que la quantité de cadmium relevée dans les sujets soumis aux tests en laboratoire est 3 à 4 fois plus élevée que celle que l'on trouve dans les sujets soumis aux mêmes concentrations dans la nature, ce qui pose problème pour la représentativité du BCF ou du BAF. Mais la biodisponibilité dans les deux cas n'est pas précisée. Pour toutes ces raisons, l'étude conclut que la concentration « critique » pour les prédateurs est de 0,9 mg/kg de sol sec, concentration qui reste cependant inférieure à la PNECsol de 2,3 mg/kg.

Cet exemple illustre la difficulté de l'exercice, particulièrement pour les éléments traces, pour lesquels on ne peut faire l'impasse de l'évaluation de la biodisponibilité.. Mais il faut aussi rappeler que la PNEC sol vise à protéger les espèces qui y vivent et non les prédateurs. Et que la nourriture des prédateurs n'est pas constituée uniquement de vers de terre. Le rapport RIVM n°719 101 012 R.H.Jongbloed et al (1994) recense les sources d'alimentation de différents « top prédateurs » qui apparaissent en fait très variées. (Directement ou indirectement, un busard mange des feuilles, des graines, des insectes, et très peu de vers de terre !)

**A retenir :** plutôt que la méthode préconisée par le TGD, compliquée et inapplicable pour les substances hydrophobes et les éléments traces, et dont les corrélations de calcul du BAF sont souvent inappropriées, il est préférable d'utiliser les BSAF pour le calcul de la PEC oral/food des prédateurs, supposée être la concentration en polluant du ver de terre, ou de mesurer directement cette concentration pour une étude locale. Pour les autres substances la corrélation de Jager semble utilisable pour calculer la charge en polluant du ver de terre à partir de la concentration de l'eau des pores.

**Mais on peut aussi utiliser les dispositions du « Guidance Document SANCO/4145/2000,** déjà rencontré pour la chaîne aquatique, en attendant les harmonisations prévues par la Commission Européenne. Les documents SANCO sont édités par la Direction Générale Santé et Protection des Consommateurs de l'Union Européenne.

### La méthode SANCO

Le **Guidance Document on risk assessment for birds and mammals (2002)**, propose la démarche suivante:

Le BAF du ver de terre, en poids frais, par rapport à la concentration dans le sol, en poids sec, est calculé par la relation :

$BAF_1 = (0,84 + 0,01 Kow) / Koc$  foc (Jager 1998) Cette corrélation proposée par la méthode ressemble à l'équation 82d du TGD

On peut aussi utiliser  $\text{Log } BAF_2 = 0,87 \text{ Log } Kow - 2$  applicable à la concentration de l'eau interstitielle (Jager 1997), ou un BSAF,

La concentration en polluant du ver de terre est obtenue par le produit

$PEC_{vdt} = PEC_{sol} \times BAF_1$  ou

$PEC_{vdt} = PEC_{eau \text{ int.}} \times BAF_2$

mais on peut aussi utiliser une valeur mesurée.

La dose corporelle en mg/kg.j des prédateurs est calculée avec les hypothèses suivantes :

Un mammifère de 10 g mange 14 g de ver de terre poids frais par jour

Un oiseau de 100g mange 113 g de ver de terre par jour

D'où  $PEC_{mammifère} = PEC_{vdt} \times 1,4$  mg/kg.j

$PEC_{oiseau} = PEC_{vdt} \times 1,13$  mg/kg.j

Cette dose est à comparer à la dose sans effet

On peut aussi comparer la  $PEC_{vdt}$  à la PNEC oral/food, en mg/kg.j pour se conformer au TGD.

Cette démarche est plus simple que le calcul proposé par le TGD.

### **Exemple :**

La PEC sol est de 1,4 mg/kg ps

Le Kow est égal à 20000 ; le Koc = 3200 ; foc = 2% soit 0,02

L'équation Jager 1998 fournit un BAF de 3,13

$PEC_{vdt} = 3,13 \times 1,4 = 4,38 \text{ mg/kg poids frais}$

La concentration dans l'eau des pores est de  $1,4 / (3200 \times 0,02) = 0,0218 \text{ mg/l}$

La relation Jager 1997 fournit une concentration de 1,19 mg/kg poids frais pour la PEC vdt

Les doses pour oiseaux et mammifères sont respectivement de  $4,38 \times 1,13 = 4,95 \text{ mg/kg.j}$

Et  $4,38 \times 1,4 = 6,13 \text{ mg/kg.j}$  Avec la relation de Jager 1997 ces valeurs sont de 1,34 et de 1,66

A comparer aux NOEC long terme sans effet, qui sont différentes pour oiseaux et mammifères.

On peut aussi comparer la PEC<sub>vdt</sub> à la PNEC oral/food déterminée à partir de NOECs suivant le tableau du TGD rappelé plus haut, pour se conformer au TGD. Mais le ver de terre est toujours l'unique repas des prédateurs !

### **Remarque sur la valeur représentative des NOEC**

Le choix généralisé des NOEC (No Observed Effect Concentration) pour la détermination des PNEC est actuellement contesté car la valeur d'une NOEC dépend fortement de la sélection des concentrations testées, la NOEC devant être une des concentrations testées. La taille de l'échantillon d'espèce est également importante : plus le nombre d'espèces de l'échantillon est réduit, plus les concentrations testées sont écartées, plus la valeur de la NOEC risque d'être élevée ! Le CSTEE propose l'utilisation de l'EC10 à la place des NOEC. Le TGD admet également de considérer des NOEC égales à des EC10. Sous réserve qu'il existe une relation distincte entre effets et doses, la concentration EC10 correspondante calculée ou extrapolée peut être utilisée comme valeur de NOEC

### **La notion de Maximum Permissible Concentration du RIVM (MPC)**

Cette notion, déjà évoquée en 7.5.2 a été développée par Romijn et al (1991) pour déterminer directement les concentrations maximales admissibles en substances pour l'eau et les sols qui protègent à la fois les espèces présentes dans les compartiments et les prédateurs oiseaux et mammifères qui se nourrissent de poissons ( MPC eau ) et de vers de terre ( MPC sol).

Une première étape détermine les HC5 qui protègent 95% des espèces dans le compartiment, par la méthode SSD,( Species Sensitivity Distribution ou modèle d'extrapolation statistique, voir chapitre II) On détermine ensuite les concentrations qui protègent les prédateurs, suivant une méthode semblable à celle du TGD mais avec des coefficients d'incertitude différents pour oiseaux et mammifères. La MPC est la plus faible des 2 valeurs. Compte tenu des similitudes avec le TGD, il est sans doute possible d'utiliser les MPC publiées en analyse de risques. Le RIVM, quant à lui, considère les PNEC comme des MPC. (Janssen et al. RIVM report n°601 501 020 (2004). Le rapport RIVM 711 701 020 (Verbruggen et al. 2001) indique que les MPC sont en moyenne 2 fois plus élevées que les PNEC déterminées suivant les méthodes du TGD. Mais le RIVM a modifié entre temps sa méthode pour être conforme au TGD.

### **Exemple :**

Pour le pentachlorophénol, il existe suffisamment d'études de toxicité chronique pour utiliser la méthode SSD, car on constate une sensibilité identique pour les espèces d'eau douce et marines, ce qui permet de mélanger les données pour l'application de la méthode. On en déduit une HC5 de 4,3 µg/l, à comparer à une PNEC de 2 µg/l calculée par le TGD, mais avec un facteur d'incertitude de 20. La différence est donc faible, car un facteur de 10 est sans doute possible, puisqu'il y a suffisamment de données pour appliquer la méthode SSD. La MPC calculée pour la toxicité secondaire est de 13 µg/l, valeur plus élevée que celle de la HC5. La MPC eau du pentachlorophénol est donc égale à la HC5 soit 4,3µg/l

### **Méthode basée sur la teneur en polluant des tissus des prédateurs**

P. Leonards et al (2008) font remarquer que la méthode d'analyse de risques pour les prédateurs basée sur la nourriture souffre de plusieurs causes d'incertitudes : en effet le calcul suppose plusieurs estimations en série, le calcul du transfert du polluant du sol ou des sédiments vers les espèces servant de nourriture aux prédateurs, la détermination de l'origine de la nourriture et de sa concentration en polluant, le facteur de biomagnification choisi. En outre, les prédateurs ne se nourrissent pas exclusivement de poissons ou de vers de terre. Pour réduire ces incertitudes, plusieurs auteurs (Mac Carty, Mac Kay 1993) suggèrent de calculer un quotient de risque QR basé sur le rapport entre la concentration en polluant constatée dans les tissus des prédateurs, rapportée à la concentration induisant des effets indésirables :

$$QR = \frac{\text{concentration dans les tissus (TRC)}}{\text{NOAEL ou LOAEL (TRV)}}$$

TRC est la concentration mesurée dans les tissus (tissue residue concentration)

TRV est la concentration dans les tissus pour la valeur du NOAEL ou LOAEL, ou NOEC (tissue residue threshold concentration)

Cette méthode directe ne vaut que pour l'espèce étudiée. Elle ne fait aucune hypothèse de transfert dans la chaîne alimentaire. Elle a déjà été évoquée pour l'utilisation des BSAF (voir 8.5). Cependant, rares sont les mesures de TRV disponibles qui correspondent aux NOAEL ou NOEC publiés, car les publications ne précisent pas la concentration dans les tissus obtenues lors des essais. Et le calcul de celle-ci à partir de la concentration du milieu suppose la connaissance d'un BCF fiable, ce qui réintroduit des incertitudes. En outre la généralisation à l'ensemble des prédateurs appelle un « assessment factor » d'une valeur définie par le TGD (PNEC oral/food pour les prédateurs voir chapitre II Tableau VII) Et les différences signalées entre les conditions de l'essai de laboratoire et celles de l'environnement (besoins en énergie, donc en nourriture, valeur calorifique de la nourriture) doivent également être corrigées.

Cette méthode est aussi particulièrement adaptée à l'utilisation des BSAF, comme indiqué plus haut, pour les espèces benthiques, puisque le BSAF permet de déterminer la concentration en polluant de l'espèce. Mais les prédateurs ne sont pas en général des espèces benthiques.



### **9.3 Caractérisation du risque pour les décomposeurs**

Le TGD considère principalement le risque pour les stations de traitement biologique. La PNEC micro-organismes est obtenue à partir de tests de biodégradation classiques, tels que les tests de biodégradation « ready » OCDE 301 A à F ou autres, ou les tests de biodégradation « inhérente » OCDE 302 B, ou C. La concentration testée qui n'est pas toxique pour l'inoculum est considérée comme NOEC. La PNEC s'en déduit avec un « assessment factor » de 10

Pour réduire ce facteur, on peut faire appel au SCAS test qui reproduit les conditions d'un traitement par boues activées. L'OCDE a normalisé ce test de simulation de traitement aérobie pour les boues activées (303 A) Autres tests normalisés pour les traitements biologiques : ISO DIS 14952-1, ISO 11733, C10 de l'UE. La concentration qui n'entrave pas le bon fonctionnement du test est considérée comme une NOEC et la PNEC s'en déduit avec un « assessment factor » qui peut être réduit à 1 suivant « jugement d'expert »

**Exemple :** Une étude de toxicité a été réalisée pour le 2-4 dinitrotoluène sur le protozoaire *uronema parduczi holozoic*. Une EC5 de 0,55 mg/l a été calculée et est considérée comme une NOEC. La PNEC micro-organismes est donc de 0,55 mg/l. (ECB RAR report 2-4 dinitrotoluène)

## 10. La biodisponibilité dans les eaux les sols et les sédiments

### 10.1. Généralités

Tout au long de cette étude, le problème de la biodisponibilité des contaminants a été évoqué. Les données de laboratoire et du terrain ont en effet montré que les effets biologiques des contaminants du sol et des sédiments ne sont pas corrélés avec la valeur de la concentration de la substance dans ces compartiments (Alexander 2000). Les écarts résultent de différences dans la biodisponibilité de ces substances, lesquelles dépendent des caractéristiques du sol, des espèces biologiques et même du temps. (Viellissement)

L'analyse des risques réglementaire tient peu compte de ces écarts, probablement parce que les bases scientifiques sont relativement récentes, les normes sont encore rares, et que le principe du « worst case » est appliqué. Mais une évolution est en cours, symbolisée par la position du CSTEE qui demande que PEC et PNEC des éléments traces soient affectées d'un facteur de biodisponibilité, ajoutant qu'il y a des outils « pour évaluer ces facteurs ». Le groupe de travail de l'ISO « Bioavailability TC 190 Soil Quality » a publié en 2008 un Document Guide pour la sélection et le développement de méthodes pour évaluer la biodisponibilité : ISO/DIS 17402. Il est donc utile de préciser ce que recouvre ce concept. « *La biodisponibilité est le degré avec lequel les contaminants chimiques présents dans un sol, un sédiment, ou une eau peuvent être absorbés ou métabolisés par un récepteur écologique ou sont disponibles pour une interaction avec des systèmes biologiques* » définition de l'ISO 11074 (2005). Peijnenburg et al (1997) propose de décomposer le transfert en 2 étapes représentées par la fig 9 ci-dessous, le transfert par ingestion de sédiments venant s'ajouter éventuellement à ce schéma :

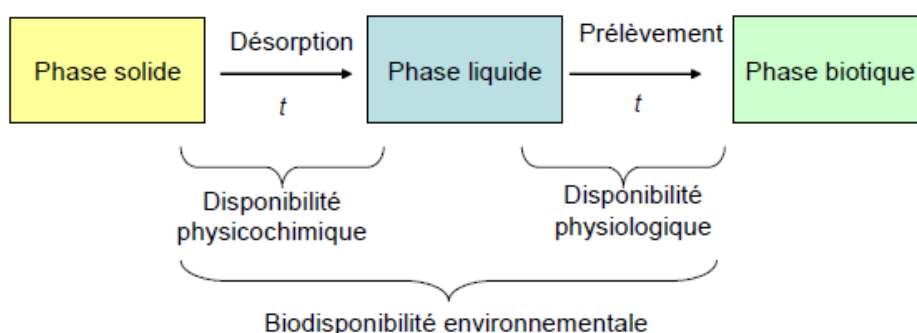


Figure 43 : Schéma définissant la biodisponibilité (d'après Peijnenburg et al. 1997).

**Figure 9 Schéma définissant la biodisponibilité (d'après Peijnenburg e al 1997) Source : Thèse L.Denaix (2007)**

Le transfert d'un contaminant vers un organisme est un processus dynamique qui intègre les effets de deux grandes catégories de facteurs : (i) ceux qui conditionnent la **disponibilité** environnementale à savoir les caractéristiques physico-chimiques de la substance et celles du milieu et (ii) ceux qui contrôlent la **biodisponibilité** environnementale qui rend compte de tous les paramètres biologiques modulant l'absorption du contaminant par l'organisme. (CNRS UMR 6249 2008) La première étape est physico-chimique, la substance passe du sol à

l'eau interstitielle, contrôlée par la valeur de  $K_p$ , elle-même dépendante des caractéristiques du sol ou du sédiment.

La deuxième étape est physiologique et correspond au prélèvement par la plante ou l'espèce animale de la substance présente dans la phase liquide dans laquelle elle se trouve, avec la possibilité éventuelle d'un transfert supplémentaire par ingestion de sédiments pour certaines espèces animales et certaines substances très hydrophobes.

Une troisième étape est celle de la **bioaccessibilité** : elle comprend la répartition de la substance dans l'organisme et les effets toxiques en résultant. (Appelée oral bioavailability aux USA)

Cette représentation permet d'expliquer les différents facteurs qui contrôlent le transfert. Mais les méthodes disponibles pour quantifier les fractions transférables présentent de sérieuses limitations. De nombreuses méthodes ont été proposées : la normalisation devra faire des choix.

Le document ISO 17402 publié en 2008 définit la biodisponibilité comme le degré auquel des substances chimiques présentes dans les sols peuvent être absorbées par un récepteur humain ou écologique. **La ligne directrice précise qu'elle est spécifique de la cible et du contaminant.** Elle définit les 3 niveaux de disponibilité évoqués ci-dessus :

- la disponibilité environnementale
- la biodisponibilité environnementale, permettant le transfert du contaminant du sol vers l'organisme par absorption cutanée ou ingestion.
- la biodisponibilité toxicologique résultant de l'accumulation dans l'organisme et des effets toxicologiques en résultant.

Le document ISO distingue les méthodes de mesures physico-chimiques et les méthodes de mesure biologiques par exposition d'organismes. Suivant les tests physico-chimiques utilisés on définit une fraction **biodisponible réelle**, une fraction **biodisponible potentielle** qui tient compte de changements possibles dans les conditions du sol, telles que le pH, dans certaines limites. Et une **fraction non disponible**. Les tests seront ainsi choisis pour que les résultats soient les plus proches de la réalité ou au contraire plus protecteurs, mais en tout cas inférieurs à la concentration totale.

Les facteurs de correction définis pour la présence de matières organiques dissoutes et particulaires dans l'eau de surface sont également applicables à l'eau interstitielle des sols (qui est le vecteur principal de la bioaccumulation) et permettent la détermination d'une concentration libre pour la bioaccumulation dans les sols. La substance dissoute se trouve sous forme d'ions libres ou sous forme de complexes avec les MOD, qui jouent un rôle important. Au-delà d'un Log Kow de 5, pour les espèces benthiques, l'ingestion de substances associées aux particules organiques ne peut être négligée, bien que toutes les espèces benthiques ne soient pas également concernées, d'où l'importance de mesures directes dans l'environnement, ou d'essais suivant la norme ISO 17402, ou de l'utilisation de BSAF. Pour les métaux, c'est également la concentration dissoute dans l'eau et les matières organiques dissoutes qui définit la biodisponibilité physico-chimique, sauf influence de l'ingestion de polluants avec les sédiments.

## 10.2. Les méthodes de mesure de la biodisponibilité

- Les méthodes proposées sont divisées en 2 catégories :
- Les méthodes physico-chimiques
- Les méthodes biologiques

### 10.2.1 Les méthodes physico-chimiques

Les méthodes proposées sont différentes pour les métaux et les substances organiques

Pour les métaux, on admet que c'est l'activité de l'ion libre en solution qui contrôle la biodisponibilité physico-chimique on a vu en 7.3.4 la **DET (diffusive equilibrium in thin film)** et la **DGT (diffusive Gradient in thin film technique)**. (Zhang and Davison 2001) Ces techniques utilisent les propriétés de diffusion des ions métalliques présents dans une eau interstitielle, dans un hydrogel et une résine échangeuse d'ions. Cette méthode mesure un flux et non une concentration. La méthode a été validée par le laboratoire National de Surveillance des milieux aquatiques Aquaref (Fiche ME 01) [http://www.aquaref.fr/methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/methodes_validees) Une des techniques qui peut être utilisée pour mesurer simultanément plusieurs concentrations en **ion métallique libre** est la **Donnan Membrane Technique (DMT)**. Elle est fondée sur le principe de l'effet Donnan : une membrane chargée négativement est utilisée afin de séparer par leurs charges les cations et les complexes de charge négative.

La DMT a l'avantage de permettre la mesure de plusieurs concentrations en métal libre à partir d'une procédure simple. De plus, les interférences dues aux autres espèces en solution sont faibles comparées aux autres techniques de spéciation (Temminghoff *et al.* 2000).

. Les applications de la DMT vont de la mesure de concentration en métal libre dans des solutions synthétiques (Oste *et al.* 2002, Weng *et al.* 2002) à la mesure de la concentration en métal libre dans les eaux de sols (Weng *et al.*, 2002 ; Cances *et al.*, 2003). Une modification de la DMT a permis de mesurer la concentration en métal libre *in situ* dans les eaux de surface (Kalis *et al.*, 2006) (M.A.Pétre 2008)

**L'extraction par solvant** est une autre méthode utilisée pour évaluer la disponibilité physico-chimique des métaux. Le choix du liquide d'extraction va de l'eau déminéralisée à des solutions diluées de sels tels que 0,05 M CaCl<sub>2</sub>, 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M KNO<sub>3</sub>. Il est important de ne pas modifier le pH du sol pour avoir une concentration représentative. Au contraire l'utilisation d'une solution faible d'acide nitrique 0,1 M ou chlorhydrique fournira une « disponibilité potentielle ». Selon certains auteurs, la DGT et la DMT fourniraient les résultats les plus protecteurs.

### Pour les substances organiques.

Les méthodes peuvent être divisées en 3 catégories

1. La mesure de la **concentration dans l'eau interstitielle**, considérée pour les substances ayant un log Kow inférieur à 5, comme le vecteur des transferts biologiques. (A.C. Belfroid *et al.* 1996) (TGD 2003)
2. La mesure de la **fraction qui peut être extraite par un solvant** plus actif que l'eau mais moins actif que celui qui serait utilisé pour extraire la totalité de la substance.
3. La mesure de la **fraction adsorbée par un tiers corps** en équilibre avec la phase aqueuse.

- ✓ la concentration de l'eau interstitielle peut être évaluée après filtration à 0,45 µm. Mais les substances dissoutes dans les MOD, matières organiques dissoutes, sont moins disponibles que les ions libres. L'US EPA admet de considérer le COD, carbone organique dissous, et le  $K_{COD}$ , coefficient de partage eau/COD, pour évaluer la fraction disponible pour les invertébrés terrestres, avec  $\text{Log } K_{COD} = 0,907 \text{ Log } K_{ow} - 0,751$  (US EPA 2000) ou avec mesures du coefficient  $K_{COD}$  (Voir le calcul en 8.2)
- ✓ Comme pour les métaux, des méthodes d'extraction sont proposées. Ainsi, dans leur ouvrage *Ecological risk assessment of contaminated land* (2009) J.Jensen et M.Mesman, montrent comment des méthodes d'extraction par solvant peuvent être utilisées pour ajuster la valeur du rapport PEC/PNEC.

*Table 2.1 An example on how data from solvent extraction methods can be used to adjust the initial risk assessment of historically contaminated sites.*

Total soil concentration (mg kg <sup>-1</sup> )	150	Typically determined by exhaustive extraction methods like Soxhlet.
Extractability (% of total)	30	The extractability of the soil samples is determined by mild organic solvents (see text).
Recalculated concentration (mg kg <sup>-1</sup> ) (PEC)	45	A pragmatic approach, as it is acknowledged that "chemical availability" is only part of the total bioavailability concept (see Figure 2.1).
SSL (PNEC)	80	If extractability by the selected solvent is documented to be less than 100% in spiked soils, then the SSL can be adjusted according to this (see text).
Risk (PEC/PNEC) – Total concentration	1.9	Normal risk assessment procedure.
Risk (PEC/PNEC) – Extractable concentration	0.6	Text Box 4, Chapter 4, shows an example of how to scale the results so it can be used in the Triad.

Tableau 6 : Exemple de correction du rapport PEC/PNEC pour tenir compte de la disponibilité et du vieillissement à l'aide de l'extraction par solvant

Source : RIVM Report 711 701 047 J.Jensen et M.Mesman

Pour une concentration totale de 150 mg/kg dans le sol, seuls 30 % sont extraits par un solvant comme le propanol. L'extraction sur les échantillons ayant servi à la détermination de la PNEC fournit une concentration biodisponible de 80 mg/kg. Les auteurs en déduisent que le rapport PEC/PNEC est de 45/80 soit 0,56 au lieu de 150/80 = 1,875.

La correction de la PNEC tient compte de la fraction extraite sur les échantillons ayant servi à la détermination des NOEC et cette fraction est en principe plus élevée que celle du sol, le phénomène de vieillissement étant plus faible.

Kelsey et Alexander (1997) ont utilisé plusieurs solvants organiques pour extraire l'atrazine, le phénanthrène et le naphthalène, puis pour comparer les concentrations extraites avec la proportion du composé initial total minéralisé par des bactéries (*Pseudomonas*) et accumulé par des vers de terre (*Eisenia fetida*), afin de confirmer par des tests biologiques les résultats de l'extraction. La biodisponibilité de l'atrazine est prévue de manière satisfaisante par un mélange méthanol:eau et celle du phénanthrène par le butanol. Mais le solvant adéquat est

spécifique du contaminant étudié. Dans l'état actuel des connaissances, et sauf pour les substances dont on connaît déjà le solvant adapté, la mesure de la biodisponibilité par extraction par solvant semble nécessiter une confirmation par des méthodes biologiques, ce qui diminue son intérêt. Cependant, des facteurs de correction relatifs tels que proposés par J.Jensen pour le rapport PEC/PNEC peuvent être utiles.

- ✓ L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de

diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif, les deux milieux étant parfois séparés par une membrane. Cette phase réceptrice peut être un liquide comme dans les semi-perméable membrane devices (SPMD) ou un adsorbant (Polar Organic Chemical Integrative Sampler POCIS et chemcatchers)

Le **SPMD, semi-perméable membrane device**, simule la diffusion à travers les membranes biologiques. Le module ME 02 d'Aquaref valide cette méthode, qui peut être utilisée in situ. Cependant, la mesure ne doit pas modifier la concentration dans le milieu. En laboratoire la concentration qui diffuse doit rester relativement constante, comme pour les essais de bioaccumulation. Et l'équilibre entre l'eau et la phase réceptrice doit être atteint. La norme ISO /CD 5667/23 précise les précautions à prendre pour les échantillonneurs passifs in situ.

- ✓ D'autres méthodes passives, SPE Solid Phase Technology, utilisent l'extraction sur résine polystyrène-divinylbenzène : XAD-2, ou Tenax TA, ou le copolymère OASIS HLB de Waters. Ce mode opératoire a l'avantage d'extraire la substance de la phase aqueuse comme le ferait une bioaccumulation. L'accumulation sur la résine permet de mesurer des concentrations dans la phase aqueuse très faibles. IFREMER indique que cette méthode est précise, et elle est actuellement utilisée pour la mesure des micropolluants dans les eaux et les sédiments. A noter que du fait de l'extraction et de l'accumulation de la substance, on peut doser des concentrations très faibles. Le laboratoire Aquaref a validé la méthode pour les herbicides dans les eaux de surface par le module ME 03 [http://www.aquaref.fr/methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/methodes_validees)

### **10.2.2 Les méthodes biologiques**

Ces méthodes sont listées dans la norme ISO 15799 (2003) Le choix de la méthode dépend de l'objectif visé : détermination de NOEC pour calculer une PNEC biodisponible, ou détermination de la biodisponibilité d'un compartiment de l'environnement. Les tests les plus utilisés sont relatifs aux micro-organismes : nitrification, minéralisation de l'azote des sols (ISO 14238), ou aux espèces benthiques (reproduction) par exemple reproduction des vers de terre (ISO 11268-2) ou enchytraéides (ISO 16387) La bioaccumulation est aussi un test possible pour mesurer la biodisponibilité puisque ne s'accumule que ce qui est biodisponible. Mais les résultats dépendant de l'espèce testée, ils ne peuvent être que relatifs et doivent être comparés aux résultats d'un test à biodisponibilité maximale et à la même concentration.

### **10.2.3 La bioaccessibilité** : Voir 7.4.2

## **11. Les risques indirects pour l'homme : quelques écueils à éviter**

Le calcul du risque indirect pour l'homme suppose la connaissance des concentrations en polluants des éléments qui participent à sa nourriture, et l'évaluation des quantités ingérées. On a vu en 7.5.3 l'exemple de l'analyse du risque effectuée par l'InVS en 2001 pour la consommation des poissons de la Garonne, dont la teneur en cadmium semblait élevée. Cette étude utilisant les concentrations mesurées dans les poissons, les incertitudes ne concernent que la représentativité des échantillons, la pertinence de la VTR, l'évaluation de la bioaccessibilité, et les quantités effectivement consommées. De la même façon l'Agence de Santé du Québec a relevé dans un sol d'un jardin potager communautaire de Montréal des concentrations de benzo-a-pyrène de 16 mg par kg de sol sec, valeur considérée comme très élevée. (7.4.5) Les cultures analysées contenaient 2 µg de BaP par kg de légume frais pour les racines et 0,6 µg pour les feuilles, chiffres bien inférieurs aux prévisions, et on a pu conclure à l'absence de risques, les légumes présentant des concentrations du même ordre de grandeur que celles des légumes du marché, qui sont pollués par la voie atmosphérique. Les conclusions auraient été bien différentes avec des calculs prévisionnels.

Un exemple est donné par l'étude INERIS des retombées des émissions atmosphériques d'une centrale électrique à charbon. (INERIS R.Bonnard 2003) Ont été calculées les concentrations en dioxines en HAP (sans effet de biodégradation), en mercure, en arsenic (sans effet d'atténuation), dans les sols autour de la centrale, et les transferts aux différentes nourritures : légumes, lait, viandes, etc.. Ces transferts ont été calculés à l'aide de BCFs déduits de l'inévitable Kow. Le calcul des excès de risque individuels pour les personnes exposées dans la zone de retombées maximales fait apparaître les résultats suivants :

PCDD/PCDF	:	ERI de	$1,12 \cdot 10^{-4}$
HAP	„		$2,17 \cdot 10^{-6}$
Arsenic	„		$1,80 \cdot 10^{-6}$

Le rédacteur du rapport relève plusieurs causes de majoration pour l'excès de risques individuel dioxines :

- La concentration de polluant dans l'herbe (nourriture exclusive des bétails, alors que dans les faits elle est plus variée) est calculée à partir d'une concentration dans 1 cm de sol (le TGD admet 10 cm) Et le bétail se nourrit exclusivement d'herbe polluée, hypothèse sans doute majorante.
- Le transfert de la contamination du sol à l'herbe utilise un coefficient de transfert racinaire que le rédacteur de l'étude admet inadapté et « plutôt élevé »
- On a vu en 7.4.6 les incertitudes sur le coefficient de transfert de l'herbe au lait et à la viande. Or, le lait compte pour 59% et la viande 40% dans la dose d'exposition.
- L'utilisation de « toxic equivalent factors » pour des isomères qui ont des coefficients de transfert très différents, qui ne sont en rien corrélés par les TEF (HAP et PCDD/PCDF), n'est pas justifiée.
- Enfin et surtout, l'utilisation d'une VTR de l'US EPA, non publiée officiellement un ERU de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ (pg/kg.j)}^{-1}$  alors que les PCDD/PCDF ne sont pas génotoxiques et qu'il existe donc une dose journalière admissible. (1 pg/kg.j selon le CSHPF)

Le rédacteur du rapport compare enfin la concentration en PCDD/PCDF du cas étudié à la concentration « ubiquitaire » de PCDD/PCDF de 0,5 ng par kilo de sol, et trouve ainsi que le cas particulier représente une augmentation de 0,03 à 0,6% du risque par rapport au « bruit de fond » et conclut :

*Cette installation ne contribue pas à accroître de façon significative les risques liés aux dioxines »*

Cet exemple montre que la prévision des effets indirects toxiques est problématique en l'absence de mesures dans l'environnement, particulièrement pour les sols, et que la plupart des « outils » proposés pour les remplacer sont simplistes et majorants. Et tous les sites ne pourront pas se comparer à des valeurs « ubiquitaires » !

Dans un rapport sur l'expérience des analyses de risques des sols, l'INERIS écrit : « *l'ingestion d'aliments autoproduits intervient de façon déterminante (> 80%) dans les scénarios avec autoconsommation ("ferme" et "résidentiel avec potager"). Les incertitudes portent surtout sur les facteurs de bioconcentration (environ deux ordres de grandeur) et sur les VTR par ingestion. La modélisation prudente de cette voie conduit souvent à des critères de qualité des sols totalement irréalistes car nettement en dessous des teneurs de bruit de fond usuelles même hors anomalies régionales* ». Ce rapport est probablement à l'origine des recommandations de l'Administration pour les mesures directes, contenues dans la « nouvelle approche » pour l'analyse de risques des sols. Par ailleurs, les études actuelles ne tiennent pas compte du facteur bioaccessibilité relative : les VTR ont souvent été déterminées à l'aide de formes beaucoup plus bioaccessibles pour l'absorption dans le tractus gastro-intestinal que celles des contaminants ingérés. D'où l'avis de l'ADEME (2009) :

*« La prise en compte de la bioaccessibilité relative des polluants pour l'homme dans les évaluations des risques sanitaires permettrait d'aboutir à des évaluations plus réalistes, en particulier pour des substances telles que les composés organiques lourds (HAP,...) ou les métaux.*

***Le sur-conservatisme actuel peut atteindre un à plusieurs ordres de grandeur pour ces substances, sur des voies déterminantes en termes de coûts, telles que l'ingestion des sols. L'intégration de la bioaccessibilité des polluants pour l'homme dans l'évaluation des risques sanitaires liés aux sites et sols pollués participerait également à la mise en adéquation des données toxicologiques, en particulier des VTR, avec les niveaux d'exposition (doses ou concentrations) calculées.***

*A titre d'exemple, par rapport à une VTR donnée, la bioaccessibilité des polluants métalliques pour l'homme dépendra de la spéciation du contaminant dans le sol considéré, qui sera fonction notamment de l'historique et de l'âge de la contamination. De ce fait, elle est largement variable et spécifique au site. »*

**Il faut cependant noter que les plus grands écarts à corriger sont ceux créés par l'usage de modèles multimédias en boîtes noires (HESP, CSOIL, CLEA, EUSES etc...) et le défaut de mesures directes des concentrations dans les aliments pris en compte dans les analyses de risques pour la santé.**



## REFERENCES

### **Académie de Médecine (1999)**

Guy de Thé, Energie Nucléaire et santé, Rapport 22.06.1999, disponible à l'Académie 16, rue Bonaparte, 75272 Paris Cedex 06.

### **Académie des Sciences (1998)**

Rapport n° 42 – Contamination des sols par les éléments en traces, les risques et leur gestion – Editions Lavoisier (1998).

**Akkanen J. (2002)** Does dissolved organic matter matter. Implication for bioavailability of organic chemicals. Univ de Joensuu. (Finlande)

**Aldenberg T. et Jaworska J.S. (2000)** Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected by normal species sensitivity distribution. *Ecotoxicology and Envir. Safety* 46,1,1-18

**Alexander M. (2000)** Ageing, bioavailabiliy, and overestimation of risk for environment pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4259-4265

**Aquaref** (Laboratoire National de Référence pour la surveillance des milieux aquatiques.

Méthodes validées. [http://www.aquaref.fr/methodes\\_validees](http://www.aquaref.fr/methodes_validees)

### **Atkinson R. (1988)**

Reactions of the hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric conditions, *chem. Rev.* 85 69-201 (1985).

*Env. Tox. Chem.* 7-435 (1988).

### **Atkinson R.(1994)**

Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* (1994).

**Belfroid A.C. et al (1996)** Bioavailability and toxicokinetics of PAH in benthic and terrestrial invertebrates *Environ. Rev.* 4 (4) 276-299

**Boudène C. (2001)** Rapport sur le risque sanitaire lié à la présence d'arsenic dans l'eau minérale naturelle alimentant les établissements thermaux selon la concentration en arsenic de l'eau et l'orientation thérapeutique pratiquée (Académie de Médecine)

**BRGM (2002)** Programme GESSOL. Prise en compte de l'incertitude dans l'évaluation du risque d'exposition aux polluants du sol (métaux) D.Guyonnet BRGM/RP 51683-FR

**Brunson E.L. et al. (1998)** Assessing the bioaccumulation of contaminants from sediments of Upper Mississippi River using field collected oligochaetes and laboratory exposed *lumbriculus variegates*. *Arch. Env. Contam. Toxicol.* 35, 191-201

**Calamari D. (1993)** Chemical exposure predictions Lewis Publishers Inc. Chelsea

**CEFIC** Projet ECO-1AINIA-1100 (2003) Persistence, bioaccumulation and toxicity:

Biomagnification, concepts and modeling approaches. M.Gonzalez-Doncel et al. (LRI Programme)

<http://www.cefic-lri.org/uploads/ModuleXtender/MCLibrary/1202813812/documents/ECO1A-biomagreport.pdf>

**CNEEIC (2008)** R. Papp, Les propriétés environnementales des substances.

**CNEEIC (2009)** R.Papp. Les propriétés environnementales des éléments traces

### **CNEEIC (1998)**

Evaluation des risques des sites et sols pollués. Le cas particulier des sites en activité, R. Papp, *Interchimie*, 13.04.1998.

### **CNEEIC (2009)**

Evaluation des risques des sols. Méthodologie générale. R.Papp

**Partie 1 - Evaluation de l'impact sur la santé et l'Environnement des sites industriels – Roger Papp**

© CNEEIC – Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - [www.cneiec.org](http://www.cneiec.org)

## **CNEEIC (2008)**

Evaluation de l'impact sur la santé et l'Environnement des sites industriels. Chapitre 2  
Détermination des normes de qualité environnementales. J. de Gerlache et R.Papp

## **CNEEIC (2006)**

Commentaires du Collège National d'Experts Environnement de l'industrie chimique sur la  
circulaire DGS 2006-224 (Direction Générale de la Santé)

## **CSTEE (1994)**

Comité Scientifique pour la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement, Union Européenne.  
Projet de normes de qualité pour les 132 substances de la liste I de la Directive 76/464/CEE  
pour les eaux de surface. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol.  
137 (1994), Springer Verlag

**CSTEE (2004)** Opinion of the CSTEE on the setting of Environment Quality Standards for the  
priority substances included in Annex X of Directive 2000/60/EC in accordance with Article 16  
thereof REF: C7/GF/csteeop/WFD/280504 D(04)

**CSTEE (2001)** Opinion of the CSTEE on the revision of the 1996 TGD submitted to CSTEE on  
23/08/2001

**CSTEE (2002)** Opinion of the CSTEE on the Risk Assessment Report DEHP  
csteeop/DEHPenv09012002/D(02)

**CSTEE (2002)** Opinion of the CSTEE on the TGD Risk Assessment marine  
C2/JCD/csteeop/TGD-Env.Risk Ass Marine 250/2002/D(02)

**Denaix L. (2007)** Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés  
contaminés. Thèse INRA Université de Pau Pays de l'Adour

<b>Direction Générale de la Santé</b> Circulaire DGS/VS3/98, n° 48 du 26.01.1998 relative aux valeurs de référence recommandées pour le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, le benzène et les HAP.
<b>Direction Générale de la Santé</b> Circulaire DGS n° 2001-185 du 11 avril 2001 relative à l'analyse des effets sur la santé dans les études d'impact – JO Santé n° 2001-18.
<b>Direction Générale de la Santé</b> Circulaire du 30 mai 2006 relative aux modalités de sélection des substances chimiques et de choix des valeurs toxicologiques de référence pour mener les évaluations de risques sanitaires dans le cadre des études d'impact DGS n° 2006-234 publié au JO Santé 2006/6 le 15.07.06
<b>Di Toro et al. (1991)</b> Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning Environ. Toxicol. Chem. 10, 1541-1583
<b>Ducoulombier C. et al. (2004)</b> Etat des connaissances sur l'exposition des ruminants laitiers aux polluants organiques persistants. ENSAIA Renc Rech. Ruminants 11,23-30
<b>ECETOC</b> Risk assessment of PBT chemicals Technical Report n°98 Dec.2005
<b>ECETOC</b> Aquatic Toxicity Database Report n°56 : 6000 données dont 15% marines
<b>ECETOC</b> Aquatic Hazard Assessment Technical report n°91 2003
<b>ECETOC</b> Soil and sediment risk assessment of organic chemicals Technical Report n°92 2005
<b>ECB</b> European Chemicals Bureau : Risk Assessment Reports on Existing Chemicals <a href="http://ecb.jrc.ec.europa.eu/risk-assessment/">http://ecb.jrc.ec.europa.eu/risk-assessment/</a> rapports complets sur ESIS / ORATS (On Line Reports Tracking System) <a href="http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora">http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora</a> 141 substances
<b>ECB</b> European Chemicals Bureau : IUCLID, International Uniform Chemical Information

<p>Database  <a href="http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=dat">http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=dat</a></p> <p><b>Efroymson, R. A. et al 1997.</b> Toxicological Benchmarks for Contaminants of Potential Concern for Effects on Soil and Litter Invertebrates and Heterotrophic Processes: ES/ER/TM-126/R2, Oak Ridge National Laboratory, Environmental Sciences Division. (accessible sur le site RAIS  <a href="http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html">http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html</a></p> <p><b>EUROCHLOR</b>  Scientific Rationale for the selection of cut off values for bioaccumulation (1995)</p>
<p><b>EUROCHLOR</b>  Risk Assessment for the marine environment chloroform 1-2 Dichloroethane, 1-1-2 Trichloroethane, Trichloroethylene, Tétrachloroéthylène.  Environmental Monitoring and assessment, Vol. 53, n° 3, Déc. 1998.</p>
<p><b>Howard P.</b> Handbook of Environmental Degradation Rates Lewis Publishers (1991).  <b>Huckins J.N. et al (1993)</b> Lipid containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. Env. Science and Technology 27, 2489-2496.  <b>Environment Agency UK (2004)</b> R an D technical Report P5-091 Soil screening values for use in UK ecological risk assessment  <b>Gourlay C. (2004)</b> Biodisponibilité des HAP dans les écosystèmes aquatiques. Influence de la matière organique naturelle et anthropique. Thèse ENGREF 2004  <b>Gourlay C. et M.H.Tusseau-Vuillemin (2005)</b> The ability of dissolved organic matters to influence benzo-a-pyrene bioavailability increases with DOM mineralization Ecotox and Env. Safety 61,74-82  <b>Gourlay-Francé et al. (2008)</b> PAHs sampling in wastewaters using semi-permeable membrane device. Accuracy of time-weight-average concentration estimates of truly dissolved compounds. Chemosphere 73, 1194-1200 et sur  <a href="http://www.aquaref.fr/system/Files/Fiche+ME2+-+Echantillonneurs+passifs-SPMD.pdf">www.aquaref.fr/system/Files/Fiche+ME2+-+Echantillonneurs+passifs-SPMD.pdf</a>  <b>Harmsen J. (2007)</b> Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. J. Environ. Quality 36, 1420-1428</p>
<p><b>INCA (2000)</b> Enquête individuelle et nationale sur les consommations alimentaires – Volatier J.L.  Techniques et documentation – 11, rue Lavoisier – 75008 PARIS  <b>INERIS (2002)</b> Modèle de transfert sol-plante des polluants organiques. S.Denys Rapport d'étude de la direction des risques chroniques Tome I  <b>INERIS (2005)</b> Modèle de transfert sol-plante des polluants organiques Tome II Rapport DRC 05 57281 / DESP R01a  <b>INERIS (2003)</b> Guide méthodologique pour l'évaluation de l'impact sanitaire des rejets des raffineries de pétrole  <b>INERIS (2005)</b> Analyse de la sensibilité et de l'incertitude liée au modèle d'exposition de l'homme aux substances chimiques (EUSES) Module d'exposition de l'homme via l'environnement Rapport DRC/ERSA/RBn 67645/166 R.Bonnard et al.  <b>INERIS (2006)</b> Exercice d'évaluation d'un site non impacté par une activité industrielle particulière. Conséquences en termes de fixation de critères génériques des sols. Rapport DRC-06-75999-DESP/R10 Benoit Hazebrouk et al  <b>INERIS (2006)</b> Retour d'expérience sur la gestion des sites pollués en France. Rapport DRC-06-75999-DESP/R03a</p>

**INERIS (2009)** Inventaire des données de bruit de fond pour l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France. L.Délery et C.Mandin DRC 08-94882-15772A

**INERIS (2009)** Le point sur les VTR Document DRC-08-94380-11776C

**INRA (1997)** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols Programme ASPITET D.Baize [www.inra.fr/dpenv/baizec39.htm](http://www.inra.fr/dpenv/baizec39.htm)

**INSTITUT de VEILLE SANITAIRE (2007)** Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition des forts consommateurs de produits de la pêche de rivière contaminés par des toxiques de l'environnement, pour le bassin Adour Garonne. C.Ricoux, B.Gasztowt <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/054000580/index.shtml>

**INSTITUT de VEILLE SANITAIRE (2000)** Guide pour l'analyse du volet sanitaire de l'étude d'impact <http://www.invs.sante.fr>

**IPCS** International Programme on chemical Safety World Health Organization (OMS), Environmental Health Criteria. sur <http://www.inchem.org>

**Institut National de Santé Publique du Québec (2005)** Validation des critères de la politique de protection des sols [http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/380-ValidationSols\\_Rapport.pdf](http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/380-ValidationSols_Rapport.pdf)

**ISO 17402 (2008)** Qualité du sol. Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol.

**ISO 15799 (2003)** Qualité du sol. Lignes directrices relatives à la caractérisation écotoxicologique des sols et des matériaux des sols.

**Jing fu Liu et al (2006)** Equilibrium Sampling of freely dissolved alkylphenols into a thin film of octanol supported on a hollow fiber membrane. Anal. Chem. 2006,78(24) 8526-8534

**Jager T (1998)** Mechanistic approach for estimating bioconcentration of organic chemicals in earthworms. Env. Toxicol.Chemistry 17 2080-2090

**Jensen J. et M.Mesman (2009)** Ecological risk assessment of contaminated land. Sorption and ageing of soil contamination. Nat. Environment Research Institute Roskilde Denmark

**Jury W.A. et al (1983)** Behavior assessment model for trace organics in soil. Model description J. Env. Quality 12,558-564

**Kelsey J.W. et M.Alexander (1997)** Declining biodisponibility and inappropriate estimation of risk of persistent organic pollutants. Environmental Toxicology and Chemistry Vol 16, n°3, 582-585

**Kenaga EE (1981)** Comparative toxicity of 131596 chemicals to soil seeds Ecotox. And Env. Safety 5, 469-475

**Kloskowski R. et al** Guidance document on the calculation of predicted environmental concentration values (PEC) of plant protection products for soil, groundwater, surface water, and sediment <http://www4.unicatt.it/icaa/docs/koskowski.pdf>

**Krewski et Thomas**  
Carcinogenic Mixtures, Risk analysis 12, 105-113 (1992).

**Le Blanc G.A. (1995)** Trophic level differences in the bioconcentration of chemicals. Implication in assessing environmental biomagnification. Env. Sci. Technol. 29,154-160

**P.Leonards et al. (2008)** Assessing the risks of persistent organic pollutants to top predators. A tissue and diet based approach. Institut for Environmental Studies. (Amsterdam) SETAC 2008

**P. Lepper (2004)** Manual on the methodological framework used to derive Environmental Quality Standards for the priority substances of the Water Framework Directive 2000/60/CE (Fraunhofer Institute)

**Marchand M et Tessier C. (2006)** Evaluation du risque chimique dans l'environnement marin Hydroécologie Appliquée Tome 15 p 43-85

**Muir D. et L.Burkhard (2005)** Advances in bioaccumulation assessment. SETAC Workshop

**National Research Council (2003)** Bioavailability of contaminants in soils and sediments. Processes, tools and applications. National Academy Press Washington D.C.  
<http://www.nap.edu/openbook.php?isbn=0309086256>

**T.Netzera et al (2008)** Rationalising outliers in QSAR for bioaccumulation. Joint Research Centre European Chemicals Bureau, Ispra Italie SETAC poster

**OCDE (2009)** Lignes directrices pour les essais de produits chimiques  
[http://www.oecd.org/document/40/0,3343,en\\_2649\\_34377\\_37051368\\_1\\_1\\_1\\_1,00&&en-USS\\_01DBC.html](http://www.oecd.org/document/40/0,3343,en_2649_34377_37051368_1_1_1_1,00&&en-USS_01DBC.html)

**OMS** Guidelines for drinking Water Quality (1993), Vol. 1, Recommendations WHO/211, Genève.

**OMS** Air quality Guidelines for Europe (1987), WHO Regional Publications European Series, n° 23, WHO Copenhagen.

**OMS** Updating and revision of the Air Quality Guidelines n° 23 (1996), WHO Copenhagen

**Pavan M. et al (2006)** Review of QSAR models for bioaccumulation JRC report EUR 22327 EN

**Pellet B. (2005)** Rôle de la matière organique particulaire dans la contamination des organismes aquatiques. Piège ou vecteur des polluants ? Univ. Pierre et Marie Curie, Cemagref

**Pétre M.A. (2008)** Etude de la spéciation des métaux traces dissous en Seine. Relation avec le pH et la matière organique dissoute Thèse Ecole des Mines de Paris, Université P. et M. Curie, ENGREF

**Prinn R.G. et al (2001)** Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades Science, 292, 1882-1888.

**RAIS** Risk Assessment Information System (USA) Documents guides pour l'analyse de risque des sols pollués. ES/ER/TM-33/R2 à <http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html>

**RECORD (2006)** Confrontation des résultats des modèles de transfert des dioxines et furanes à des mesures environnementales réalisées à proximité d'incinérateurs Rapport 05-0662/1A S.Denys

**RIVM (1991a)** C.A.F. Romijn et al. A presentation and analysis of a general algorithm for risk assessment on secondary poisoning. Report n°679102002

**RIVM (1991b)** C.A.F. Romijn et al Presentation of a general algorithm for effect assessment on secondary poisoning. Part 2 Terrestrial food chains. Report n° 679102007

**RIVM (1994)** R.H.Jongbloed et al. A model for environmental risk assessment and standard setting based on biomagnification. Top predateurs in terrestrial ecosystems. Report n°719101012

**RIVM (2000)** Smit et al. Report n° 601501009 Secondary poisoning of Cd, Cu, Hg for the maximum permissible concentration in water, sediments and soils

**RIVM (2007)** J.Jensen et M.Mesman. Ecological risk assessment of contaminated land: Decision support for site specific investigations. RIVM report 711701047.

**Rychen G. et al (2008)** Daily ruminant exposure to persistent organic pollutants and excretion to milk Animal. 2008, 2:2, 312-323

**SAMPLE B.E. et al (1996)** Toxicological benchmarks for wildlife. Revision 1996 Report ES/ER/TM-86 /R3 Oak Ridge National Laboratory, accessible sur le site RAIS  
<http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html>

**SAMPLE B.E. et al. (1998)** Development and validation of bioaccumulation models for earthworms. Document RAIS ES/ER/TM-220

**SANCO (2002)** Guidance document on risk assessment for Birds and Mammals under Council Directive 91/414/EEC Doc SANCO/4145/2000

**Scheifler R. (2002)** Evaluation de la biodisponibilité et du transfert de polluants métalliques et organiques dans les réseaux trophiques sols plantes invertébrés. Thèse n° 916 Université de Franche Comté INRA

**G.T. Tomy (2008)** Enantioselective Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane and Congener-Specific Accumulation of Brominated Diphenyl Ethers in an Eastern Canadian Arctic Marine Food Web Environ. Sci. Technol., **2008**, 42 (10), pp 3634–3639

**Temminghoff E.J.M. (2000)** Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Donnan Membrane technique. Analytica chimica acta 417, 140-157

**M.H Tusseau-Vuillemin (Cemagref) et al (2007)** : Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. Science of Total Environment Vol 375, n°1-3, 244-256.

**M.H Tusseau-Vuillemin (2005)** Mémoire présenté par Mari Héléne Tusseau- Vuillemin Université Paris VI

[http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/08/58/77/PDF/MHT\\_HDR.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/08/58/77/PDF/MHT_HDR.pdf)

**UNEP/IPCS** Training Module n°3 Section B- IPCS Environmental Risk Assessment

**Union Européenne TGD (1996)** Document Guide Technique en support de la Directive 93/67/EEC sur l'analyse de risques des nouvelles substances notifiées et 94/1488/EEC sur l'analyse de risques des substances existantes, Catalogue EC numéro CR-48-96-001 EN-C, CR 48-96-002, 003, 004 EN-C (Part I, II, III, IV) (1996)

[http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/TECHNICAL\\_GUIDANCE\\_DOCUMENT/EDITION\\_2/tgd\\_part2\\_2ed.pdf](http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/TECHNICAL_GUIDANCE_DOCUMENT/EDITION_2/tgd_part2_2ed.pdf)

**Union Européenne: Règlement REACH.** Guidance documents on the implementation of the Chemical Safety Assessment ( 2008 ) Reach Navigator

[http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance\\_document/information\\_requirements\\_fr.htm](http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/information_requirements_fr.htm)

**UNECE (2009)** Système harmonisé de classification de l'étiquetage des produits chimiques SCH consultable sur [http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev03/03files\\_f.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev03/03files_f.html)

**US Department of Energy Environment Restoration Division (1999)** Terrestrial Toxicity reference values TRVs Manual ERD-AG-003 P 7.3 (Lawrence Livermore National Laboratory)

**US EPA ( 2007)** Exposure factors and bioaccumulation models for derivation of wildlife soil screening levels eco-SSLs

**US EPA (1993).** Wildlife Exposure Factors Handbook. EPA/600/R-93/1987a. Volumes I & II.

**US EPA (1995)** Guidelines for ecological risk assessment EPA/630/R-95/002F

**US EPA** Measurement and monitoring for the 21<sup>st</sup> century. Technology Innovation Programme. Contaminated Site Clean Up Information <http://www.clu-in.org/characterization>

**US EPA (2007)** Guidance for evaluating the oral bioavailability of metals in soil for use in human risk assessment [www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf)

**US EPA (2000)** Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment associated contaminants with freshwater invertebrates. Report EPA/600/R99/064 March 2000

<http://www.epa.gov/waterscience/cs/library/freshmanual.pdf>

**US EPA (2000)** Equilibrium partitioning sediment Guidelines. ESG for the protection of benthic organisms. Non ionic compendium US EPA 822-R-00-06

**US EPA (1996)** Soil Screening Guidance Technical Document EPA/540/R-95/128

**US EPA (1999)** Understanding variations in partition coefficients Kd values Volume 1 EPA 402-R-99-004A

**US EPA (2003)** Methodology for deriving ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical support document Vol 2 Development of national bioaccumulation factors. EPA 822-R-03-030

**US EPA (2009)** Methodology for deriving ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical support document Vol 3 Development of site specific bioaccumulation factors. EPA 822-R-09-008

**Yang W.C. et W.Hunter (2007)** Bioavailability of permethrin and cyfluthrin in surface water with low levels of dissolved organic carbon. J. of Environ. Quality Vol 36, 1678-1685

**Zhang H. et W. Davison (2001)** In situ speciation measurements using diffusive gradients in thin films DGT to determine inorganically and organically complexed metals. Pure Applied Chem. 73, 9-15 (Lancaster University [www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com) )

## **ANNEXE 1 : DÉFINITIONS**

### **ABIOTIQUE**

Un processus abiotique est un processus non biologique qui dépend des conditions physico-chimiques de la substance et de son environnement, tel que photolyse, hydrolyse, photo-oxydation..

### **AGEING (Vieillessement)**

Décroissance de la biodisponibilité d'une substance avec le temps par augmentation des processus d'association de la substance avec le support où elle est adsorbée.

### **BIOCONCENTRATION**

C'est le résultat net de l'absorption, de la distribution et de l'élimination de la substance par l'espèce étudiée, du fait de l'exposition de l'espèce dans l'eau.

### **BIOACCUMULATION**

On appelle bioaccumulation le résultat net des phénomènes d'absorption (uptake) de distribution et d'élimination de la substance dans l'espèce, du fait de toutes les voies d'exposition (eau, nourriture...).

### **BIODISPONIBILITE**

Le concept de biodisponibilité permet de faire la distinction entre les substances dont l'état physico-chimique leur permet d'agir sur le vivant et celles qui ne le peuvent pas. Est biodisponible une substance sous une forme physico-chimique qui lui permet de franchir les barrières biologiques d'un organisme.

### **BIODISPONIBILITÉ (Bioavailability)**

Propriété d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans un compartiment de l'environnement d'être plus ou moins facilement absorbé par les organismes vivants (végétaux, animaux, micro-organismes) On définit la fraction biodisponible de la substance en fonction de cette propriété.

Elle dépend des propriétés physiques et chimiques de la substance et des concentrations libres qui résultent de facteurs propres au milieu, tels la présence de matières organiques dissoutes ou en suspension, qui captent une partie de la substance.



## **BIOMAGNIFICATION**

On appelle biomagnification l'accumulation et le transfert de substances chimiques à travers la chaîne alimentaire (par exemple algues – invertébrés – poissons – mammifères) due à l'ingestion d'une espèce par l'autre et dont le résultat est l'augmentation du niveau de concentration de la substance dans les organismes successifs rencontrés dans la chaîne, avec correction par la teneur en lipides. Les canadiens parlent de BIOAMPLIFICATION

## **CHAINE TROPHIQUE**

Ensemble des relations qui s'établissent entre des organismes en fonction de la façon dont ceux-ci se nourrissent. Comprend des **producteurs** (algues, phytoplancton, végétaux chlorophylliens qui transforment le CO<sub>2</sub> en matière organique), des **consommateurs primaires** (crustacés, herbivores, phytophages), des **consommateurs secondaires** (carnivores, poissons) et des **décomposeurs** (ou détritivores). Les polluants qui ne se dégradent pas ou peu (métaux lourds) vont se concentrer au sommet de la chaîne trophique, chez les prédateurs.

La chaîne alimentaire aquatique comprend un producteur, généralement une algue, un consommateur primaire, par exemple la daphnie, un consommateur secondaire, le poisson, et un prédateur qui se nourrit de poissons (oiseaux, mammifères,) Il y a donc 4 niveaux trophiques à cette chaîne ;

## **COMPARTIMENT (anglais compartment)**

Subdivision de l'environnement telle que l'eau, l'air, le sol... synonyme : milieu.

## **DEMI-VIE (anglais Half Life )**

Temps nécessaire pour qu'une masse, une concentration, une activité d'un agent physique, chimique ou biologique, soit réduite de moitié.

## **DOSE JOURNALIERE ADMISSIBLE**

La dose journalière admissible est, pour les substances non génotoxiques à seuil de toxicité, la dose sans effet toxique pour l'organisme. Elle se définit en général en milligrammes par kilo de poids corporel et par jour (parfois par semaine pour l'OMS)

## **EXCES DE RISQUE INDIVIDUEL**

C'est la probabilité de survenue d'un danger lié à une exposition à un agent génotoxique, pendant la vie entière de l'individu.

## **EXCES DE RISQUE UNITAIRE**

Estimation de la valeur du ERI pour une exposition à une unité de dose de l'agent génotoxique pendant la vie entière

## **ÉPURATION (Depuration)**

C'est l'élimination de la substance par un organisme. La vitesse d'épuration est exprimée en demi-vie ou le temps nécessaire pour éliminer 50 % de la substance dans un milieu non contaminé. Cette valeur est appelée  $DT_{50}$ , temps d'élimination.

## **EQC MODEL**

Equilibrium Criterium Model. Modèle de fugacité multimédia qui suppose l'équilibre thermodynamique réalisé. Il s'agit des modèles de fugacité de classe I et II.

## **FACTEUR DE BIOMAGNIFICATION BMF**

Le BMF est le rapport entre la concentration en substance dans la fraction lipidique d'une espèce d'un certain niveau trophique, et la concentration en substance dans la fraction lipidique de ses proies, c'est-à-dire de sa nourriture. La bioamplification peut donc s'interpréter comme une succession de BMF dans la chaîne trophique, dont certains sont supérieurs à 1.

## **HYDROPHOBE, LIPOPHYLE**

Une substance est hydrophobe (du grec peur de l'eau) lorsque sa solubilité dans l'eau est faible.

L'hydrophobie d'une substance est définie par son coefficient  $K_{ow}$  de partage à l'équilibre entre l'octanol et l'eau. Une substance hydrophobe est souvent **lipophile**, c'est-à-dire ayant une affinité pour la fraction lipidique d'un organisme, représentée dans le  $K_{ow}$  par l'octanol

## **INDICE ou QUOTIENT de RISQUE**

C'est le rapport entre la dose journalière d'exposition et la dose journalière admissible pour les substances à seuil de toxicité

**LC<sub>0</sub>** Concentration la plus élevée qui n'entraîne pas de mortalité des individus exposés au test.

**LC<sub>50</sub>** Une concentration qui pour une période donnée, entraîne 50 % de mortalité des organismes exposés au test.

## **LOAEC ou LOAEL Lowest Observed Adverse Effect Concentration (ou Level)**

La concentration ou la dose la plus faible à laquelle un effet statistiquement significatif peut être observé, par rapport à un groupe témoin. En Français, DMENO dose minimale pour laquelle un effet nocif est observé.

## **MINERALISATION**

La production de substances inorganiques par biodégradation aérobie ou anaérobie de substances organiques

## **NOAEL No Observed Adverse Effect Level**

La concentration ou la dose la plus élevée à laquelle aucun effet adverse n'est observé. En Français, DSENO dose sans effet nocif observé

## **NOEC No Observed Effect Concentration**

La concentration la plus élevée à laquelle la substance testée n'a pas d'effet observé sur les organismes testés.

## **PERSISTANCE (anglais persistence)**

Propriété d'une substance à demeurer présente dans l'environnement. Elle se mesure dans chaque compartiment de l'environnement par le temps de demi-vie. La tendance actuelle est de rechercher une « persistance globale » en pondérant les masses de substance de chaque compartiment, calculée par un modèle EQC, par les constantes cinétiques de vitesse de dégradation pour l'air, l'eau, les sols et les sédiments,

## **PEC ( predicted environmental concentration)**

La PEC est une indication de la concentration à attendre d'une substance dans un milieu, en tenant compte de la concentration existante et ajoutée, de sa distribution, et des dégradations.

## **PHENOMENE DE TRANSFERT**

Une substance subit des phénomènes de transfert lorsqu'elle passe d'un compartiment de l'environnement à un autre, par exemple par volatilisation ou adsorption. La substance n'est pas détruite mais elle n'existe plus dans le compartiment

## **PHOTOLYSE**

Décomposition d'une substance en molécules plus simples sous l'effet de l'absorption de rayonnement lumineux d'une longueur d'onde appropriée.

## **PHOTO- OXYDATION**

Oxydation d'une substance sous l'effet d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde appropriée.

## **PNEC Predicted Non Effect Concentation**

Niveau de concentration présumé sans effet, établi sur la base de tests sur espèces de plusieurs niveaux trophiques, conformément aux définitions du document guide technique associé au règlement 94/1488/CEE (TGD)

## **QUOTIENT DE DANGER OU QUOTIENT DE RISQUE**

C'est le rapport entre la dose d'exposition exprimée en dose journalière d'exposition et la dose journalière admissible pour les substances à seuil de toxicité non génotoxiques

## **REFERENCE DOSE RfD**

C'est la dose de référence définie par l'US EPA pour les substances à seuil, pour l'ingestion et l'inhalation.

## **SUBSTANCES A EFFET TOXIQUE SANS SEUIL**

Il s'agit pour l'essentiel des substances cancérigènes génotoxiques et des mutations génétiques.

## **SUBSTANCES A SEUIL**

Pour ces substances, les effets toxiques ne surviennent que si une certaine dose d'exposition est atteinte, dépassant les capacités de détoxication, de réparation ou de compensation de l'organisme

## **SUBSTRAT**

Substance d'un milieu fournissant aux microorganismes le carbone, ou l'azote, ou les éléments nécessaires à leur développement.

## **TAXON**

Le taxon est représentatif d'une espèce dans un ordre hiérarchique comme une chaîne trophique

## **TOXICITÉ SECONDAIRE (Secondary poisoning)**

Le produit de la biomagnification et de la toxicité.

## **VALEUR TOXICOLOGIQUE DE REFERENCE VTR**

Appellation générique regroupant tous les types d'indices toxicologiques qui permettent d'établir une relation entre une dose et un effet toxique (substances à seuil) ou entre une dose et une probabilité d'effet toxique (substances sans seuil)

## ANNEXE II : CRITERES PBT du Règlement REACH

**Table R. 11-1: PBT and vPvB criteria according to Annex XIII**

<b>Property</b>	<b>PBT-criteria</b>	<b>vPvB-criteria</b>
<p><b>Persistence</b> The assessment of the persistency in the environment shall be based on available half-life data collected under the adequate conditions, which shall be described by the registrant.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 60</math> days in marine water, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 40</math> days in fresh- or estuarine water, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 180</math> days in marine sediment, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 120</math> days in fresh- or estuarine sediment, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 120</math> days in soil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 60</math> days in marine, fresh- or estuarine water, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 180</math> days in marine, fresh- or estuarine sediment, or</li> <li>- <math>T_{1/2} &gt; 180</math> days in soil.</li> </ul>
<p><b>Bioaccumulation</b> The assessment of bioaccumulation shall be based on measured data on bioconcentration in aquatic species. Data from freshwater as well as marine water species can be used.</p>	BCF > 2000 L/kg	BCF > 5000 L/kg
<p><b>Toxicity</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NOEC (long-term) &lt; 0.01 mg/L for marine or freshwater organisms, or</li> <li>- substance is classified as carcinogenic (category 1 or 2), mutagenic (category 1 or 2), or toxic for reproduction (category 1, 2 or 3), or</li> <li>- there is other evidence of chronic toxicity, as identified by the classifications: T, R48, or Xn, R48 according to Directive</li> </ul>	

## **ANNEXE III : LA PHOTO OXYDATION DES SUBSTANCES DANS L'ATMOSPHERE**

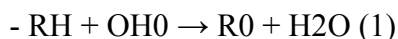
### **- Durée de vie atmosphérique**

La photo-oxydation des substances chimiques dans l'atmosphère est probablement le mode de destruction des substances organiques le plus important de l'environnement. Ce fait est très probable lorsque les modèles de répartition à l'équilibre (modèles EQC) indiquent que des fractions très importantes de la substance se retrouvent dans l'atmosphère. Mais les modèles de persistance globale indiquent souvent la prépondérance de ce phénomène dans la disparition de la substance même lorsque la fraction est moins importante. La photo-oxydation résulte de l'action combinée de la lumière et des ions OH de l'atmosphère. Elle est souvent appelée « photolyse indirecte » pour la différencier de la photolyse directe, action de la lumière sur la molécule, phénomène en général moins actif que le précédent, mais qui participe aussi au « nettoyage » de l'atmosphère.

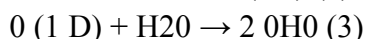
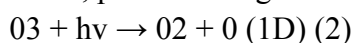
Les durées de vie des substances émises dans l'atmosphère sont donc d'importants paramètres. Les CFC, avec des durées de vie largement supérieures à 1 an, sont susceptibles d'atteindre la stratosphère et des mécanismes de réaction de ces substances avec l'ozone stratosphérique ont été proposés.

Certaines substances ont au contraire des vies courtes et sont susceptibles de réagir avec les ions OH et NO<sub>x</sub> pour créer de l'ozone troposphérique ou du peroxyacétylnitrate.

On considère que la voie prédominante de dégradation de la substance est la réaction avec les radicaux OH ou hydroxyles, réaction supposée de 1<sup>er</sup> ordre.



Le radical hydroxyde OH se forme lui-même par réaction de l'oxygène atomique avec la vapeur d'eau, pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm.



La constante de vitesse de cette réaction de photo-oxydation, K<sub>OH</sub>, permet de calculer la demi-vie pour une concentration donnée en radicaux OH\*. Le programme AOP (Atmospheric Oxidation Rate Programme) développé par R. Atkinson à partir de la structure de la molécule<sup>(1)</sup> et Meylan et Howard (Atmospheric Oxidation Programme 1993) (Syracuse Research Corp. Syracuse N.Y., USA)<sup>(2)</sup> permet de calculer cette constante de vitesse et donc la durée de ½ vie, correspondant à la diminution de moitié de la concentration de la substance dans l'air, sous l'influence des radicaux OH\*, par dégradation photochimique. On admet que cette cinétique est prépondérante, on admet également une concentration en radicaux OH\* de l'atmosphère (moyenne de 24 heures) de 5.10<sup>5</sup> rad. par cm<sup>3</sup> alors que la moyenne de 12 heures de jour est de 1.5 10<sup>6</sup> rad. par cm<sup>3</sup>. Une donnée plus récente fixe la moyenne de 24 heures à 9,5 10<sup>5</sup> rads par cm<sup>3</sup> (Prinn et al 2001), au lieu de 1,5 10<sup>5</sup>, soit 6,33 fois plus.

La durée de vie est définie par l'expression : en secondes

$$\tau \leq \frac{1}{K_{OH} \times 1.5 \cdot 10^5} \text{ sec}$$

Et la demi-vie :

$$t_{1/2} \leq 0,693 \tau \text{ (sec)} \quad (0,693 \text{ est le Ln de } 2)$$

- (1) Atkinson R. Reactions of the hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric conditions. Chem. Rev.. 85, 69-201, 1985.  
Env. Tox. Chem., 7, 435 (1988).
- (2) Meylan W. et Howard P., Atmospheric Oxidation Programme Int. J. Chem. Kin. 19, 799-828, (1987).  
Env. Toxic. Chem. 7, 435-442 (1988). Le programme AOP est disponible dans la suite EPIWIN de l'US EPA sous le titre AOPWIN.

La mesure directe de  $K_{OH}$  est difficile pour les produits à faible tension de vapeur. Des valeurs expérimentales existent cependant dans la littérature.

Mais on utilise le plus souvent le modèle AOP de Meylan et Howard, pour calculer la valeur de cette constante cinétique.

Le tableau suivant donne les résultats comparés du calcul modèle AOP et des résultats expérimentaux pour quelques substances.

**Tableau 13 – Comparaison entre les valeurs de  $K_{OH}$  (AOP) et les mesures ( $\times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ )**

AOP		Expérimental
Méthane	0,0084	0,00836
Éthane	0,2880	0,26800
n Hexane	5,3200	5,61000
Cyclohexane	8,3700	7,49000
1-2 Dichloroéthane	0,3630	0,22000
Acétaldéhyde	16,2000	15,80000
Acétone	0,2190	0,22600
Éthanol	3,0700	3,27000
Méthanol	0,5260	0,93200
Oxyde d'éthylène	0,2240	0,07600
Oxyde de propylène	0,5430	0,52000
Éthylène	8,5200	8,52000
Propylène	26,4000	26,30000
Chlorure de vinyle	5,2600	6,60000
Trichloréthylène	0,6950	2,36000
Tétrachloroéthylène	0,1760	0,16700

Le modèle d'Atkinson permet de calculer les demi-vies dans l'atmosphère des substances dont la tension de vapeur est supérieure à 0,003 Pascals. Mais le modèle est en défaut lorsque la substance est adsorbée sur un aérosol. Cette adsorption isole la substance des ions OH et réduit ce faisant la vitesse de réaction (SETAC Pellston Workshop 1998 Franklin et al)

### **Les autres oxydants de l'atmosphère**

Les ions hydroxyles ne sont pas les seuls oxydants de l'atmosphère. Les ions **O<sub>3</sub>** et **NO<sub>3</sub>** sont aussi des oxydants puissants. Les ions OH ne sont actifs que de jour. NO<sub>3</sub> est actif la nuit car il est décomposé le jour par les ions OH. Quant à O<sub>3</sub> il est actif de jour comme de nuit. A titre d'exemple, la demi-vie de **l'isoprène** dans l'atmosphère est sensiblement la suivante pour ces 3 réactions d'oxydation :

OH 1,7 h sur la base de 12 h d'exposition à une concentration en ions OH de  $1,5 \cdot 10^6$  moles/cm<sup>3</sup>

NO<sub>3</sub> 0,8 h sur la base de 12 h d'exposition à une concentration de NO<sub>3</sub> de  $2,4 \cdot 10^7$  moles/cm<sup>3</sup>

O<sub>3</sub> 24 h sur la base de 24 h d'exposition à une concentration de O<sub>3</sub> de  $7 \cdot 10^{11}$  moles/cm<sup>3</sup>

(Voir le texte CNEEIC : Les propriétés environnementales des substances (2009) Chapitre 7)



## **Annexe IV : Données disponibles et sites internet utiles**

**Académie des Sciences**, Rapport n° 42 – Contamination des sols par les éléments traces, les risques et leur gestion (1998), Ed. Lavoisier.

**AFSSET (2007)** Rapport Valeurs Toxicologiques de Référence pour les substances reprotoxiques sur [www.afsset.fr](http://www.afsset.fr)

**AGENCE de l'eau Seine Normandie (2008)** Guide pratique et fiches des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin de Seine Normandie.

**ASPITET (INRA)** . Données sur les concentrations géologiques en métaux lourds (INRA Denis Baize site : <http://www.inra.fr/dpenv/baizec.39.htm>

**ATSDR Agency for toxic substances and disease registry (USA)**

Monographies de nombreuses substances sur  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp83.html>

**CERI (Japon)** Bases de données biodégradation et bioaccumulation Voir à NITE

**CIRC/IARC** Monographies : <http://monographs.iarc.fr/>

**ECB European Chemical Bureau** Programme HEDSET CD-Rom IUCLID

International Uniform Chemical Information Database :

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=dat>

Programme Risk Assessment Existing Chemicals

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora> rubrique ORATS pour « Online Risk Assessment Tracking System »

**ECETOC Aquatic Toxicity database. 6000 données. Technical Report n°56**

<http://www.ecetoc.org/publications>

**ENVIRONNEMENT CANADA** Evaluation des substances d'intérêt prioritaire (LSIP1)

<http://hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/index-fra.php>

Liste 2 LSIP2 <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/index-fra.php>

**EPA (USA)** Banque de données IRIS Integrated Risk Information System Internet :

[http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList&list\\_type=alpha&view=B](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList&list_type=alpha&view=B)

**EPA (USA)** Technical factsheets <http://www.epa.gov/ogwdw000/>

Données environnementales sur les substances pouvant être présentes dans les eaux souterraines et potables (ground water and drinking water). Voir aussi Water Quality Criteria sur <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/>

**EPA (USA)** Base de données ECOTOX sur <http://www.epa.gov/ecotox>

Base de données ACQUIRE aquatic toxicity information retrieval  
(données bibliographiques expertisées)  
<http://cfpub.epa.gov/ecotox/index.html>

**EPA (USA)** Banque de données TOXNET Toxicology Data Network, sur  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/>  
TOXNET contient HSDB Hazardous Substances Data Bank, IRIS, ITER  
HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>  
IRIS : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?IRIS>  
ITER : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?iter>  
Multi Database : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?Multi>

**EPA ( USA 1993)** Wildlife Exposure Factors Handbook EPA 600/R93/187 sur  
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/wefh.cfm?ActType=default>

**EPA (USA)** Normes de qualité des substances (ambient water quality criteria) sur  
[www.epa.gov/ost/pc/ambient2.html](http://www.epa.gov/ost/pc/ambient2.html)

**EPA (USA)** Superfund Chemicals Data Matrix  
<http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm>

**EPA (USA)** EPISUITE sur <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

**EPA (USA)** BSAF data set [http://www.epa.gov/med/Prods\\_Pubs/bsaf.htm](http://www.epa.gov/med/Prods_Pubs/bsaf.htm)

**EUROCHLOR** G.B. Wiersma, Monographies sur Chloroforme, 1-2 Dichloroéthane, 1.1.2 Trichloroéthane, Trichloroéthylène, Tétrachloroéthylène dans Environmental Monitoring and Assessment, VoL. 53, N°3, Déc. 1998. Editeur Kluwer Academic Publ. (Hollande).  
Monographies et analyses de risques des substances chlorées les plus courantes ( Marine risk assessments) sur le site : <http://www.eurochlor.org/science> (20 monographies en libre accès, dont celle du mercure)

**Health and Environment Canada:** Priority Substances Information Programme PSAP  
Priority Substances lists 1 et 2 : <http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/psap/psl1-1.cfm>

**IFREMER (2005)** Les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau ( DCE) Fiches Toxicologiques C. Tissier et al  
[http://www.ifremer.fr/del/pc/pdf/RAPPORT\\_FICHES33\\_SUBSTANCES.pdf](http://www.ifremer.fr/del/pc/pdf/RAPPORT_FICHES33_SUBSTANCES.pdf)

**INERIS** Fiches toxicologiques et environnementales 74 substances sur  
<http://www.ineris.fr/substances/fr/page/21>  
base de données environnementales 1073 substances sur  
<http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/environnementale/presentation.php>  
base de données substances : Portail substances chimiques  
<http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/> A, B, C, etc.

Liste de bases de données sur

[http://www.sante.gouv.fr/html/dossiers/etud\\_impact/712\\_ei.htm](http://www.sante.gouv.fr/html/dossiers/etud_impact/712_ei.htm)

**Institut de Veille Sanitaire (2000)** Guide pour l'établissement du volet santé de l'étude d'impact, consultable sur le site <http://www.invs.sante.fr>

**INRS (2006)** Rapport ED 976 Produits chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. Classification Règlementaire (révision 2008) sur [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

**JRC ECB (2006) M.Pavan et al.** Review of QSAR models for bioconcentration EUR 22327 EN 2006

**Kloppfer W et B.O. Wagner (2006)** Atmospheric degradation of organic substances. Wiley

**W.J.Lyman** Handbook of Chemical Property Estimation Methods 1990 American Chemical Society Publ.

**NITE (Japon)** (National Institute of technology and evaluation) **Chemical risk information platform CHRIP** <http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>  
contient des bases de données biodegradation et bioaccumulation CSCL

**OCDE:** Published OECD initial assessment of HPV chemicals SIDS reports  
<http://www.oecd.org/document/>

**OMS** Guidelines for drinking water quality Volume 1 Recommendations (1993)  
OMS 1211 Genève.

**OMS** Guidelines for drinking water quality volume 2 – Health Criteria and other supporting information (1996) OMS Genève  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_contents.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_contents.pdf)

**OMS Europe** Air Quality Guidelines for Europe. Global Update (2005) :  
[http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/78638/E90038.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf)  
normes de qualité pour les PM, l'ozone, le SO<sub>2</sub>, les oxydes d'azote  
Guidelines for Air quality 2000  
[http://whqlibdoc.who.int/hq/2000/WHO\\_SDE\\_OEH\\_00.02\\_pp1-104.pdf](http://whqlibdoc.who.int/hq/2000/WHO_SDE_OEH_00.02_pp1-104.pdf)

**OMS** Rapports : [www.who.int/home/reports.html](http://www.who.int/home/reports.html)  
<http://www.who.int/publications/fr/>

**OMS** International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria CD-Rom Disponible à l'OMS à Genève. Les EHC sont consultables sur le site de l'OMS <http://www.inchem.org>

**RAIS** Risk Assessment Information System (Department of Energy USA) Technical memoranda. Données sur les substances et corrélations pour analyses de risques sols pollués sur  
<http://rais.ornl.gov/guidance/tm.html>

**SRC Syracuse Research Corporation** : Banque de données EFDB Environmental Fate Data Base sur <http://www.syrres.com/esc/efdb.htm>

**TERA** ( Toxicology Excellence for risk assessment) ITER database fournit avec le CAS de la substance les données ATSDR, IRIS, RIVM et Health Canada et peut donc être consultée en premier. ITER est également contenu dans TOXNET (Voir à EPA) adresse : [www.tera.org/iter](http://www.tera.org/iter) (ITER database)  
[http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub\\_search1.cfm](http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub_search1.cfm)

**TOXNET** Toxicology Data Network. Toxnet regroupe IRIS, ITER, HSDB etc .C'est un service de l'US National Library of Medicine ; HSDB "hazardous Substances Data Bank" contient, outre les données toxicologiques, des données écotoxicologiques (Voir à EPA)  
<http://toxnet.nlm.nih.gov>.

**Union Européenne** Directives prises en application de la Directive Cadre 76/464/CEE

92/176/CEE Mercure

83/513/CEE Cadmium

84/491/CEE Hexachlorocyclohexane (Lindane)

86/280/CEE DDT – Tetrachlorure de carbone

86/347/CEE Drines (aldrine, dieldrine, etc)

86/280/CEE Pentachlorophenol

90/415/CEE Trichlorobenzène – Dichlorométhane – Tetrachloroéthylène

88/347/CEE Hexachlorobenzène – Hexachlorobutadiène – Chloroforme

(Normes d'émission et objectifs de qualité des eaux de surfaces et côtières).

Roy. L. Smith Compilation des banques IRIS et HEAST (US EPA). Toxicology, Vol. 106, p. 243 à 266 (1996).

**Union Européenne (CSTEE)** Projet de normes environnementales pour les eaux de surface pour les 132 substances de la liste I de la Directive 76/464/CEE publié dans Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 137 (1994) Springer Verlag éditeur (Comité Scientifique pour la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement).

**United Nations Economic Commission for Europe** (UN ECE) (1994), Protocol concerning the control of VOC. Annexe IV Classification of VOC's based on their photochemical ozone creation potential (POCP) UN Genève 92 pages.

**Union Européenne** (2003) Technical Guidance Document on risk assessment in support of the Directives 93/57 CEE and 1488/94 CE consultable sur le site de l'European Chemical Bureau Joint Reseach Centre  
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/tgd/>

## **Rappel des sites Internet utiles :**

Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France.  
CSHPF <http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/cshpf/>  
<http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/cshpf/cs2.htm> (avis et dossiers)  
OMS/IPCS/EHC (<http://www.who.int/pcs/>) et <http://www.inchem.org>  
(Organisation Mondiale de la Santé :Environmental Health Criteria)  
OCDE SIDS <http://www.oecd.org/document/>  
INRS (<http://www.inrs.fr>)  
US EPA IRIS (<http://www.epa.gov/iris/>)

RIVM (Holland) (<http://www.rivm.nl/>)  
ATSDR Agency for toxic substances and disease Registry (USA)  
<http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/> et <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp83.html>  
Toxicological Profiles (Base de MRL Minimal Risk Levels pour les substances à Seuil.  
TERA (Toxicology Excellence for risk assessment) ITER database  
[www.tera.org/iter](http://www.tera.org/iter) (ITER database)  
[http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub\\_search1.cfm](http://iter.ctcnet.net/publicurl/pub_search1.cfm)  
TOXNET : <http://toxnet.nlm.nih.gov>.

Union Européenne Environnemental Chemical Data and Information Network (ECDIN) (1990)  
Base de données internet //ecdin.etoncp.net Voir plutôt ECB  
OEHHA (California Environmental Protection Agency)  
<http://oehha.ca.gov/risk/chemicalDB/index.asp>  
EUROCHLOR <http://www.eurochlor.org/science>  
ECETOC <http://www.ecetoc.org>  
European Chemical Bureau (ECB)  
ESIS/IUCLID <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=dat>  
INERIS Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuses. (Données US EPA, OMS, ATSDR, RIVM, Health Canada...) sur [www.ineris.fr/](http://www.ineris.fr/) ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/21>  
EPISUITE (propriétés physiques et biologiques des substances)  
<http://epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>  
Health Canada : Canadian Environmental Protection Act: First priority substances List (PSL 1 et PSL2)/ Assessment Reports sur le site [www.sc-hc.gc.ca](http://www.sc-hc.gc.ca)  
<http://hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/index-fra.php>  
<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/index-fra.php>  
ATSDR toxicological profiles sur le site <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>  
US EPA ECOTOX sur <http://www.epa.gov/ecotox>  
US EPA Water quality Criteria sur <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/>  
US EPA TOXNET Banque de données HSDB, ITER, IRIS  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/>  
**US EPA (1993)** Wildlife Exposure Factors Handbook EPA 600/R93/187 sur <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/wefh.cfm?ActType=default>

**Direction Générale de la Santé** Observatoire des pratiques de l'évaluation des risques. Bases de données toxicologiques accessibles sur Internet  
[http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/etud\\_impact/712\\_ei.htm](http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/etud_impact/712_ei.htm)

## **Annexe V : – Définition d’Eurochlor concernant les Polluants Organiques persistants (POP) et les substances persistantes, toxiques et bioaccumulatives (PTB).**

### **I. CONTEXTE**

L’ONU et l’Union Européenne admettent comme prioritaires une série de polluants considérés comme toxiques, persistants et bioaccumulables (PBT) Lorsque ces polluants sont susceptibles d’être transportés par l’atmosphère à longue distance, ils sont appelés POP : Persistent Organic Pollutants. Il y a donc nécessité de définir des critères de persistance, de bioaccumulation, et de toxicité pour classer une substance parmi les PBT ou les POP.

En Avril 1994, le Corps exécutif pour la Convention sur la pollution transfrontalière (LRTAP) mandaté par les Nations Unies, a publié un projet de résumé sur l’état des connaissances du groupe de travail sur les polluants organiques persistants, dirigé par le Canada et la Suède.(1) En Juillet 1995 le groupe préparatoire sur les Polluants Organiques Persistants mandaté pour la LRTAP : Convention on long range transboundary air pollution ( Nations Unies) a défini une procédure et des critères de classement.(3)

En Juin 1994 le groupe scientifique des experts gouvernementaux pour les Grands Lacs de l’Amérique du Nord a publié un rapport sur les « critères proposés pour la persistance et la bioaccumulation » ,critères très proches de ceux définis en Avril 1994 pour la Convention LRTAP.(2)

EUROCHLOR estime que ces trois textes fournissent définitions et critères pour l’identification des PBT et une base scientifique permettant de traiter les problèmes associés à ces substances.Ces textes ont donc largement été utilisés dans la préparation de ce document.

### **2. CRITERES PERMETTANT D’IDENTIFIER LES PBT**

#### **2.1 BIOACCUMULATION.**

La bioaccumulation d’une substance est sa capacité de s’accumuler dans les tissus des organismes vivants, soit par exposition directe à l’eau, l’air ou le sol, soit à travers la consommation de nourriture. Elle est calculée comme le ratio en situation d’équilibre, de la concentration observée dans l’organisme avec celle du milieu dans lequel il est exposé.( Facteur de bioaccumulation BAF). Quand l’apport se fait uniquement par le polluant dissous dans l’eau, ce facteur s’appelle BCF ( facteur de bioconcentration) Les BCF sont les données les plus disponibles et les poissons d’eau douce les organismes préférés pour les tests.

Aucun niveau de bioaccumulation n’est a priori dangereux. Les chercheurs s’accordent cependant pour dire que, dans le cas des poissons d’eau douce, les substances présentant des BCF supérieurs à 500 sont considérées comme « s’accumulant » et que celles dont le BCF est supérieur à 5000 « s’accumulant fortement ». Il n’y a aucun consensus sur des valeurs de BCF qui seraient appropriées pour des organismes à des niveaux trophiques plus bas que les poissons.

Lorsque les valeurs de BCF ne sont pas disponibles pour une substance, le logarithme du coefficient de partage eau-octanol ( $\text{Log } K_{ow}$ ) est utilisé pour estimer le potentiel de bioconcentration parce que la tendance des substances organiques à la bioconcentration a souvent été reliée à leur lipophilicité. Le  $K_{ow}$  apparaît donc comme une mesure de l'aptitude à la bioaccumulation mais cette « aptitude » peut être contrée par les mécanismes métaboliques de dégradation dans les organismes vivants. On considère généralement qu'une valeur de  $\text{Log } K_{ow}$  de 5 environ correspond à un BCF de 5000 pour les poissons, pour les produits polaires faiblement métabolisés.

Les critères recommandés pour la bioaccumulation sont basés préférentiellement sur des BCF de poissons d'eau douce, ou en leur absence sur le logarithme du coefficient de partage eau-octanol. Pour être considérée comme susceptible de bioaccumulation à travers la chaîne alimentaire (biomagnification) une substance doit être caractérisée comme suit ;

Soit un BCF supérieur à 5000

Soit en l'absence de BCF, un  $\text{Log } K_{ow} > 5$

Un  $\text{Log } K_{ow}$  supérieur à 7 doit être utilisé avec précaution, car la plupart des substances ayant ces valeurs présentent des structures moléculaires trop larges pour traverser les membranes biologiques et donc s'accumuler.

La relation entre le  $\text{Log } K_{ow}$  et l'accumulation dans la chaîne alimentaire a fait l'objet de nombreuses études, qui indiquent que les composés ayant un  $\text{Log } K_{ow}$  inférieur à 5 ne contribuent pas à la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Voir en particulier l'étude de Thomann B.V. (1989) réalisée sur les Grands Lacs Nord Américains

## 2.2 PERSISTANCE

### 2.2.1 Critères

D'après le groupe de travail sur les polluants organiques persistants dirigé par le Canada et la Suède, une substance est considérée persistante dans un milieu donné si « dans une certaine mesure, elle résiste à la dégradation photolytique, biologique et chimique »

Dans un compartiment de l'environnement, la persistance d'une substance est définie par sa demi-vie globale en ce qui concerne l'élimination par dégradation et/ou transport. La demi-vie est le temps nécessaire pour réduire de 50% la concentration de la substance dans le milieu étudié. On parle également de  $DT_{50}$ . Le milieu considéré est principalement l'eau, l'air, les sédiments et les sols.

Les substances chimiques sont considérées comme persistantes si leur demi-vies sont supérieures aux valeurs suivantes telles que définies par le rapport du groupe scientifique sur les critères pour la persistance et la bioaccumulation (Commission Internationale pour les Grands Lacs de l'Amérique du Nord) :



MILIEU		DEMI-VIE
Eau	>	180 jours
Sédiment	>	360-730 jours
Sol	>	180-360 jours

Ces valeurs sont en accord avec la classification établie par P.H.Howard qui attribue des fourchettes de demi-vies sur la base des données de surveillance pour les substances « résistantes » à la biodégradation.

### 2.2.2 Méthodologies

Les valeurs ci-dessus doivent être déterminées selon des méthodologies appropriées pour mesurer ou calculer ces paramètres.

La demi-vie, c'est le temps nécessaire pour obtenir une réduction de 50% de la concentration de la substance dans le milieu considéré. Elle est mesurée par la relation entre la concentration  $c$  et le temps  $t$ . Dans le cas où il n'y a qu'un seul processus de dégradation, l'extrapolation des résultats de laboratoire à l'environnement est relativement simple. Mais lorsque plusieurs processus de dégradation sont à l'œuvre, le calcul de la demi-vie nécessite l'utilisation de modèles numériques, avec des données suffisantes. Ces cinétiques ne sont pas toujours de premier ou second ordre. Cependant on peut aussi se baser sur la cinétique la plus importante dans le milieu considéré.

Enfin, les données de surveillance sont utiles pour la validation, comme indiqué par le groupe de travail sur les polluants organiques persistants. A titre d'exemple, les données sur les concentrations de substance entre deux points des eaux de surface peut permettre de déterminer des estimations pertinentes sur la demi-vie de ces substances dans les eaux de surface. Si le temps de séjour entre ces deux points est connu et en supposant le processus de dégradation de 1<sup>er</sup> ordre, la constante de réaction et les demi-vies correspondantes peuvent être estimées.

L'Annexe 2 donne quelques résultats obtenus par cette méthode par Zoetemann et col. à partir de données du Rhin et de lacs hollandais. Les résultats de cette étude et en particulier ceux de la partie V du tableau montrent des demi-vies en accord avec les critères proposés dans la présente étude.

### 2.2.3 Volatilisation et adsorption

Dans les eaux de surface, la volatilisation et l'adsorption sur les sédiments sont des phénomènes de transport importants qui ne peuvent être ignorés. La volatilisation diminue la demi-vie de la substance dans l'eau et dans les sédiments, et doit être prise en compte dans le comportement de la substance dans l'air. La demi-vie globale dans un compartiment donné est le résultat des phénomènes de dégradation combinés avec les processus de transport.

### 2.2.4 Demi-vie dans l'air

Des produits chimiques persistants ont été identifiés comme susceptibles d'avoir un impact sur la couche d'ozone ou l'effet de serre. Des contributions significatives à ces problèmes sont associées à des composés ayant des demi-vies dans l'atmosphère supérieures à 1 an.

Le transport par l'air de substances persistantes, bioaccumulables et toxiques est un autre domaine de préoccupation. Dans ce domaine la demi-vie dans l'air n'est pas le seul paramètre à considérer. Ces substances ainsi transportées peuvent être redéposées sèches ou en pluie et ainsi affecter l'eau, les sols et les sédiments. Même si la durée de demi-vie de ces substances est inférieure à 1 an, leur impact sur l'eau, les sols et éventuellement les sédiments doit être évalués.

### **3. AUTRES PARAMETRES A CONSIDERER**

Deux autres critères pertinents sont à considérer :

- **La biodisponibilité de la substance.** La biodisponibilité d'une substance chimique est liée principalement à sa concentration, et l'adsorption peut avoir une influence importante sur la disponibilité de la substance vis-à-vis des organismes vivants, suivant leur localisation, par exemple pour les poissons, selon qu'ils vivent en eau libre ou en fond de rivière.

- **Le temps d'épuration CT50** c'est-à-dire le temps nécessaire pour éliminer 50% de la substance dans un milieu non contaminé. Ce paramètre important est corrélé au BCF mais non au coefficient de partage eau-octanol, ce qui rend les conclusions basées sur ce dernier critère hasardeuses.

### **4. TOXICITE**

Une substance est considérée comme toxique si des évaluations scientifiques ont mis en évidence qu'elle est susceptible de poser des problèmes pour la santé de l'homme et pour l'environnement. Etant donné la complexité d'évaluation de la toxicité, le recours à des jugements d'experts est nécessaire pour analyser l'ensemble des données disponibles. Les impacts toxiques habituellement utilisés dans l'évaluation de la toxicité potentielle comprennent ; la létalité aquatique aiguë, la toxicité aquatique subchronique et chronique, la toxicité aiguë pour la faune sauvage, la toxicité par ingestion, inhalation ou de contact pour les mammifères et les espèces avines, la cancérogénicité, la mutagénicité, la tératogénicité, la toxicité pour la reproduction, la toxicité neurologique et les effets sur le système endocrinien.

Pour disposer de critères de choix pour une évaluation plus approfondie, la toxicité aiguë et les NOEC (non observed effect concentration) peuvent être considérées comme des critères de choix efficaces

En ce qui concerne la toxicité aquatique une substance peut être considérée comme toxique si la NOEC est inférieure à 1 mg par litre

Si la substance a une solubilité inférieure à 1 mg par litre, le critère proposé est :

$$\text{NOEC} < \text{concentration de saturation}$$

Si une bioaccumulation peut se produire dans la chaîne alimentaire, entraînant la concentration progressive à des niveaux toxiques, il est nécessaire de fixer une concentration maximale de sécurité, pour protéger l'équilibre des écosystèmes, la santé de l'homme et des prédateurs se nourrissant des poissons, dans le cas du milieu aquatique. Une démarche analogue est nécessaire pour la pollution des sols et des cultures.

## BIBLIOGRAPHIE de l'Annexe V

1. Résumé exécutif sur l'état des connaissances du Groupe de Travail « Polluants Organiques Persistants » dirigé par le Canada et la Suède (Avril 1994) EB Air/W.G. 6/ R 20/ Add 1/ Publication de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies.
2. Rapport du groupe de science Ad Hoc sur les Critères pour la persistance, et la bioaccumulation (Juin 1995) Government Canada Environment Canada : Toxic substances management Policy.
3. Groupe préparatoire sur les Polluants Organiques Persistants UN-ECE Convention sur la pollution de l'air transfrontalière LRTAP – Genève 1995 EB Air/ W.G. 7-4
4. Guide Technique n° 1488/94 Union Européenne
5. B.C.J. Zoeteman et col. Polluants organiques persistants dans les eaux de rivière et les nappes phréatiques des Pays-Bas.- Chemosphere Vol 9 p231-249 (1980)
6. Thomann B.V. (1989) Env. Sci. Technology 23 , 694-707
7. Howard P.H. Environmental degradation rates (1991) Lewis Publ (Texte de Novembre 1995)

## ANNEXE V-2. JUSTIFICATION DU CRITERE DE BIOACCUMULATION

Pour les substances classes PBT

Le choix d'une valeur de BCF supérieure à 5000 a été proposé par le Rapport final du groupe scientifique ad hoc sur les critères de persistance et de bioaccumulation du Gouvernement du Canada. Ce choix était basé sur les observations réalisées dans l'environnement, en particulier celui des Grands Lacs Nord Américains. (Ref. 2)

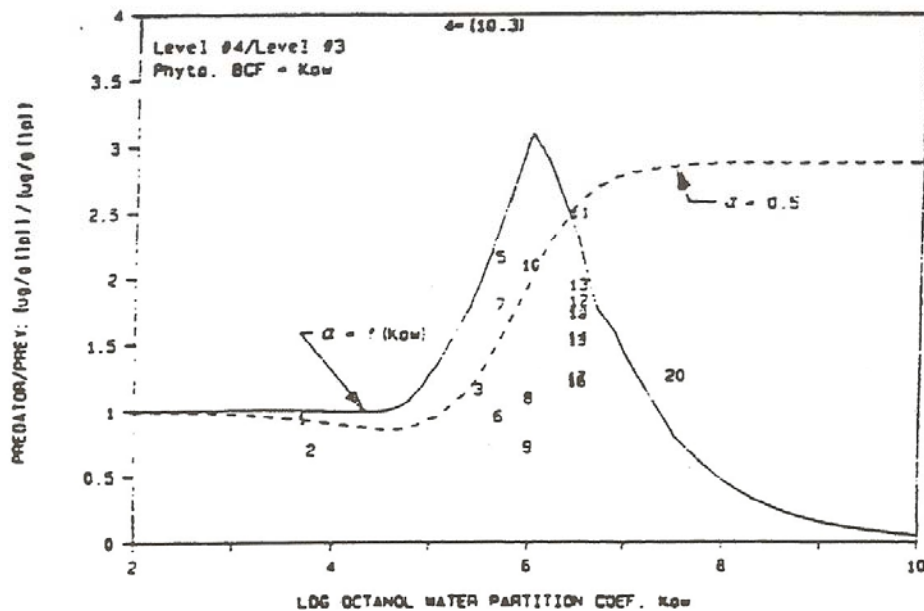
Les investigations réalisées par Thomann R.V. et dont les résultats ont été publiés dans Environ. Sci. Technology : Bioaccumulation Model of Organic Chemical Distribution in aquatic food chain 128-694-707 (1989), confirment largement ce choix. (Ref. 6)

Thomann a étudié 20 couples prédateurs-proies choisis dans différents endroits du monde, en particulier les lacs Nord Américains, l'Hudson River et des lacs Finlandais. Le graphique ci-dessous place les points obtenus dans un diagramme où le rapport entre les concentrations de polluant mesurées dans le prédateur et la proie est en ordonnée et le logarithme de  $K_{ow}$  en abscisse.

FIGURE 1

COMPARISON OF CALCULATED PREDATOR/PREY RATIO ( $C_4/C_3$ ) TO OBSERVED DATA A FUNCTION OF  $K_{ow}$  FOR TWO ASSUMPTIONS ON THE CHEMICAL ASSIMILATION EFFICIENCY,  $\alpha$ . (SEE TABLE I)

Source Ref. (3)



La figure 1 montre que le rapport des concentrations en polluant est égal à 1 tant que le Log Kow est inférieur à 5. Cela signifie que la concentration n'augmente pas dans la chaîne alimentaire et que le phénomène de biomagnification n'a pas lieu. Entre 5 et 6 la courbe est ascendante puis elle décroît : Les poids moléculaires des substances organiques deviennent trop élevés pour franchir les membranes biologiques des espèces animales. Les points de 1 à 20 représentent les 20 couples prédateurs-proies étudiés. Les substances étudiées sont : le DDT, les PCB, le DDE, l'HCB, le Lindane et l'HCH, la dieldrine, le mirex.

*Texte EUROCHLOR de Janvier 1996 Original en anglais ; Scientific Rational for the selection of cut-off values for bioaccumulation.*

## ANNEXE VI

### 5) CONSOMMATION ALIMENTAIRE EN FRANCE

(SOURCE AFSSA – 1999)

DENREE ALIMENTAIRE	CONSOMMATION JOURNALIERE (g/j)	
	Enfant (3-5 ans)	Adulte (>15 ans)
Légumes (hors pommes de terre)	58	123
Pommes de terre	44	63
Fruits	71	134
<i>Total fruits/légumes</i>	<i>173</i>	<i>320</i>
Lait	247	119
Ultra frais laitier	90	75
Fromage	18	39
Beurre	8	14
<i>Total produits laitiers</i>	<i>363</i>	<i>247</i>
Poisson	18	30
Crustacés ; mollusques		5
<i>Total poissons et coquillages</i>	<i>18</i>	<i>35</i>
Viandes	34	60
Volailles et gibier	17	37
Charcuterie	24	39
Abats	2	4
<i>Total viandes</i>	<i>77</i>	<i>140</i>
Oeufs et dérivés	9	19
<i>Total œufs et dérivés</i>	<i>9</i>	<i>19</i>
Eaux minérales		288
Eau du robinet		271
<i>Total eaux</i>	<i>401</i>	<i>559</i>
Café	2	202
Thé et boissons chaudes	17	72
<i>Total boissons chaudes</i>	<i>19</i>	<i>274</i>

Les consommations de produits à base de céréales n'ont pas été reportées dans ce tableau car il est difficile de connaître l'origine des végétaux servant à la production des farines (peu de traçabilité).

**ANNEXE VII : VALEURS PAR DEFAUT POUR L'ANALYSE  
ENVIRONNEMENTALE - TGD PART II Table 5**

**Table 5** Definition of the standard environmental characteristics

Parameter	Symbol	Unit	Value
<b>General</b>			
Density of the solid phase	RHOsolid	[kg <sub>solid</sub> · m <sub>solid</sub> <sup>-3</sup> ]	2,500
Density of the water phase	RHOwater	[kg <sub>water</sub> · m <sub>water</sub> <sup>-3</sup> ]	1000
Density of air	RHOair	[kg <sub>air</sub> · m <sub>air</sub> <sup>-3</sup> ]	1.3
Temperature (12°C)	TEMP	[K]	285
<b>Surface water</b>			
Concentration of suspended matter (dry weight)	SUSP <sub>water</sub>	[mg <sub>solid</sub> · l <sub>water</sub> <sup>-1</sup> ]	15
<b>Suspended matter</b>			
Volume fraction solids in susp. matter	Fsolid <sub>susp</sub>	[m <sub>solid</sub> <sup>3</sup> · m <sub>susp</sub> <sup>-3</sup> ]	0.1
Volume fraction water in susp. matter	Fwater <sub>susp</sub>	[m <sub>water</sub> <sup>3</sup> · m <sub>susp</sub> <sup>-3</sup> ]	0.9
Weight fraction organic carbon in susp. solids	FOC <sub>susp</sub>	[kg <sub>oc</sub> · kg <sub>solid</sub> <sup>-1</sup> ]	0.1
<b>Sediment</b>			
Volume fraction solids in sediment	Fsolid <sub>sed</sub>	[m <sub>solid</sub> <sup>3</sup> · m <sub>sed</sub> <sup>-3</sup> ]	0.2
Volume fraction water in sediment	Fwater <sub>sed</sub>	[m <sub>water</sub> <sup>3</sup> · m <sub>sed</sub> <sup>-3</sup> ]	0.8
Weight fraction organic carbon sediment solids	FOC <sub>sed</sub>	[kg <sub>oc</sub> · kg <sub>solid</sub> <sup>-1</sup> ]	0.05
<b>Soil</b>			
Volume fraction solids in soil	Fsolid <sub>soil</sub>	[m <sub>solid</sub> <sup>3</sup> · m <sub>soil</sub> <sup>-3</sup> ]	0.6
Volume fraction water in soil	Fwater <sub>soil</sub>	[m <sub>water</sub> <sup>3</sup> · m <sub>soil</sub> <sup>-3</sup> ]	0.2
Volume fraction air in soil	Fair <sub>soil</sub>	[m <sub>air</sub> <sup>3</sup> · m <sub>soil</sub> <sup>-3</sup> ]	0.2
Weight fraction organic carbon in soil solids	FOC <sub>soil</sub>	[kg <sub>oc</sub> · kg <sub>solid</sub> <sup>-1</sup> ]	0.02
Weight fraction organic matter in soil solids	FOM <sub>soil</sub>	[kg <sub>om</sub> · kg <sub>solid</sub> <sup>-1</sup> ]	0.034

Paramètres à utiliser pour l'estimation des PNEC sédiment MES ou sol par la méthode du partage équilibré (RIVM report 601 501 020 MPM Janssen 2004)

*Table 2. Key parameters to be used in the estimation of a  $PNEC_{compartment}$  through equilibrium partitioning (EU-method)*

	unit	Sediment	Susp. matter	Soil
$F_{aircomp}$	$m^3.m^{-3}$	0	0	0.2
$F_{watercomp}$	$m^3.m^{-3}$	0.8	0.9	0.2
$F_{solidcomp}$	$m^3.m^{-3}$	0.2	0.1	0.6
$F_{oc}$	$kg.kg^{-1}$	0.05	0.1	0.02
$RHO_{solid}$	$kg.m^{-3}$	2500	2500	2500
$RHO_{comp}$	$kg.m^{-3}$	1300	1150	1700

$F_{comp}$  = fraction of air/water/solid phase in the compartment

$F_{oc}$  = weight fraction of organic carbon

$RHO_{comp}$  = bulk density of the compartment



### Attribution d'un niveau trophique aux espèces

Organisms used in ecotoxicological tests can be assigned to different trophic levels, taxonomic groups, life forms (e.g. sessil, planktonic or swimming), and feeding strategies (e.g. autotrophic, carnivorous, herbivorous, detritivorous, scavengers, omnivorous, deposit or filter feeders.) These assignments are related to differences in morphology, behaviour, and physiology, including their ability to take up, metabolise and excrete chemicals. Furthermore, these assignments may also to some extent determine the likelihood, extent and way the organisms may be exposed. Taken

#### Primary producers

Primary producers photo-/chemo-autotrophically synthesise organic compounds using inorganic precursors. They include:

- chlorophyll-containing species of vascular plants
- algae, (e.g. green algae: *Selenastrum*, *Scenedesmus*, *Chlorella*; blue-green *Microcystis*)
- purple sulphur bacteria, chlorobacteria
- chemoautotrophic bacteria (nitrifying bacteria, sulphur bacteria).

#### Primary consumers

They live mainly on living or dead autotrophic organisms or on microorganisms.

Representatives of this trophic level are especially plant-eating animals (i.e. species that are not carnivorous of the following taxonomic groups):

- protozoa (e.g. *Uronema*, *Entosiphon*, *Tetrahymena*)
- annelida (e.g. *Tubifex*, *Enchytraeus*)
- crustacea (e.g. *Artemia*, *Daphnia spec.*, *Copepoda*, *Gammarus*, *Asellus*)
- molluscs (e.g. *Dreissena*, *Mytilus*, *Ostrea*; several gastropods: *Patella*, *Viviparus*)
- insects (some insect larvae that are not carnivorous)
- nematoda (those species which are living in water)

#### Secondary consumers

They live mainly on primary consumers. Among them are:

- predatory insects and larvae of insects (e.g. *Chaoborus*)
- carnivorous protozoa
- rotatoria
- coelenterata (e.g. *Hydra*)
- predatory copepods
- fish (*Teleostei*: e.g. *Cyprinus carpio*, *Brachydanio rerio*, *Poecilia reticulata*, *Oryzias latipes*, *Pimephales promelas*, *Lepomis macrochirus*, *Oncorhynchus mykiss* (previously: *Salmo gairdneri*, *Leuciscus idus melanotus*, *Cyprinodon*, *Carassius*)
- amphibians (e.g. *Rana*, *Xenopus*)

#### Decomposers

Organisms of this trophic level break down dead organic material to inorganic constituents.

*Standard organisms are underlined*

## ANNEXE IX

### FACTEURS DE BIOAMPLIFICATION EN FONCTION DU K<sub>ow</sub> ET DU NOMBRE DE NIVEAUX TROPHIQUES (US EPA) FOOD CHAIN MULTIPLIERS FCM

Le FCM de l'US EPA est le rapport entre le BAF d'un niveau trophique i (exprimé en concentration de la substance dans la fraction lipide du tissu) et le BCF de niveau 1, en général phytoplancton, également rapporté à la fraction lipide, et pour la fraction biodisponible de la substance dans l'eau. (Valable pour les substances non ou peu métabolisées)

Table 5-6. Food-Chain Multipliers for Trophic Levels (TLs) 2, 3, and 4 (Mixed Pelagic and Benthic Food Web Structure and  $\log K_{ow}/K_{ow} = 23$ )

Log K <sub>ow</sub>	TL 2	TL 3 <sup>a</sup>	TL 4	Log K <sub>ow</sub>	TL 2	TL 3 <sup>a</sup>	TL 4
4.0	1.00	1.23	1.07	6.6	1.00	12.9	23.8
4.1	1.00	1.29	1.09	6.7	1.00	13.2	24.4
4.2	1.00	1.36	1.13	6.8	1.00	13.3	24.7
4.3	1.00	1.45	1.17	6.9	1.00	13.3	24.7
4.4	1.00	1.56	1.23	7.0	1.00	13.2	24.3
4.5	1.00	1.70	1.32	7.1	1.00	13.1	23.6
4.6	1.00	1.87	1.44	7.2	1.00	12.8	22.5
4.7	1.00	2.08	1.60	7.3	1.00	12.5	21.2
4.8	1.00	2.33	1.82	7.4	1.00	12.0	19.5
4.9	1.00	2.64	2.12	7.5	1.00	11.5	17.6
5.0	1.00	3.00	2.51	7.6	1.00	10.8	15.5
5.1	1.00	3.43	3.02	7.7	1.00	10.1	13.3
5.2	1.00	3.93	3.68	7.8	1.00	9.31	11.2
5.3	1.00	4.50	4.49	7.9	1.00	8.46	9.11
5.4	1.00	5.14	5.48	8.0	1.00	7.60	7.23
5.5	1.00	5.85	6.65	8.1	1.00	6.73	5.58
5.6	1.00	6.60	8.01	8.2	1.00	5.88	4.19
5.7	1.00	7.40	9.54	8.3	1.00	5.07	3.07
5.8	1.00	8.21	11.2	8.4	1.00	4.33	2.20
5.9	1.00	9.01	13.0	8.5	1.00	3.65	1.54
6.0	1.00	9.79	14.9	8.6	1.00	3.05	1.06
6.1	1.00	10.5	16.7	8.7	1.00	2.52	0.721
6.2	1.00	11.2	18.5	8.8	1.00	2.08	0.483
6.3	1.00	11.7	20.1	8.9	1.00	1.70	0.320
6.4	1.00	12.2	21.6	9.0	1.00	1.38	0.210
6.5	1.00	12.6	22.8				

<sup>a</sup> The FCMs for trophic level 3 are the geometric mean of the FCMs for sculpin and alewife.

Le niveau trophique 1 est le phytoplancton (Taux de lipides 0,5%)

Le niveau trophique 2 est le zooplancton (Taux de lipides 5%)

Le niveau trophique 3 est le poisson (sculpin et alewife, sorte de hareng) (taux de lipides 4 et 7%)

Le niveau trophique 4 est le salmonidé, poisson carnivore (taux de lipides 11%)

Les invertébrés benthiques sont au niveau 3 (taux de lipides 3%)

Le FCM n'est pas un BMF, lequel représente le rapport entre deux BAF successifs de niveau i et i+1, (normalisés en lipides) Le BMF peut se déduire de la valeur des FCM i et i+1

Mais la bioaccumulation par la nourriture ne dépend pas seulement du caractère lipophile de la substance, représenté par le Kow, mais aussi de l'aptitude à la métabolisation des espèces. C'est pourquoi l'US EPA précise que ces valeurs ne sont applicables que pour une métabolisation nulle.

Le BMF du TGD est un facteur de correction du BCF de la même espèce, pour tenir compte de l'apport par l'alimentation, non pris en compte par le BCF. Il ne correspond donc pas à la définition des BMF. L'usage d'un BAF mesuré dans l'environnement local supprime la nécessité de cette correction puisqu'elle prend en compte l'effet de la biodisponibilité et du métabolisme jusqu'au niveau trophique de l'espèce.

On a vu au Chapitre III que le BMF peut se déduire de tests de bioaccumulation par l'alimentation, test en cours de normalisation par l'OCDE

*Source: Methodology for deriving Ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical Support Document Vol 3 Development of site specific bioaccumulation Factors EPA-822-R09-008 Sep 2009*