



Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l'évaluation des risques

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

R. BONNARD

*Unité Evaluation des Risques Sanitaires
Direction des Risques Chroniques*

9 FÉVRIER 2004

Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l'évaluation des risques

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

9 FÉVRIER 2004

Ce document comporte 43 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	R. BONNARD	A. CIOLELLA	F. MARCEL
Qualité	Ingénieur à la Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Evaluation des Risques Sanitaires	Responsable adjoint de la Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ

1. INTRODUCTION.....	4
2. DÉFINITION DES VALEURS DE PARAMÈTRES DES 17 CONGÉNÈRES POSSÉDANT UN ATOME DE CHLORE AUX POSITIONS 2,3,7,8.....	5
2.1 MASSE MOLAIRE ET TEMPÉRATURE DE FUSION.....	6
2.2 SOLUBILITÉ.....	7
2.3 PRESSION DE VAPEUR.....	8
2.4 CONSTANTE DE HENRY.....	9
2.5 COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS L' AIR ET DANS L'EAU.....	10
2.6 COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL-EAU (KOW).....	11
2.7 COEFFICIENT DE PARTAGE CARBONE ORGANIQUE-EAU (KOC).....	12
2.8 DÉGRADATION ET ATTÉNUATION DANS LES COMPARTIMENTS ENVIRONNEMENTAUX.....	15
2.9 TRANSFERT VERS LES PLANTES.....	16
2.9.1 <i>Transfert sol-plante</i>	16
2.9.2 <i>Transfert air-plante</i>	19
2.10 TRANSFERT VERS LE LAIT DE VACHE.....	21
2.11 TRANSFERT VERS LA VIANDE.....	23
2.12 TRANSFERT VERS LES ŒUFS ET LA VIANDE DE VOLAILLE.....	24
2.13 TRANSFERT VERS LE LAIT MATERNEL.....	26
2.14 ABSORPTION CUTANÉE.....	28
2.14.1 <i>Pourcentage d'absorption cutanée à partir de la matrice sol</i>	28
2.14.2 <i>Vitesse d'absorption cutanée à partir d'eau contaminée</i>	31
3. COMPARAISON DES NIVEAUX DE RISQUE CALCULÉS AVEC LE NOUVEAU JEU DE DONNÉES DE LA 2,3,7,8 TCDD ET CELUI DE LA BASE DE DONNÉES DU MODÈLE CALTOX.....	32
4. CALCUL DES NIVEAUX DE RISQUES LIÉS À UN MÉLANGE DE DIOXINES EN UTILISANT LES PARAMÈTRES PROPRES AUX 17 CONGÉNÈRES SUBSTITUÉS EN POSITION 2,3,7,8.....	35
5. CONCLUSION.....	38
6. RÉFÉRENCES.....	40

RESUME

Les modèles multimédia reposent sur l'utilisation de paramètres physico-chimiques et biologiques pour représenter le devenir des polluants dans l'environnement. D'une manière générale, ces paramètres apparaissent comme des facteurs sensibles de ces modèles. Or, les bases de données associées aux modèles multimédia d'exposition proposent généralement une valeur ponctuelle pour ces paramètres, sans que soit précisée l'origine de cette valeur.

A partir d'une revue de la littérature scientifique, l'INERIS a défini le jeu de paramètres nécessaires pour représenter le devenir dans l'environnement et les transferts dans les matrices biologiques de la 2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine (2,3,7,8 TCDD) et des autres congénères chlorés aux positions 2,3,7,8. Les raisons des choix opérés entre différentes valeurs disponibles sont présentées. Compte-tenu de données scientifiques souvent limitées, l'incertitude liée à certains paramètres reste élevée et l'acquisition de données supplémentaires apparaît souhaitable, notamment pour le transfert air-plante.

A titre illustratif, les jeux de paramètres définis sont ensuite utilisés pour remplacer les valeurs employées initialement dans des études d'évaluation de risques. Ainsi, les niveaux de risques obtenus à partir des valeurs fournies par défaut dans un logiciel de modélisation multimédia sont comparés à ceux calculés avec le nouveau jeu de données défini pour la 2,3,7,8 TCDD. De même, les niveaux de risques, liés à un mélange de dioxines, qui ont été estimés lors d'une étude à partir des propriétés de la 2,3,7,8 TCDD, sont réévalués en tenant compte de la proportion des 17 congénères dans le mélange émis et des paramètres propres à chacune des molécules. Grâce à cette démarche, l'excès de risque est divisé par un facteur 15 et l'indice de risque par un facteur 23, par rapport à l'étude initiale.

1. INTRODUCTION

Les modèles multimédia reposent sur l'utilisation de paramètres physico-chimiques et biologiques pour représenter le devenir des polluants dans l'environnement. D'une manière générale, ces paramètres apparaissent comme des facteurs sensibles de ces modèles (Bonnard, 1997).

Un certain nombre d'entre eux, en particulier les coefficients de biotransfert (permettant d'estimer les concentrations dans les matrices biologiques), nécessitent des procédures complexes de détermination (comme par exemple le coefficient reliant le niveau d'exposition de la vache au niveau de contamination du lait produit) et peuvent donc être entachés d'une incertitude élevée. Ils peuvent aussi présenter des valeurs très différentes selon les conditions (comme par exemple le coefficient de transfert d'un polluant du sol vers une plante qui peut varier en fonction de la nature du sol, de l'espèce du végétal, du niveau de concentration dans le sol,...). Aussi pour améliorer la qualité des évaluations de risques et faute de mesures directes, il faut utiliser les valeurs de paramètres qui ont été définies avec le meilleur protocole et dans les conditions les plus représentatives du cas d'étude traité.

Or, les bases de données associées aux modèles multimédia d'exposition proposent généralement une seule valeur pour ces paramètres, sans que soit précisée l'origine de cette valeur. Dans ces conditions, il n'est pas possible de savoir si elle est adaptée au cas traité, s'il s'agit d'une valeur qui se veut majorante ou non, Même lorsque l'origine de la donnée est référencée, il est fréquent de constater que des erreurs se sont glissées dans les calculs de transposition visant à convertir la donnée aux unités utilisées par le modèle.

Afin d'améliorer la qualité des évaluations des risques liés aux dioxines¹, pour lesquelles les études concluent souvent à des niveaux de risques supérieurs aux niveaux considérés comme tolérables, l'INERIS a effectué une revue bibliographique de ces paramètres. Le jeu de paramètres nécessaires pour représenter le devenir dans l'environnement et les transferts dans les matrices biologiques de la 2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine (2,3,7,8 TCDD), à l'aide de modèles multimédia classiques, a été défini. L'INERIS s'est efforcé également de fournir des valeurs de paramètres pour les autres congénères possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8 et caractérisés par des propriétés toxicologiques comparables à la 2,3,7,8 TCDD. La mobilité des congénères est en effet différente en fonction du nombre d'atomes de chlore et modéliser le devenir de ces molécules dans l'environnement à partir des paramètres de la 2,3,7,8 TCDD constitue une source supplémentaire d'incertitudes.

¹ Le terme « dioxines » est pris dans ce rapport au sens générique. Il désigne les deux familles de substances que sont les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF).

Ce rapport présente donc :

- les valeurs des paramètres sélectionnées et les raisons des choix opérés. Dans la mesure du possible, une valeur ponctuelle et un intervalle de variation sont proposés pour chaque paramètre et chacun des 17 congénères possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8 ;
- une comparaison des niveaux de risques calculés avec le modèle CALTOX, pour la 2,3,7,8 TCDD, à partir de ce nouveau jeu de données et de celui implanté par défaut dans ce modèle ;
- une comparaison des niveaux de risques obtenus en prenant en compte, d'une part la concentration globale de dioxines et en assimilant les différentes molécules à la 2,3,7,8 TCDD, et d'autre part en utilisant les paramètres propres aux 17 congénères substitués en positions 2,3,7,8.

2. DEFINITION DES VALEURS DE PARAMETRES DES 17 CONGENERES POSSEDANT UN ATOME DE CHLORE AUX POSITIONS 2,3,7,8

Les paramètres à définir sont de différentes natures. Deux types de paramètres peuvent être distingués principalement :

- les paramètres physico-chimiques (masse molaire, température de fusion, solubilité, pression de vapeur, constante de Henry, coefficient de diffusion dans l'air, coefficient de diffusion dans l'eau, ...)
- et les paramètres faisant intervenir des processus biologiques (constante de biodégradation, coefficients de transfert du sol vers les plantes, de l'air vers les plantes, coefficient de transfert reliant le niveau d'exposition à la concentration dans le lait de vache, la viande, les œufs, ...).

Les premiers sont classiquement déterminés en laboratoire et sont indépendants des conditions du cas ou du site traité. Certains documents de synthèse reportent déjà des valeurs pour un certain nombre de ces paramètres, après un travail de sélection. C'est le cas notamment des fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques rédigées par l'INERIS. Pourtant l'ensemble des 17 congénères ne sont pas nécessairement renseignés. Le présent travail a donc eu pour but de compléter ces documents en proposant pour tous ces paramètres et pour les 17 congénères substitués en position 2,3,7,8, une valeur ponctuelle, éventuellement basée sur une méthode d'estimation, afin de pouvoir mener à bien le calcul des expositions pour ces 17 molécules. La valeur ponctuelle proposée correspond à la donnée pour laquelle la confiance est la plus élevée. Lorsque différentes valeurs ont été trouvées, un intervalle de valeurs est également fourni. Cet intervalle est le reflet des différentes mesures ou estimations réalisées. Il ne correspond pas nécessairement au degré d'incertitude entourant la valeur ponctuelle retenue.

Quant à la deuxième catégorie de paramètres, en particulier les coefficients de transfert, leurs déterminations reposent sur des procédures expérimentales généralement moins bien maîtrisées, menées en laboratoire ou bien sur site. Comme indiqué précédemment ces paramètres peuvent, en outre, présenter des valeurs variables selon les conditions. Pour ces paramètres, l'INERIS a généralement procédé à une revue bibliographique à partir des articles scientifiques originaux, afin de juger et de comparer la pertinence des différentes valeurs disponibles. Lorsque les données disponibles étaient en nombre et en qualité suffisantes, une valeur ponctuelle et un intervalle de valeurs ont été définis.

2.1 MASSE MOLAIRE ET TEMPERATURE DE FUSION

Pour ces deux paramètres, les différentes sources de données disponibles rapportent des valeurs très peu différentes. Ils sont présentés ici pour répondre aux besoins des évaluateurs, mais les valeurs attribuées ne nécessitent pas de discussion.

Tableau 1 : Masse molaire et température de fusion des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)
2,3,7,8 TCDD	322,0	305,5
1,2,3,7,8 PCDD	356,4	240,5
1,2,3,4,7,8 HCDD	390,9	274,0
1,2,3,6,7,8 HCDD	390,9	285,5
1,2,3,7,8,9 HCDD	390,9	243,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	425,3	264,5
OCDD	460,8	325,5
2,3,7,8 TCDF	306,0	227,5
1,2,3,7,8 PCDF	340,4	226,0
2,3,4,7,8 PCDF	340,4	196,2
1,2,3,4,7,8 HCDF	374,9	226
1,2,3,6,7,8 HCDF	374,9	233,0
1,2,3,7,8,9 HCDF	374,9	247,5
2,3,4,6,7,8 HCDF	374,9	239,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	409,3	236,5
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	409,3	222,0
OCDF	444,8	259

2.2 SOLUBILITE

Les synthèses bibliographiques consultées sont les suivantes :

- US-EPA, 1998(a), Human Health Risk Assessment Protocol for hazardous waste combustion facilities (HHRAP), Peer review draft, Office of Solid Waste, EPA/530/0-98/001A
- US-EPA, 2000, Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, National Center for Environmental Assessment , EPA/600/P-00/001Bd, <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/part1and2.cfm?ActType=default>
- Chiao, F.F., Currie, R.C. and McKone, T.E., 1994. Intermedia transfer factors for contaminants found at hazardous waste sites: 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), The Office of Scientific affairs, Department of Toxic Substances Control (DTSC), California Environmental Protection Agency, Davis, California, USA.
- INERIS, Dioxines, Fiche de données toxicologiques et environnementales, INERIS–DRC–02–25590–ETSC–APi/OD n°02df46.doc (en préparation)
- US-EPA, 1991, Soil Transport and Fate database 2.0, ORD / Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory
- HSDB, 2002. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Hazardous Substances Data Bank. U.S. National Library of Medicine
- ATSDR, 1998, Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins (CDDs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.html>
- ATSDR, 1994, Toxicological Profile for Chlorodibenzofurans (CDFs) <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp32.html>

Chacun de ces documents fournit les références dont sont issues les valeurs qu'il reporte. En revanche, seules la première et la deuxième références citées ci-dessus proposent des valeurs de solubilité pour les 17 congénères des dioxines et recommandent une valeur basée sur une méthode de sélection. Dans la deuxième référence, une véritable méthode de notation est mise en oeuvre, qui distingue les valeurs mesurées, des valeurs déduites d'autres grandeurs et des valeurs estimées à partir d'une relation quantitative de type structure-activité. Cette notation prend également en compte le fait qu'il s'agit de données confirmées ou non par plusieurs laboratoires, par plusieurs techniques de mesures, définies ou non à l'aide de techniques d'analyses sensibles (mesures reportées au moins dix fois supérieures à la limite de détection) et par des entités suivant les procédures de bonnes pratiques de laboratoire.

L'US-EPA (2000) ayant réalisé un examen approfondi des données de solubilité, les valeurs issues de cette référence ont été privilégiées. Des mesures n'étant pas disponibles pour toutes les molécules d'intérêt, une valeur a été attribuée à certaines à partir de la moyenne des valeurs mesurées pour les congénères du même groupe (congénères possédant les mêmes cycles et le même degré de chloration). Pour ces isomères et pour ceux où une seule mesure a été reportée, un intervalle de valeurs n'a pu être défini.

Il convient de noter que les valeurs ponctuelles retenues sont identiques à celles fournies dans US-EPA (1998a), et pour les congénères en commun, très proches des valeurs fournies dans les fiches de données toxicologiques et environnementales.

Tableau 2 : Solubilité des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Valeur ponctuelle retenue (mg/l)	Température de mesure (°C)	Intervalle de valeurs retenues (mg/l)	Température de mesure (°C)
2,3,7,8 TCDD	1,93.10 ⁻⁵	25	7,9.10 ⁻⁴ - 4,8.10 ⁻⁴	17 - 25
1,2,3,7,8 PCDD	<i>1,2.10⁻⁴</i>	20		
1,2,3,4,7,8 HCDD	4,42.10 ⁻⁶	25	4,0.10 ⁻⁶ - 6,4.10 ⁻⁶	21 - 26
1,2,3,6,7,8 HCDD	<i>4,4.10⁻⁶</i>	25		
1,2,3,7,8,9 HCDD	<i>4,4.10⁻⁶</i>	25		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	2,40.10 ⁻⁶	20	2,3.10 ⁻⁶ - 2,6.10 ⁻⁶	20 - 26
OCDD	7,40.10 ⁻⁸	25	7,4.10 ⁻⁸ - 7,4.10 ⁻⁶	20 - 25
2,3,7,8 TCDF	4,19.10 ⁻⁴	22,7		
1,2,3,7,8 PCDF	<i>2,4.10⁻⁴</i>	22,7		
2,3,4,7,8 PCDF	2,36.10 ⁻⁴	22,7		
1,2,3,4,7,8 HCDF	8,25.10 ⁻⁶	22,7		
1,2,3,6,7,8 HCDF	1,77.10 ⁻⁵	22,7		
1,2,3,7,8,9 HCDF	<i>1,3.10⁻⁵</i>	22,7		
2,3,4,6,7,8 HCDF	<i>1,3.10⁻⁵</i>	22,7		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,35.10 ⁻⁶	22,7		
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	<i>1,4.10⁻⁶</i>	22,7		
OCDF	<i>1,16.10⁻⁶</i>	25		

Les valeurs en italiques sont des valeurs estimées à partir de la moyenne des valeurs mesurées pour les congénères du même groupe.

2.3 PRESSION DE VAPEUR

Pour la définition des valeurs de pression de vapeur, les revues bibliographiques consultées sont les mêmes que pour la solubilité. Les documents de l'US-EPA (1998a et 2000) proposent des valeurs pour les 17 congénères. A l'exception de quelques valeurs, il semble que les données sont toutes issues, soit des travaux de Eitzer and Hites (1988), soit des travaux de Rordorf (1987, 1989). Rordorf a mesuré la pression de vapeur de 15 molécules de polychlorodibenzodioxines (PCDD) et de 4 molécules de polychlorodibenzofuranes (PCDF), dont la 2,3,7,8 TCDD, l'OCDD et l'OCDF, et il a bâti une relation de corrélation à partir de ces valeurs permettant de déduire la pression de vapeur des autres congénères à l'aide de la température d'ébullition et de l'enthalpie. Quant à Eitzer et Hites, ils ont mesuré le temps de rétention de différents congénères dans une colonne chromatographique. Les pressions de vapeur reportées pour la phase liquide ont ensuite été converties en pression de vapeur pour la phase solide.

Eitzer et Hites n'ont pas renseigné tous les congénères. Mais lorsque des valeurs ont été reportées par Rordorf et par Eitzer et Hites, il apparaît que celles des seconds sont plus élevées. Par souci d'homogénéité entre les valeurs des différents congénères, les données de Rordorf sont retenues ici comme valeurs ponctuelles.

Tableau 3 : Pression de vapeur des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Valeur ponctuelle retenue (Pa)	Température de mesure	Intervalle de valeurs retenues (Pa)	Températures de mesure
2,3,7,8 TCDD	$2,00.10^{-7}$	25	$9,9.10^{-8}$ - $4,5.10^{-6}$	25
1,2,3,7,8 PCDD	$5,86.10^{-8}$	25	$5,9.10^{-8}$ - $1,3.10^{-7}$	25
1,2,3,4,7,8 HCDD	$5,07.10^{-9}$	25	$5,1.10^{-9}$ - $1,4.10^{-8}$	25
1,2,3,6,7,8 HCDD	$4,80.10^{-9}$	25		
1,2,3,7,8,9 HCDD	$6,53.10^{-9}$	25		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	$7,46.10^{-10}$	25	$7,5.10^{-10}$ - $3,2.10^{-8}$	25
OCDD	$1,10.10^{-10}$	25	$1,1.10^{-10}$ - $8,7.10^{-6}$	20 - 25
2,3,7,8 TCDF	$2,00.10^{-6}$	25	$1,2.10^{-6}$ - $2,0.10^{-6}$	25
1,2,3,7,8 PCDF	$2,27.10^{-7}$	25	$2,3.10^{-7}$ - $3,6.10^{-7}$	25
2,3,4,7,8 PCDF	$3,51.10^{-7}$	25	$3,5.10^{-7}$ - $4,4.10^{-7}$	25
1,2,3,4,7,8 HCDF	$3,20.10^{-8}$	25	$3,2.10^{-8}$ - $8,9.10^{-8}$	25
1,2,3,6,7,8 HCDF	$2,93.10^{-8}$	25	$2,9.10^{-8}$ - $8,9.10^{-8}$	25
1,2,3,7,8,9 HCDF	$2,40.10^{-8}$	25		
2,3,4,6,7,8 HCDF	$2,67.10^{-8}$	25		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	$4,67.10^{-9}$	25	$4,7.10^{-9}$ - $1,8.10^{-8}$	25
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	$6,26.10^{-9}$	25	$6,3.10^{-9}$ - $1,4.10^{-8}$	25
OCDF	$5,00.10^{-10}$	25		

2.4 CONSTANTE DE HENRY

En l'absence de mesure, la constante de Henry pour les 17 congénères est calculée comme le rapport entre la pression vapeur et la solubilité. Lorsque la solubilité d'un congénère a été estimée et non mesurée, la constante de Henry de ce congénère est définie comme la moyenne des constantes de Henry calculée pour les autres isomères du même groupe.

Tableau 4 : Constante de Henry des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)
2,3,7,8 TCDD	3,34
1,2,3,7,8 PCDD	<i>2,7.10⁻¹</i>
1,2,3,4,7,8 HCDD	4,48.10 ⁻¹
1,2,3,6,7,8 HCDD	<i>4,5.10⁻¹</i>
1,2,3,7,8,9 HCDD	<i>4,5.10⁻¹</i>
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	1,32.10 ⁻¹
OCDD	6,85.10 ⁻¹
2,3,7,8 TCDF	1,46
1,2,3,7,8 PCDF	<i>5,1.10⁻¹</i>
2,3,4,7,8 PCDF	5,06.10 ⁻¹
1,2,3,4,7,8 HCDF	1,45
1,2,3,6,7,8 HCDF	6,21.10 ⁻¹
1,2,3,7,8,9 HCDF	<i>1,0</i>
2,3,4,6,7,8 HCDF	<i>1,0</i>
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,41
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	<i>1,4</i>
OCDF	1,92.10 ⁻¹

Les valeurs en italique sont estimées à partir de la constante de Henry moyenne des congénères du même groupe

2.5 COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS L’AIR ET DANS L’EAU

Il existe peu de mesures publiées concernant ces deux paramètres.

Pour le coefficient de diffusion dans l’air, la relation de Thibodeaux est utilisée. Elle permet de déduire le coefficient de diffusion dans l’air d’une espèce chimique à partir des données relatives au diphényl selon la relation suivante :

$$\frac{D_{air,i}}{D_{air,diphényl}} = \sqrt{\frac{M_{diphényl}}{M_i}}$$

avec $D_{air,i}$: coefficient de diffusion dans l’air de l’espèce chimique i (cm²/s),

$D_{air,diphényl}$: coefficient de diffusion dans l’air du diphényl (0,068 cm²/s à 25°C),

$M_{diphényl}$: masse molaire du diphényl (154 g/mol),

M_i : masse molaire de l’espèce chimique i (g/mol).

Le coefficient de diffusion dans l’eau a été calculé selon la formule fournie dans le rapport de l’US-EPA (Mercury study report to congress, 1997) :

$$D_{eau} = \frac{2,2.10^{-4}}{M^{\frac{2}{3}}}$$

avec $D_{air,i}$: coefficient de diffusion dans l'eau (cm^2/s),

M : masse molaire de la molécule (g/mol).

Tableau 5 : Coefficients de diffusion dans l'air et dans l'eau des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Coefficient de diffusion dans l'air (cm^2/s)	Coefficient de diffusion dans l'eau (cm^2/s)
2,3,7,8 TCDD	$4,7.10^{-2}$	$4,7.10^{-6}$
1,2,3,7,8 PCDD	$4,5.10^{-2}$	$4,4.10^{-6}$
1,2,3,4,7,8 HCDD	$4,3.10^{-2}$	$4,1.10^{-6}$
1,2,3,6,7,8 HCDD	$4,3.10^{-2}$	$4,1.10^{-6}$
1,2,3,7,8,9 HCDD	$4,3.10^{-2}$	$4,1.10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	$4,1.10^{-2}$	$3,9.10^{-6}$
OCDD	$3,9.10^{-2}$	$3,7.10^{-6}$
2,3,7,8 TCDF	$4,8.10^{-2}$	$4,9.10^{-6}$
1,2,3,7,8 PCDF	$4,6.10^{-2}$	$4,5.10^{-6}$
2,3,4,7,8 PCDF	$4,6.10^{-2}$	$4,5.10^{-6}$
1,2,3,4,7,8 HCDF	$4,4.10^{-2}$	$4,2.10^{-6}$
1,2,3,6,7,8 HCDF	$4,4.10^{-2}$	$4,2.10^{-6}$
1,2,3,7,8,9 HCDF	$4,4.10^{-2}$	$4,2.10^{-6}$
2,3,4,6,7,8 HCDF	$4,4.10^{-2}$	$4,2.10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	$4,2.10^{-2}$	$4,0.10^{-6}$
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	$4,2.10^{-2}$	$4,0.10^{-6}$
OCDF	$4,0.10^{-2}$	$3,8.10^{-6}$

2.6 COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL-EAU (KOW)

Les synthèses bibliographiques consultées sont les suivantes :

- US-EPA, 1998(a), Human Health Risk Assessment Protocol for hazardous waste combustion facilities, (HHRAP), Peer review draft, Office of Solid Waste, EPA/530/0-98/001A.
- US-EPA, 2000, Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, National center for environmental assessment, EPA/600/P-00/001Bd, <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/part1and2.cfm?ActType=default>.
- INERIS, Dioxines, Fiche de données toxicologiques et environnementales, INERIS–DRC–02–25590–ETSC–APi/OD n°02df46.doc (en préparation).
- US-EPA, 1991, Soil Transport and Fate database 2.0, ORD / Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
- ATSDR, 1998, Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins (CDDs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.html>.

- ATSDR, 1994, Toxicological Profile for Chlorodibenzofurans (CDFs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp32.html>.

Compte-tenu de la qualité de la procédure de sélection utilisée, les valeurs ponctuelles retenues pour ce coefficient sont issues de la référence de l'US-EPA datée de 2000, sauf pour les deux congénères du type heptachlorodibenzofurane, pour lesquels il semble y avoir une erreur de report. Pour ces deux isomères, la valeur retenue provient donc du document de l'US-EPA datant de 1994 (US-EPA, ORD, Estimating exposure to dioxin like compounds, Volume II, Review draft, EPA/600/6-88/005Cb).

Il convient de noter que les valeurs ponctuelles ainsi sélectionnées correspondent à peu près aux valeurs citées dans les autres références.

Tableau 6 : Log Kow des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8.

	Valeur ponctuelle retenue	Intervalle de valeurs retenues
2,3,7,8 TCDD	6,80	5,38 – 8,93
1,2,3,7,8 PCDD	6,64	
1,2,3,4,7,8 HCDD	7,80	7,79 – 10,4
1,2,3,6,7,8 HCDD	7,3	
1,2,3,7,8,9 HCDD	7,3	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	8,00	7,92 – 11,98
OCDD	8,20	7,5 - 13
2,3,7,8 TCDF	6,1	5,82 - 6,53
1,2,3,7,8 PCDF	6,79	
2,3,4,7,8 PCDF	6,50	6,92 – 7,82
1,2,3,4,7,8 HCDF	7,0	
1,2,3,6,7,8 HCDF	7,0	
1,2,3,7,8,9 HCDF	7,0	
2,3,4,6,7,8 HCDF	7,0	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	7,92	7,92 – 9,25
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	7,9	
OCDF	8,0	7,0 - 13

Les valeurs sont présentées avec le même degré de précision que dans les documents de l'US-EPA de 2000 et de 1994 cités ci-dessus.

Les valeurs en italique sont estimées à partir de la moyenne du log Kow des congénères du même groupe.

2.7 COEFFICIENT DE PARTAGE CARBONE ORGANIQUE-EAU (KOC)

Les synthèses bibliographiques consultées pour la définition du coefficient de partage carbone organique-eau de la 2,3,7,8 TCDD sont les suivantes :

- US-EPA, 1998(a), Human Health Risk Assessment Protocol for hazardous waste combustion facilities (HHRAP), Peer review draft, Office of Solid Waste, EPA/530/0-98/001A.

- US-EPA, 2000, Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, National Center for Environmental Assessment, EPA/600/P-00/001Bd, <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/part1and2.cfm?ActType=default>
- Chiao, F.F., Currie, R.C. and McKone, T.E., 1994. Intermedia transfer factors for contaminants found at hazardous waste sites: 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), The Office of Scientific affairs, Department of Toxic Substances Control (DTSC), California Environmental Protection Agency, Davis, California, USA.
- INERIS, Dioxines, Fiche de données toxicologiques et environnementales, INERIS–DRC–02–25590–ETSC–APi/OD n°02df46.doc (en préparation).
- US-EPA, 1991, Soil Transport and Fate database 2.0, ORD / Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.

Par ailleurs, les articles originaux de Marple et al. (1987), Walters et al. (1988 et 1989), Jackson (1985 et 1987) et de Govers et al. (1998) ont été revus.

Pour les autres congénères des dioxines, peu de données expérimentales de Koc ont été reportées et lorsque des données existent, elles sont très divergentes les unes des autres pour un même congénère. Par conséquent, il n'est pas possible de retenir une valeur expérimentale particulière pour chaque congénère.

L'ensemble des modèles multimédia d'exposition s'appuyant néanmoins sur ce paramètre afin d'estimer le coefficient de partage particules-eau du sol (K_d)² pour les polluants organiques, il est nécessaire d'estimer le Koc de chaque congénère. Pour cela, il est proposé d'utiliser une relation de corrélation. Parmi une série de relations de corrélation établies pour estimer le coefficient de partage carbone organique-eau à partir d'autres paramètres physico-chimiques³, la plus adaptée semble être celle de Karickhoff et al. (présentée dans Lyman et al. et Devillers et al.), d'après :

- le type de substances ayant servi à établir cette relation (10 substances principalement des substances aromatiques et polyaromatiques, dont deux substances chlorées),
- les coefficients de partage carbone organique-eau des substances ayant servi à établir cette relation (log Koc allant de 2 à 6,6), même si, par rapport aux valeurs de Kow des congénères étudiés dans ce rapport, cette plage apparaît limitée,
- la concordance observée entre la valeur estimée par cette relation et la valeur expérimentale retenue pour la 2,3,7,8 TCDD.

Relation de Karickhoff :

$$\text{Log Koc} = \text{Log Kow} + 0,21$$

Avec Koc : coefficient de partage carbone organique-eau,

Kow : coefficient de partage octanol-eau.

$$\text{Coefficient de corrélation : } r^2 = 1,00$$

² Selon la relation suivante : $K_d = Koc \times f_{oc}$ avec f_{oc} : teneur en carbone organique dans le sol.

³ Lyman et al. (1990) présentent 12 relations de ce type et Devillers et al. (1996) recensent 4 équations applicables au cas des polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes.

Tableau 7 : Log Koc des 17 congénères de dioxines possédant un atome de chlore aux positions 2,3,7,8

	Valeur ponctuelle retenue	Intervalle de valeurs retenues
2,3,7,8 TCDD	6,6	5,96 – 7,39
1,2,3,7,8 PCDD	6,4	
1,2,3,4,7,8 HCDD	7,6	5,02 - 7,6
1,2,3,6,7,8 HCDD	7,1	
1,2,3,7,8,9 HCDD	7,1	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	7,8	5,47 – 7,8
OCDD	8,0	5,92 – 8,0
2,3,7,8 TCDF	5,9	5,2 – 7,5
1,2,3,7,8 PCDF	6,6	
2,3,4,7,8 PCDF	6,3	5,59 – 7,4
1,2,3,4,7,8 HCDF	6,8	
1,2,3,6,7,8 HCDF	6,8	
1,2,3,7,8,9 HCDF	6,8	
2,3,4,6,7,8 HCDF	6,8	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	7,7	6,00 – 7,90
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	7,7	5,00 – 7,2
OCDF	7,8	6,00 – 7,8

Les valeurs en italique sont des valeurs estimées.

Les valeurs de ce paramètre sont entachées d'une forte incertitude, y compris pour la 2,3,7,8 TCDD. En effet, les valeurs expérimentales sont obtenues dans des conditions qui peuvent être éloignées de la réalité d'un sol contaminé. Elles sont souvent obtenues après contact pendant quelques heures d'un polluant unique ajouté à un sol initialement propre. Or, il semble que les interactions entre le sol et le polluant soient plus fortes dans le cas d'une pollution ancienne, d'où un Kd et un Koc plus élevés que les valeurs qui peuvent être mesurées dans ces conditions expérimentales. Par ailleurs, d'après les mesures faites par Jackson sur 10 types de sols différents, le coefficient d'absorption apparaît corrélé positivement à la concentration des autres polluants organiques volatils présents dans les échantillons de sols, alors qu'aucune relation significative ne semble exister entre le Kd et la teneur en carbone organique des sols. Dans ces conditions, si le coefficient de partage carbone organique-eau est un paramètre sensible du modèle utilisé, il semble opportun, dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires, de procéder à des mesures spécifiques du coefficient de partage particules du sol – eau, plutôt que de le calculer à partir du Koc.

2.8 DEGRADATION ET ATTENUATION DANS LES COMPARTIMENTS ENVIRONNEMENTAUX

Les phénomènes de dégradation ne sont pas pris en compte par tous les modèles multimédia d'exposition, certains faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de dégradation des substances. En fait ces phénomènes ne sont pas importants à prendre en compte, si le temps de séjour (déterminé par l'ensemble des phénomènes de transfert de cette substance à partir de ce compartiment et des phénomènes de dégradation dans ce compartiment) de la substance dans un compartiment environnemental est très inférieur à la demi-vie de cette substance dans ce compartiment. Pour les sols, cela peut ne pas être le cas, du fait des faibles transferts ayant lieu à partir de ce compartiment.

L'intensité des phénomènes de dégradation ou d'atténuation des polluants est très variable en fonction des conditions considérées.

D'une manière générale, il apparaît que les polychlorodibenzodioxines et les polychlorodibenzofuranes sont des molécules très persistantes dans les sols. Concernant les principes et les conditions de dégradation, le lecteur se reportera aux différents articles scientifiques traitant de ce thème et aux revues bibliographiques précédemment citées. Sur le plan de l'évaluation des risques, il convient de rappeler que la dégradation des dioxines, concerne principalement les atomes de chlore situés en position péri (1,4,6 et 9), ce qui peut favoriser la production de congénères tels que la 2,3,7,8 TCDD, et ainsi augmenter la toxicité du milieu.

D'après la littérature, il semble exister une certaine atténuation des dioxines en surface d'un sol. Cette atténuation peut être liée aux phénomènes de volatilisation et/ou de photodégradation (Gough, 1991). Pour Young et al., cités dans McLachlan et al. (1996), l'évolution ne concerne que la frange superficielle du sol et elle est attribuable à la diffusion gazeuse. A partir de ces données, une demi-vie de 10 à 12 ans a été proposée pour la 2,3,7,8 TCDD dans les sols superficiels. Quant à Cerlesi et al. (1989), ils déterminent une demi-vie de 9,1 ans dans les 7 premiers centimètres de sols à Seveso.

McLachlan et al. (1996) ont observé les pertes en dioxines sur plusieurs années dans un sol amendé avec des boues. Ce suivi a été réalisé sur une période de 18 ans, à l'aide de prélèvements de sols sur 15 cm de profondeur, dans les zones amendées et dans des zones de contrôle. Les 17 congénères substitués en positions 2,3,7 et 8 ont été analysés. McLachlan et al. en ont conclu que la demi-vie de ces molécules dans les sols était de l'ordre de 20 ans, quels que soient les congénères considérés et que cette atténuation était principalement liée à des phénomènes physiques (comme le ruissellement ou l'érosion). En conséquence, cette vitesse de disparition est variable et dépend en fait des conditions physiques du site.

Compte-tenu de ces quelques données, il est proposé de retenir **pour les sols en surface** (couche de 1 à 2 cm d'épaisseur maximum), **une demi-vie de l'ordre de 10 ans et pour la couche de sol végétale une demi-vie de 100 ans par défaut, quel que soit le congénère considéré.** Ces propositions sont en accord avec la pratique de Paustenbach, telle que rapportée dans les documents Gough (1991) et Paustenbach et al. (1992).

2.9 TRANSFERT VERS LES PLANTES

La contamination des végétaux par les dioxines peut avoir lieu par différents phénomènes de transfert :

- Adsorption de polluant sur les racines à partir du sol,
- Pénétration dans la racine et translocation vers la partie supérieure,
- Adsorption de polluant gazeux sur les feuilles et les fruits,
- Contact des feuilles et des fruits avec le sol,
- Dépôt de particules sur les feuilles et les fruits.

2.9.1 Transfert sol-plante

2.9.1.1 Contamination des légumes-racines

Peu de données sont disponibles concernant ce mode de transfert.

En utilisant les résultats des mesures faites par Hülster et al. (1993) et exprimés en I-TEQ, un coefficient de transfert dans les pommes de terre de 10^{-4} kg sec/kg frais peut être calculé. Ce coefficient est estimé pour des concentrations de dioxines dans les sols élevées, comprises entre 2000 et 14000 ng I-TEQ/kg et une teneur en carbone organique des sols de 4,7 %. Les mesures faites parallèlement sur le tubercule pelé montrent qu'il n'y a quasiment pas de migration de la contamination vers l'intérieur du tubercule.

Müller et al. (1994) ont réalisé des mesures sur différentes parties de racines de carottes, cultivées dans un sol contaminé (56 ng I-TEQ/kg) et sur une parcelle témoin (5 ng I-TEQ/kg). La concentration mesurée dans les pelures des carottes cultivées sur sols contaminés est multipliée par un facteur de 5 à 6 par rapport à celles cultivées sur la zone témoin. En revanche, pour la partie interne des carottes, il n'y pas de différence sensible entre le sol témoin et le sol contaminé. La partie interne des carottes présente la même teneur que les pelures de carottes cultivées sur la parcelle témoin, à savoir une concentration de l'ordre de 30 pg I-TEQ/kg frais.

A partir de la publication de Müller et al., il est possible de définir des facteurs de bioconcentration spécifiques aux différents groupes de congénères. Toutefois, ce calcul ne sera réalisé que pour les pelures, car effectué à l'aide des graphes fournis dans la publication, il se révélerait trop imprécis pour les autres parties de la racine.

Tableau 8 : Facteur de bioconcentration Kps_root ⁴ pour les différents groupes de congénères des dioxines.

	Valeur ponctuelle retenue (mg/kg de végétaux frais) / (mg/kg de sol sec)
TCDD	2.10 ⁻²
PCDD	10 ⁻²
HCDD	6.10 ⁻³
HpCDD	3.10 ⁻³
OCDD	3.10 ⁻³ *
TCDF	2.10 ⁻²
PCDF	9.10 ⁻³
HCDF	7.10 ⁻³
HpCDF	2.10 ⁻³
OCDF	9.10 ⁻⁴

* : La publication ne permet pas de définir une valeur précise pour l'OCDD. Il apparaît seulement que ce congénère a un facteur de bioconcentration inférieur à 4.10⁻³ kg sec/kg frais. Par défaut, il est proposé d'utiliser la même valeur que pour les HpCDD.

Pour estimer la concentration dans l'ensemble de la racine, les facteurs de bioconcentration définis dans le tableau ci-dessus doivent être multipliés par un coefficient de dilution. Si aucun phénomène de translocation n'existait entre la partie externe et la partie interne du légume-racine, ce coefficient de dilution pourrait s'exprimer comme le rapport entre la masse de la partie externe et la masse totale du légume-racine. Pour les carottes, ce rapport est égal à 0,09 et pour les pommes de terre, il est de l'ordre de 0,03.

En fait, l'US-EPA (2000) a calculé, à partir des données de Müller et al., que le ratio de concentrations entre la carotte entière et la pelure allait de 0,38 à 1 pour la parcelle témoin et de 0,14 à 0,39 pour la parcelle contaminée. De la même manière, il a été estimé que ce rapport variait de 0,03 à 0,05 pour la pomme de terre.

La contamination de la partie interne des légumes-racines peut s'expliquer par un phénomène de translocation des polluants de l'extérieur vers l'intérieur, phénomène variable dans son ampleur en fonction des végétaux, de la concentration dans le sol et d'autant plus important en proportion que le niveau de contamination du légume est faible.

Compte-tenu de la variabilité du ratio de concentrations entre le légume-racine entier et la partie externe, il est proposé en première approche, à l'instar de l'US-EPA, de retenir un facteur de dilution égal à 0,25 pour la catégorie des légumes-racines prise dans son ensemble.

⁴ Le facteur de bioconcentration Kps_root correspond au rapport de concentration dans le légume ou dans la partie du légume considéré par la concentration dans le sol (ici concentration dans la partie externe de la racine / concentration dans le sol).

Remarque : Cocucci et al. (1979) ont mesuré la concentration de TCDD dans des légumes cultivés sur des sols pollués par l'accident de Seveso. Ces résultats montrent des concentrations élevées dans les légumes-racines, y compris dans la partie interne, contrairement aux autres publications. En fait, les organes souterrains de ces végétaux ont été formés par des plantes qui ont reçu les dépôts de l'accident. D'après les auteurs, une contamination de ces organes souterrains par translocation à partir des feuilles exposées au moment de l'accident n'est pas exclue. Cocucci et al. reportant, par ailleurs, des concentrations importantes de dioxines dans les parties aériennes des végétaux cultivés l'année suivant l'accident, alors que différents essais ont démontré l'absence de translocation des dioxines à partir des racines (cf. paragraphe suivant), les données issues de cet article n'ont pas été retenues pour estimer les transferts du sol vers les végétaux.

Concernant ce transfert, de nombreux modèles multimédia font appel à la relation de Briggs (1982). Elle met en relation le coefficient de transfert racinaire avec le coefficient de partage octanol-eau de la substance prélevée de la manière suivante :

$$\log(\text{RCF} - 0,82) = 0,77 \log \text{Kow} - 1,52 \quad (\text{coefficient de corrélation : } r = 0,971)$$

avec RCF : facteur de bioconcentration du polluant entre la racine et l'eau du sol

Kow : coefficient de partage octanol-eau

A partir de cette relation, le facteur de bioconcentration Kps_root peut être calculé :

$$\text{Kps_root} = \text{RCF} / (\text{Koc} * \text{foc})$$

avec Koc : coefficient de partage carbone organique-eau

foc : teneur en carbone organique du sol étudié

Cette relation a été établie dans des conditions très éloignées de celles qui nous intéressent en évaluation des risques (prélèvement de composés par des racines d'orge en solution nourricière pendant quelques jours). De plus, elle a été établie à partir de 7 substances possédant un log Kow allant de 2 à 4,6 alors que les congénères qui nous intéressent ici ont des log Kow allant de 6,1 à 8.

Pour une teneur en carbone organique de 4,7 % (comme dans la publication ayant permis de définir les facteurs de bioconcentration ci-dessus), les valeurs de Kps_root obtenues avec cette relation vont de 0,014 à 0,031. Ces valeurs sont plus resserrées, mais restent cohérentes avec celles du tableau 8.

2.9.1.2 Contamination des légumes-feuilles et des légumes-fruits.

Malgré l'existence de publications anciennes (Sacchi et al., Cocucci et al.), concluant au transfert des dioxines vers les parties aériennes des végétaux, des travaux menés dans les années 90 (Hülster et al., 1993, Müller et al., 1994, McCrady et al, 1990) ont permis de démontrer qu'il n'y avait pas contamination des feuilles et des fruits des végétaux par translocation à partir des racines.

Certains légumes de la famille des cucurbitacées sembleraient toutefois faire exception. La publication de Hülster et al. (1994), fournit d'ailleurs des facteurs de bioconcentration pour les courgettes, pour deux types de sols. Toutefois, la nature du mécanisme responsable de ce transfert n'est pas connue et l'observation faite par Hülster pour les potirons et les courgettes n'a pas été confirmée par les travaux de Engwall et al. (2000).

Le contact direct avec le sol n'a que peu d'influence sur le niveau de contamination des fruits, des légumes-fruits et des légumes-feuilles (Hülster et al., 1993, 1994, Engwall et al. 2000).

A partir d'une source de pollution atmosphérique, il apparaît que la contamination des végétaux aériens est liée principalement au transfert des polluants à partir de l'air. Il ne sera donc pas défini ici de facteurs de transfert sol-végétaux aériens.

Remarque : Dans le cas d'une contamination de sol, la contamination des parties aériennes des végétaux peut néanmoins avoir lieu après volatilisation des polluants à partir du sol puis adsorption par les parties foliaires. Par conséquent, des coefficients de bioconcentration sol-parties aériennes des plantes peuvent être définis pour représenter, de manière intégrative, les transferts sol-air-plante.

2.9.2 Transfert air-plante

D'après Welsch-Pausch et al. (1995) et US-EPA (2000), la contamination des plantes par les dioxines est liée principalement au transfert sous forme gazeuse, en particulier pour les congénères les moins chlorés.

McCrary et al. (1993) ont déterminé expérimentalement le facteur de bioconcentration K_{pa}^5 de la 2,3,7,8 TCDD pour l'herbe. Ils ont mesuré la vitesse d'adsorption et la vitesse de volatilisation et de photodégradation, et ils ont obtenu une valeur de K_{pa} égale à $10316 \text{ m}^3/\text{kg}$ frais. Cette valeur, issue de la mesure, sera retenue.

D'après une autre publication (McCrary, 1994), il apparaît que la vitesse d'adsorption est corrélée à la surface spécifique des plantes. En rapportant cette vitesse à la surface spécifique de la plante, des vitesses d'absorption allant de 0,5 à 2,2 g d'air/cm²/h ont été calculées pour l'herbe, les pommes, les tomates, les feuilles d'azalée, de choux et de poivre. Toutefois, la variabilité de la vitesse de photodégradation entre les différentes espèces végétales, et donc la variabilité du facteur de bioconcentration qui en découle, ne sont pas connues.

A partir des concentrations de dioxines mesurées dans l'air de la banlieue de Bayreuth pendant 15 jours et dans du Ray Grass cultivé en pots (mesures issues de McLachlan et al. 1995), Lorber et al. (1995) ont calculé des facteurs de bioconcentration. L'herbe est supposée contaminée par dépôt de particules et par adsorption de polluant sous forme gazeuse. Le facteur de bioconcentration K_{pa} est donc calculé en retranchant de la concentration mesurée dans l'herbe, la concentration imputable aux dépôts de polluants sous forme de particules. Pour ce faire, Lorber et al. calculent pour chaque congénère la fraction sous forme particulaire dans l'atmosphère à partir de la relation proposée par Junge, puis calculent le dépôt sec et humide à la surface des plantes.

Dans une publication plus récente, Lorber et al. (2000) utilisent les données de Jones et al. (1997) pour comparer les performances de 3 modèles de transfert air-plantes. Jones et al. ont mesuré sur une période de 45 jours, dans une zone rurale et dans une zone industrielle, les concentrations de dioxines dans l'air et dans l'herbe. Lorber et al. montrent que le modèle qui s'appuie sur les facteurs de bioconcentration qu'ils ont définis en 1995 est le meilleur des 3 modèles testés. Il sous-estime globalement les concentrations mesurées dans l'herbe d'un facteur 2 pour la zone rurale et d'un facteur 3 pour la zone industrielle.

⁵ Le facteur de bioconcentration K_{pa} représente le rapport de la concentration dans le légume ou dans la partie de légume considéré par la concentration dans l'air

Dans le tableau suivant, les valeurs ponctuelles proposées pour le facteur de bioconcentration Kpa (à l'exception de la 2,3,7,8 TCDD) sont issues de la publication de 1995, qui offre les conditions les mieux contrôlées. Les intervalles présentés dans le même tableau correspondent aux valeurs de coefficient calculées à partir des publications de 1995 et 2000. Ils se rapportent à trois jeux de données, sauf pour la 2,3,7,8 TCDD et la 1,2,3,6,7,8 HCDD, pour lesquelles des concentrations élevées dans les sols de la zone industrielle ont visiblement biaisé les concentrations mesurées dans l'herbe.

Tableau 9 : Facteur de bioconcentration Kpa pour les différents congénères et groupes de congénères des dioxines.

	Valeur ponctuelle retenue (mg/kg frais) / (mg/m ³)	Intervalle de valeurs (mg/kg frais) / (mg/m ³)
2,3,7,8 TCDD		8,3.10 ³ - 2,4.10 ⁴
TCDD	1,03.10 ⁴	
1,2,3,7,8 PCDD		3,0.10 ⁴ - 5,9.10 ⁴
PCDD	3,0.10 ⁴	
1,2,3,4,7,8 HCDD		6,6.10 ⁴ - 4,6.10 ⁵
1,2,3,6,7,8 HCDD		6,6.10 ⁴ - 1,5.10 ⁵
1,2,3,7,8,9 HCDD		6,6.10 ⁴ - 1,2.10 ⁶
HCDD	6,6.10 ⁴	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD		1,2.10 ⁵ - 9,5.10 ⁵
HpCDD	1,2.10 ⁵	
OCDD	3,0.10 ⁵	3,0.10 ⁵ - 4,3.10 ⁶
2,3,7,8 TCDF		5,8.10 ³ - 3,0.10 ⁴
TCDF	5,8.10 ³	
1,2,3,7,8 PCDF		1,2.10 ⁴ - 3,0.10 ⁴
2,3,4,7,8 PCDF		1,2.10 ⁴
PCDF	1,2.10 ⁴	
1,2,3,4,7,8 HCDF		1,8.10 ⁴ - 3,8.10 ⁴
1,2,3,6,7,8 HCDF		2,0.10 ⁴ - 1,1.10 ⁵
1,2,3,7,8,9 HCDF		2,0.10 ⁴ - 1,6.10 ⁵
2,3,4,6,7,8 HCDF		2,0.10 ⁴ - 7,3.10 ⁴
HCDF	2,0.10 ⁴	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF		1,0.10 ⁵ - 9,5.10 ⁵
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF		1,6.10 ⁴ - 1,0.10 ⁵
HpCDF	1,1.10 ⁵	
OCDF	2,9.10 ⁵	2,9.10 ⁵ - 3,3.10 ⁶

La validité de ces valeurs de Kpa est liée à celle du modèle utilisé pour les générer. Les paramètres du modèle ont été définis à partir de valeurs par défaut. Or, certains de ces paramètres peuvent présenter une plage de variation importante et avoir un impact sensible sur le résultat. Les intervalles de variation des coefficients Kpa peuvent donc être plus larges que ceux présentés dans le Tableau 9.

D'après les travaux de McLachlan et al. (1995), le Ray-Grass, dont Lorber et al. ont utilisé les concentrations dans la publication de 1995, n'était pas à l'équilibre avec les dioxines présentes dans l'atmosphère. Dans ces conditions, et en faisant abstraction des différences physiologiques existant entre les espèces végétales, les coefficients K_{pa} définis par Lorber et al. pourraient s'avérer minorants pour des végétaux exposés pendant des durées plus longues.

Bacci (1990, 1992) a défini une relation empirique pour définir le facteur de bioconcentration K_{pa} à partir du coefficient de partage octanol-eau et de la constante de Henry. Cette relation a été établie à partir de 14 molécules possédant un log K_{ow} compris entre 1,2 et 6,9, dont le 1,2,3,4 TCDD. A titre indicatif, les coefficients de transfert ainsi calculés sont beaucoup plus élevés que ceux présentés ci-dessus.

2.10 TRANSFERT VERS LE LAIT DE VACHE

A partir de conditions d'exposition différentes, plusieurs publications rapportent des taux de transfert⁶ dans le lait pour les congénères des dioxines.

Firestone et al. (1979) rapportent que trois vaches ont reçu, 20 mg/kg/j de PCP pendant 10 jours, et 10 mg/kg/j de PCP pendant les 60 jours suivants. Seuls le 1,2,3,6,7,8 HCDD, le 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, l'OCDD et l'OCDF, administrés à des doses de l'ordre du µg/kg/j, ont été retrouvés dans le lait. Après calcul à partir des données de la publication, les coefficients de transfert pour ces quatre congénères sont respectivement de 18 %, 1,8 %, 0,3 % et 0,1 %.

McLachlan et al. (1990) ont réalisé un bilan massique des flux de dioxines ingérés et excrétés par une vache exposée au niveau de bruit de fond dans l'environnement, soit une exposition moyenne de 11 pg I-TEQ/kg/j. Le taux de transfert global des dioxines exprimées en I-TEQ s'est avéré égal à 20 %.

Olling et al. (1991) ont administré, à quatre vaches par voie orale, une dose d'exposition 1000 fois supérieure à celle mesurée par McLachlan et al. Dans leurs travaux, Olling et al. ont mesuré les dioxines excrétées dans le lait et celles présentes dans les tissus. Ils intègrent la quantité totale de dioxines excrétés dans le lait et font l'hypothèse que les dioxines présentes dans les tissus au moment de l'abattage (93 jours après l'administration de la dose d'exposition) seront *in fine* éliminées par le lait. Les taux de transfert dans le lait sont compris entre 2 et 36 % selon les congénères.

Slob et al. (1995) estiment les taux de transfert à partir du lait récolté dans deux fermes situées sous le vent d'un incinérateur et de la concentration de dioxines mesurées dans l'herbe de pâturage consommé par les deux troupeaux. Pendant deux mois, quotidiennement, des échantillons de lait sont prélevés dans les deux fermes, et des prélèvements d'herbe sont réalisés en 10 points de la zone de pâturage. La contamination de l'herbe pâturée est comprise entre 7 et 10 ng I-TEQ/kg sec. Pour les deux fermes, le taux de transfert global des dioxines exprimées en I-TEQ est de l'ordre de 7 %.

⁶ Le taux de transfert correspond à la quantité de dioxines excrétée dans le lait par rapport à la quantité ingérée par la vache.

Fries et al. (1999) administrent, à 4 vaches, 3 g/jour de bois traité par du PCP pendant 58 jours. Ils calculent les taux de transfert vers le lait pour les différents congénères en prenant en compte l'exposition liée à l'alimentation d'une part, et l'exposition liée à l'alimentation et à l'apport de bois traité d'autre part. Pour de nombreux congénères, les taux de transfert obtenus dans les deux cas sont relativement proches, sauf pour le 1,2,3,4,7,8 HCDF, le 1,2,3,6,7,8 HCDF et le 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, plus faibles dans le cas d'une exposition liée uniquement à l'alimentation. Le taux de transfert défini pour la 2,3,7,8 TCDD ne sera pas repris dans ce rapport car il est entaché d'une trop forte incertitude (forte incertitude sur l'apport). Selon les congénères, ces taux sont compris entre 0 et 24 %.

Malgré des conditions d'exposition différentes, les taux de transfert définis pour chaque congénère dans ces cinq publications sont cohérents les uns avec les autres.

Jensen et al. (1982) ont également mené des essais pour définir le taux de transfert de la 2,3,7,8 TCDD dans le lait de vache. Mais, leurs résultats ne sont pas repris ici, car les périodes d'exposition des animaux étaient trop courtes pour que la concentration dans le lait ait atteint un état stationnaire. De plus, le calcul des concentrations dans le lait, par résolution d'une équation différentielle de 1^{er} degré, tenant compte de la demi-vie de la 2,3,7,8 TCDD, ne permet pas d'obtenir des concentrations comparables aux valeurs mesurées dans le lait.

Le tableau suivant donne les taux de transfert des dioxines dans le lait issus des cinq publications retenues. Les valeurs ponctuelles sont définies comme la moyenne géométrique des valeurs obtenues grâce à ces cinq publications et l'intervalle correspond à l'étendue de ces valeurs.

Tableau 10 : Taux de transfert des dioxines dans le lait de vache après ingestion.

	Valeur ponctuelle retenue (-)	Intervalle de valeurs retenues (-)
2,3,7,8 TCDD	0,24	0,15 – 0,35
1,2,3,7,8 PCDD	0,21	0,10 – 0,33
1,2,3,4,7,8 HCDD	0,11	$5,2 \cdot 10^{-2}$ – 0,18
1,2,3,6,7,8 HCDD	0,16	$6,2 \cdot 10^{-2}$ – 0,31
1,2,3,7,8,9 HCDD	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$ – 0,18
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$ – $3,3 \cdot 10^{-2}$
OCDD	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$ – $4,0 \cdot 10^{-2}$
2,3,7,8 TCDF	$1,0 \cdot 10^{-2}$	10^{-3} – $7,0 \cdot 10^{-2}$
1,2,3,7,8 PCDF	$6,0 \cdot 10^{-3}$	10^{-3} – $6,0 \cdot 10^{-2}$
2,3,4,7,8 PCDF	0,22	0,12 – 0,47
1,2,3,4,7,8 HCDF	0,10	$4,3 \cdot 10^{-2}$ – 0,24
1,2,3,6,7,8 HCDF	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$ – 0,16
1,2,3,7,8,9 HCDF	10^{-3}	0 – 10^{-3}
2,3,4,6,7,8 HCDF	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$ – 0,14
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-2}$
OCDF	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0 – 10^{-2}

Toutefois, dans le cadre d'une étude d'évaluation des risques, il peut être préférable de disposer de coefficients de transfert vers la matière grasse du lait⁷ plutôt que de taux de transfert, pour estimer la concentration de dioxines dans le lait de vache. En effet, la quantité de lait produite par jour pouvant être relativement variable d'un animal à l'autre, l'utilisation du taux de transfert peut être source d'une incertitude supplémentaire sur le résultat. Les taux de transfert relevés dans chacune des publications décrites ci-dessus seront donc convertis en coefficients de transfert vers la matière grasse du lait, à partir des données propres à chacune des publications. Les taux de transfert issus de la publication de Olling et al. ne seront pas exploités, car l'administration d'une dose unique d'exposition et l'observation de l'excrétion de cette dose en fonction du temps ne se prêtent pas à la définition d'un coefficient de transfert, qui suppose l'obtention d'un état stationnaire entre l'apport et la quantité excrétée.

Tableau 11 : Coefficients de transfert des dioxines dans le lait de vache après ingestion.

	Valeur ponctuelle retenue (mg/kg de matière grasse) / (mg/j)	Intervalle de valeurs retenues (mg/kg de matière grasse) / (mg/j)
2,3,7,8 TCDD	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1} - 2,7 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,7,8 PCDD	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2,6 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,4,7,8 HCDD	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,6,7,8 HCDD	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,7,8,9 HCDD	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-2}$
OCDD	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4} - 3,3 \cdot 10^{-2}$
2,3,7,8 TCDF	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3} - 6,0 \cdot 10^{-2}$
1,2,3,7,8 PCDF	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3} - 4,6 \cdot 10^{-2}$
2,3,4,7,8 PCDF	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1} - 2,0 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,4,7,8 HCDF	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,6,7,8 HCDF	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,7,8,9 HCDF	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$0 - 2,5 \cdot 10^{-3}$
2,3,4,6,7,8 HCDF	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-2}$
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-2}$
OCDF	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$0 - 1,3 \cdot 10^{-2}$

2.11 TRANSFERT VERS LA VIANDE

Jensen et al. (1981) ont fourni à sept veaux une alimentation contaminée par de la 2,3,7,8 à hauteur de 24 ppt pendant 28 jours. Ils ont calculé une demi-vie de la 2,3,7,8 TCDD de 16,5 semaines dans la graisse animale, et ils en ont déduit que, pour la dose d'exposition administrée, la concentration dans la graisse animale devrait se stabiliser à 594 ng/kg de graisse, au bout de 500 jours d'exposition. Cette valeur n'a pu être retrouvée par le calcul.

⁷ Le coefficient de transfert vers la matière grasse du lait s'exprime comme le rapport de la concentration de dioxines dans les lipides divisée par la quantité de dioxines ingérée par jour par l'animal.

Selon McLachlan (rapporté dans US-EPA, 2000), le temps nécessaire pour que la concentration en dioxines atteigne un niveau stationnaire chez les bovins ne produisant pas de lait est beaucoup plus long que chez les vaches laitières, car l'excrétion des dioxines n'a lieu que par les fèces et les urines. McLachlan donne une durée de 6 ans pour que ce niveau stationnaire soit atteint et considère que la concentration dans la graisse de ces bovins doit être beaucoup plus élevée que dans les lipides du lait. Par ailleurs, les races bovines élevées pour leur viande ont généralement une alimentation provenant plus du pâturage que les races laitières, qui reçoivent des céréales en complément. Elles ont donc en théorie une exposition plus forte. Pourtant, McLachlan constate, qu'en réalité, le niveau de contamination de la graisse dans la viande bovine n'est pas beaucoup plus élevé que celui observé dans le lait de vache. Il explique cela par le fait que les bovins consommés pour leur viande sont généralement abattus jeunes (bien avant que l'état stationnaire mentionné précédemment soit atteint) et qu'avant cette date d'abattage, les animaux voient leur poids corporel croître, d'où une certaine dilution du polluant dans le compartiment lipidique. Les données issues de l'étude de l'AFSSA (2000) sur l'exposition de la population française aux dioxines en conditions ubiquitaires tendent à confirmer le fait que les concentrations de dioxines dans les lipides de la viande bovine ne sont pas beaucoup plus élevées que celles relevées dans les lipides du lait (concentrations moyennes relevées : 0,80 et 0,65 pg TEQ/g de matière grasse, respectivement pour la viande bovine et le lait ; concentrations maximales relevées : 1,52 et 1,75 pg TEQ/g de matière grasse, respectivement pour la viande bovine et le lait).

Compte-tenu du manque de données spécifiques pour cette matrice, il est proposé pour la viande bovine, mais également pour les viandes ovines et porcines de prendre en compte les mêmes coefficients de transfert que ceux définis pour la matière grasse du lait. Pour définir la concentration de dioxines dans ces différents aliments, l'évaluateur utilisera les taux de matière grasse propre à chaque type de viande.

2.12 TRANSFERT VERS LES ŒUFS ET LA VIANDE DE VOLAILLE

Schuler et al. (1997) ont étudié le transfert des dioxines dans des œufs de poules, élevées sur cinq sites différents. Un de ces sites était près d'une ancienne installation produisant des produits chlorés, un autre était localisé près d'une installation de recyclage d'aluminium, les trois autres se trouvaient en zone rurale, éloignés de toute source directe de contamination par les PCDD et PCDF. En fonction des élevages, l'accès des poules à l'extérieur était différent (qualifié de sporadique à permanent). Les auteurs ont calculé des coefficients de bioconcentration dans les œufs à partir des données provenant du site le plus contaminé. En répétant l'exercice pour le deuxième site situé près d'une source d'émission, les facteurs de bioconcentration obtenus apparaissent très différents des premiers. En outre, ces facteurs de bioconcentration sont calculés à partir de concentrations dans le sol mesurées sur les 10 premiers centimètres de profondeur. Compte-tenu du type de pollution (dépôt sur le sol à partir de l'atmosphère), de la faible mobilité des dioxines dans les sols et du mode d'exposition des volailles, l'échantillonnage des sols réalisé semble peu approprié : une épaisseur de sol plus faible aurait dû être considérée pour définir ces facteurs de bioconcentration. Par ailleurs, l'exposition des volailles peut aussi être liée à l'ingestion d'organismes vivants dans le sol. Ce point peut tendre, en revanche, à surestimer les facteurs de bioconcentration.

Stephens et al. (1995) ont mené des essais dans des conditions mieux contrôlées. Ils ont exposé pendant 178 jours trois groupes de poules à une alimentation contenant des teneurs en dioxines différentes. Les aliments destinés aux animaux, initialement non contaminés (<1ppt), ont été additionnés de 10 % de sol. Le premier groupe de poules a reçu une alimentation additionnée d'un sol non contaminé (<0,5 pg I-TEQ/g), le second une alimentation additionnée d'un sol faiblement contaminé (42 pg I-TEQ/g), le troisième une alimentation avec un sol fortement contaminé (460 pg I-TEQ/g). Les trois groupes élevés dans des bâtiments différents ont eu libre accès à l'eau et aux aliments. Une consommation de 100 g d'aliments par jour et par animal a été calculée, soit pour le groupe faiblement exposé une dose moyenne d'exposition de 420 pg I-TEQ/j et pour le groupe fortement exposé une dose moyenne de 4600 pg I-TEQ/j. A partir de mesures faites dans plusieurs tissus (foies, graisse, cuisse, œufs) et apparemment après atteinte d'un niveau de contamination stationnaire, les auteurs ont calculé les facteurs de bioconcentration, à la fois, pour le groupe faiblement exposé et pour le groupe fortement exposé.

Ces facteurs de bioconcentration sont liés à une contamination du sol. Or, dans une évaluation de risque, il peut être nécessaire d'estimer la contamination des animaux due à l'ingestion d'eau ou d'aliments. La biodisponibilité des polluants dans le sol est connue pour être généralement plus faible que dans ces autres matrices. Afin d'obtenir des facteurs adaptés à ces matrices, les coefficients de bioconcentration calculés par Stephens et al. doivent donc être pondérés par le rapport de bioaccessibilité entre ces matrices et le sol. D'après l'US-EPA (2000), ce rapport est compris entre 0,5 et 0,8 chez le rat. Pour cette raison, les coefficients de bioconcentration calculés par Stephens et al. sont ici divisés par un facteur de 0,65 par défaut. Le tableau suivant présente les coefficients de transfert⁸ qui découlent de ce calcul.

⁸ Le coefficient de transfert des dioxines vers les œufs et la viande de volaille s'exprime comme le rapport de la concentration des dioxines dans les œufs ou la viande divisée par la quantité de dioxines ingérée par jour par l'animal.

Tableau 12 : Coefficients de transfert des dioxines dans les œufs et la viande de volaille.

	Coefficient de transfert dans la viande de volaille (mg/kg frais) / (mg/j)		Coefficient de transfert dans les œufs (mg/kg frais) / (mg/j)	
	Groupe faiblement exposé	Groupe fortement exposé	Groupe faiblement exposé	Groupe fortement exposé
2,3,7,8 TCDD	N.A.	51,1	N.A.	41,7
1,2,3,7,8 PCDD	18,6	38,5	19,4	32,9
1,2,3,4,7,8 HCDD	10,3	28,2	20,5	31,7
1,2,3,6,7,8 HCDD	15,5	18,0	30,0	25,9
1,2,3,7,8,9 HCDD	6,8	9,7	15,2	16,3
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	3,7	6,0	15,5	17,9
OCDD	0,8	0,8	12,3	6,9
2,3,7,8 TCDF	9,4	39,4	7,9	25,2
1,2,3,7,8 PCDF	50,8	N.A.	68,8	N.A.
2,3,4,7,8 PCDF	20,3	50,5	29,6	39,2
1,2,3,4,7,8 HCDF	13,2	24,3	25,7	31,5
1,2,3,6,7,8 HCDF	14,3	24,9	26,6	31,7
1,2,3,7,8,9 HCDF	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2,3,4,6,7,8 HCDF	5,9	12,2	8,9	18,9
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	2,8	4,9	10,2	14,6
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	2,5	7,4	7,4	16,9
OCDF	0,9	0,3	4,5	5,5

Les coefficients de transfert apparaissent plus élevés chez le groupe le plus exposé. Cette observation a été testée significativement par Stephens et al. pour 5 congénères. Pour les autres, le manque de puissance statistique du test n'a pas permis de conclure. Cette différence peut être liée au métabolisme. En fonction des doses d'exposition considérées dans une étude d'évaluation des risques, on peut être amené à préférer l'une ou l'autre des séries de données. Ce raisonnement est toutefois discutable, compte-tenu du peu de données disponibles, de la dispersion des valeurs et de l'incertitude élevée qui en découle.

2.13 TRANSFERT VERS LE LAIT MATERNEL

Compte-tenu des propriétés physico-chimiques des dioxines, ces molécules se concentrent dans la fraction lipidique du lait. Le coefficient de transfert des dioxines vers le lait sera lui aussi exprimé par rapport à la fraction lipidique du lait.

En raison d'une lente métabolisation et élimination, ces substances s'accumulent au cours du temps dans les graisses animales. Ainsi, les mesures réalisées montrent que les concentrations de dioxines dans le lait maternel augmentent avec l'âge de la mère. La lactation constitue une voie majeure d'excrétion. Fürst et al. (rapporté dans ATSDR, 1998) ont mis en évidence que la teneur en dioxines dans le lait des mères alimentant leur deuxième enfant était de 20 à 30 % plus faible que dans celui des mères allaitant leur premier enfant, la teneur en dioxines du lait diminuant également au cours de la période d'allaitement.

Les seules données disponibles pour estimer le coefficient de transfert des dioxines vers le lait maternel sont celles issues des enquêtes d'expositions ubiquitaires.

En 2000, l'AFSSA a publié une étude sur les données de contamination et d'exposition de la population française par les dioxines. A partir du régime alimentaire des Français et de mesures faites dans les différents types d'aliments, l'exposition moyenne aux PCDD et aux PCDF a été évaluée à 65,7 pg I-TEQ/j pour les personnes âgées de plus de 2 ans, soit 1,31 pg I-TEQ/kg/j.

Parallèlement, l'étude de l'InVS (2000) permet de connaître la teneur en dioxines et furanes dans le lait maternel en France. 244 échantillons de lait provenant de mères primipares, allaitant essentiellement entre la 4^{ème} et la 8^{ème} semaine après l'accouchement, ont été recueillis entre 1998 et 1999. La concentration moyenne mesurée pour les 17 congénères de PCDD et PCDF s'élève à 16,47 pg I-TEQ/g de matière grasse (taux moyen de lipides dans le lait : 3,01 %).

A partir de ces données, il est possible d'estimer un facteur de transfert vers le lait maternel. Si le poids de la mère allaitante est de 65 kg, alors son exposition journalière doit être comprise entre 65,7 pg I-TEQ/j (exposition moyenne des individus âgés de plus de 2 ans d'après l'AFSSA) et 85,2 pg I-TEQ/j (1,31 x 65), d'où un coefficient de transfert compris entre 0,19 et 0,25 j/g de la fraction lipidique du lait.

Des modèles permettent également d'estimer les concentrations de dioxines dans le lait maternel. A côté des modèles physiologiques basés sur la pharmacocinétique, conçus pour représenter la distribution et le transfert des dioxines entre les différents compartiments de l'organisme, des modèles linéaires simples ont été proposés pour estimer la concentration des substances lipophiles dans la fraction lipidique du lait maternel. Ils supposent que les concentrations de PCDD et de PCDF dans la fraction lipidique du lait sont égales aux concentrations dans le compartiment lipidique de l'organisme maternel.

Pour des substances présentant des demi-vies dans l'organisme élevées, le modèle de Sullivan (présenté dans US-EPA, 1998b) permet de calculer les concentrations de polluants dans le lait maternel avant que la charge de polluant dans l'organisme de la mère ait un niveau stationnaire. Il permet de tenir compte des variations de concentrations de dioxines et de furanes dans le compartiment lipidique de l'organisme de la mère, dues à l'élimination biologique des substances dans l'organisme d'une part et à l'excrétion par l'allaitement d'autre part. L'équation de Sullivan est la suivante ⁹ :

$$C_{lip_lait} = \frac{DI_{mat} \times f_{am} \times f_f}{k_{elim} \times f_{fm}} \times \left[\frac{k_{elim}}{k_{eall}} + \frac{1}{k_{eall} * t_{bf}} \times (1 - e^{-k_{elim} \times t_{pn}} - \frac{k_{elim}}{k_{eall}}) \times (1 - e^{-k_{eall} \times t_{bf}}) \right]$$

avec C_{lip_lait} : concentration de dioxines dans la fraction lipidique du lait maternel (M/L³)

DI_{mat} : dose journalière de dioxines ingérée par la mère (M/M/T)

f_{am} : fraction de dioxines absorbée par la mère ($f_{am} = 1$ par défaut)

f_f : fraction de dioxines stockée dans les graisses maternelles ($f_f = 0,9$ par défaut)

f_{fm} : fraction pondérale de graisse chez la mère ($f_{fm} = 0,3$ par défaut)

t_{bf} : durée d'allaitement (T)

t_{pn} : durée d'exposition de la mère avant lactation (T)

⁹ Les unités des paramètres sont données en grandeur (L : pour longueur, M : pour masse, T : pour temps)

k_{elim} : constante d'élimination de la dioxine chez la femme non allaitante (T^{-1})

$$k_{elim} = \ln(2) / t_{1/2v}$$

avec $t_{1/2v}$: demi-vie de la substance dans l'organisme ($t_{1/2v} = 7$ à 10 ans)

k_{eall} : constante d'élimination de la dioxine chez la femme allaitante (T^{-1})

$$k_{eall} = k_{elim} + \frac{CR_{lait} \times f_f \times f_{mbm}}{f_{fm} \times P_{mat}}$$

avec CR_{lait} : quantité de lait ingérée par le nourrisson ($CR_{lait} = 0,5$ kg/j par défaut pour six semaines d'allaitement)

f_{mbm} : fraction lipidique du lait maternel

P_{mat} : poids de la mère (M)

Ce modèle est théoriquement utilisable pour calculer la concentration de chacun des congénères dans le lait maternel. Toutefois, il suppose de renseigner spécifiquement les paramètres suivantes : taux d'absorption par la mère (f_{am}), fraction stockée dans les graisses maternelles (f_f) et demi-vie de la substance dans l'organisme (k_{elim}). Peu de données sont disponibles concernant ces paramètres. Même si l'on attribue à f_{am} et f_f les valeurs par défaut utilisées dans US-EPA (1998b), les valeurs de demi-vie de chaque congénère restent des paramètres très incertains et également très variables d'un individu à un autre. Ainsi pour la 2,3,7,8 TCDD, molécule la mieux étudiée, la littérature scientifique donne des demi-vies allant de 5,8 ans à 30 ans, selon les auteurs, le niveau d'exposition, l'âge de la personne exposée et son taux de graisse corporelle. Les données de demi-vie disponibles tendent en fait à montrer une variabilité intra-congénère plus forte que la variabilité inter-congénère. En l'état actuel de ces données, le calcul de la teneur de chaque congénère dans le lait maternel paraît donc peu significatif.

D'après l'équation de Sullivan et les valeurs de paramètres définies par défaut dans le document de l'US-EPA (1998b), la concentration de dioxines dans la fraction lipidique du lait maternel est comprise entre 13,5 et 17,8 pg I-TEQ/g, après 6 semaines d'allaitement et pour une exposition de la mère avant allaitement de 1,31 pg I-TEQ/kg/j, pendant 30 ans. Dans ces conditions, la concentration moyenne rapportée par l'InVS est encadrée par l'intervalle de valeurs fournies par le modèle de Sullivan.

Ce modèle, tenant en compte des variations de la charge corporelle de dioxines dans l'organisme maternel, est une alternative intéressante à l'utilisation du coefficient de transfert défini ci-dessus, lorsque le niveau de dioxines dans l'organisme maternel n'a pas atteint un niveau stationnaire avant le début de l'allaitement ou/et pour des durées d'allaitement longues.

2.14 ABSORPTION CUTANEE

2.14.1 Pourcentage d'absorption cutanée à partir de la matrice sol

Le document « Dermal exposure assessment : principles and applications » de l'US-EPA de 1992 recense les données disponibles sur l'absorption cutanée des dioxines à partir du sol. Aucune publication plus récente n'a pu être identifiée sur ce sujet.

Les travaux de trois groupes d'auteurs sont présentés dans le document de l'US-EPA : Poiger et Schlatter (1980), Shu et al (1988), Roy et al. (1990). Ils ne concernent que les TCDD.

Poiger et al., pour des concentrations allant de 5 à 17 ppm dans le sol, ainsi que Shu et al., pour des concentrations allant de 10 à 100 ppb, ont montré que le pourcentage de dioxines absorbé restait à peu près constant, si la quantité de sol appliqué sur la peau restait constante. Dans ces conditions, la quantité de dioxines absorbée augmentait proportionnellement à la concentration présente dans le sol.

Ces auteurs ont étudié l'absorption de TCDD chez des rats en conditions in vivo. Mais les quantités de sol appliquées sur la peau dans leurs essais (de 19 à 25 mg de sol/cm² de peau) sont peu représentatives des conditions d'exposition environnementales. Or, il est connu qu'au delà d'une certaine quantité de sol appliquée par unité de surface, le pourcentage absorbé est inversement proportionnel à cette quantité.

Roy et al. ont étudié ces phénomènes d'absorption avec des quantités appliquées plus faibles et dans des conditions variables :

- absorption cutanée chez le rat en conditions in vivo,
- absorption cutanée chez le rat en conditions in vitro,
- absorption cutanée chez l'homme en condition in vitro,
- absorption cutanée sur une durée allant de 1 heure à 96 heures,
- absorption cutanée avec deux sols, l'un caractérisé par une faible teneur en carbone organique (0,45 %), l'autre possédant une forte teneur en carbone organique (11,22 %).

A partir des données ainsi obtenues, il est possible par des ajustements successifs d'estimer l'absorption cutanée de TCDD chez l'homme en conditions in vivo pour une durée de contact de 24 heures.

Avec le sol possédant une faible teneur en carbone organique, l'US-EPA propose en fait deux modes de calcul pour estimer le pourcentage d'absorption cutanée chez l'homme après 24 heures de contact, en conditions in vivo.

Le premier s'exprime de la façon suivante :

$$ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h} = ABS_{in\ vitro, homme, 24\ h} \times \frac{ABS_{in\ vivo, rat, 96h}}{ABS_{in\ vitro, rat, 96h}}$$

Avec $ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée chez l'homme en conditions in vivo, après 24 heures de contact,

$ABS_{in\ vitro, homme, 24\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée déterminé chez l'homme en conditions in vitro, après 24 heures de contact. Ce pourcentage est estimé en additionnant, à la dose de TCDD présente dans le fluide récepteur après 24 heures de contact, la quantité retrouvée dans l'échantillon de peau à 96 heures.

$ABS_{in\ vivo, rat, 96\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée chez le rat déterminé en conditions in vivo, après 96 heures de contact,

$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée chez le rat déterminé en conditions in vitro, après 96 heures de contact.

In vitro, la quantité de TCDD présente dans le fluide récepteur a été analysée à différents intervalles de temps, mais la quantité de TCDD présente dans l'échantillon de peau n'a été analysée qu'au terme de l'expérience, c'est-à-dire après 96 heures de contact. C'est pourquoi, l'US-EPA utilise les pourcentages d'absorption obtenus à 96 heures chez le rat pour corriger les données obtenues in vitro chez l'homme à 24 heures.

Le calcul du pourcentage d'absorption cutanée *in vivo* chez l'homme repose sur l'hypothèse que les rapports entre la cinétique d'absorption en conditions *in vivo* et la cinétique d'absorption en conditions *in vitro* sont les mêmes pour l'homme et le rat. Il suppose également que les rapports entre le taux d'absorption *in vivo* et le taux d'absorption *in vitro* sont les mêmes à 24 heures et à 96 heures. Cette hypothèse n'est pas évidente.

C'est pourquoi, il paraît plus juste d'effectuer le calcul suivant :

$$ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h} = ABS_{in\ vitro, homme, 96\ h} \times \frac{ABS_{in\ vivo, rat, 96h}}{ABS_{in\ vitro, rat, 96h}} \times \frac{ABS_{in\ vivo, rat, 24h}}{ABS_{in\ vitro, rat, 96h}}$$

Avec $ABS_{in\ vitro, homme, 96\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée déterminé chez l'homme en conditions *in vitro*, après 96 heures de contact,

$ABS_{in\ vivo, rat, 24\ h}$: pourcentage d'absorption cutanée déterminé chez le rat en conditions *in vivo*, après 24 heures de contact.

Les pourcentages d'absorption ont été déterminés à partir de quatre ou cinq réplicats. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux écarts-types.

$$ABS_{in\ vitro, homme, 96\ h} = 2,42\ \% (1,31),$$

$$ABS_{in\ vivo, rat, 96\ h} = 16,3\ \% (2,0),$$

$$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h} = 7,74\ \% (1,34),$$

$$ABS_{in\ vivo, rat, 24\ h} = 8,0$$

D'où $ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h} = 2,5\ \%$ (pour le sol caractérisé par une faible teneur en carbone organique).

Ce résultat est identique à celui obtenu avec le deuxième mode de calcul présenté par l'US-EPA.

Une dernière approche de calcul est possible, en prenant en compte les pourcentages d'absorption mesurés à 24 heures, chez le rat en conditions *in vivo* et en conditions *in vitro* et chez l'homme en conditions *in vitro*. Dans ce cas, le pourcentage d'absorption obtenu pour l'homme, en conditions *in vivo* après 24 heures de contact est de 1,4 %.

Pour le sol à forte teneur en carbone organique, l'absorption cutanée n'a été mesurée que chez le rat, *in vitro*. A partir du résultat obtenu pour le sol à faible teneur en carbone organique, il est possible d'estimer le pourcentage d'absorption cutanée chez l'homme, *in vivo* :

$$ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h, foc=11,22\ \%} = ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h, foc=0,45\ \%} \times \frac{ABS_{in\ vitro, rat, 96h, foc=11,22\ \%}}{ABS_{in\ vitro, rat, 96h, foc=0,45\ \%}}$$

Avec $ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h, foc=11,22\ \%}$: pourcentage d'absorption cutanée chez l'homme en conditions *in vivo*, après 24 heures de contact, pour le sol à 11,22% de carbone organique,

$ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h, foc=0,45\ \%}$: pourcentage d'absorption cutanée chez l'homme en conditions *in vivo*, après 24 heures de contact, pour le sol à 0,45% de carbone organique,

$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h, foc=11,22\%}$: pourcentage d'absorption cutanée chez le rat déterminé en conditions in vitro, après 96 heures de contact, pour le sol à 11,22% de carbone organique,

$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h, foc=0,45\%}$: pourcentage d'absorption cutanée chez le rat déterminé en conditions in vitro, après 96 heures de contact, pour le sol à 0,45% de carbone organique.

$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h, foc=11,22\%} = 1,03\ \% (0,44)$,

$ABS_{in\ vitro, rat, 96\ h, foc=0,45\%} = 7,74\ \% (1,34)$,

D'où $ABS_{in\ vivo, homme, 24\ h, foc=11,22\%} = 0,33\ \%$

Avec les mêmes types d'ajustements, les mesures réalisées par Poigner et Schlatter, et par Shu et al., permettent d'estimer des pourcentages d'absorption de TCDD chez l'homme en conditions in vivo, compris entre 0,2 et 1,0 %, pour 24 heures de contact. Compte-tenu des quantités de sol élevées appliquées par ces auteurs dans leurs expériences, la préférence sera donnée aux valeurs déduites des essais de Roy et al.

Par conséquent, pour une durée de contact de 24 heures, un intervalle de valeurs allant de 0,3 à 3 % est proposé pour le pourcentage d'absorption de la TCDD à partir d'une matrice sol. A l'intérieur de cet intervalle, les valeurs les plus élevées devront être retenues pour les sols présentant de faibles teneurs en carbone organique et les valeurs les plus faibles seront prises en compte dans le cas d'un sol à forte teneur en carbone organique. Faute de données spécifiques, les mêmes pourcentages d'absorption seront considérées pour les autres congénères des dioxines.

2.14.2 Vitesse d'absorption cutanée à partir d'eau contaminée

En l'absence de données spécifiques, il est proposé d'utiliser la relation de Potts et Guy recommandée par le document de l'US-EPA (1992).

$$\text{Log } K_p = -2,72 + 0,71 \times \text{log } K_{ow} - 0,0061 \times M$$

Avec K_p : vitesse d'absorption cutanée à partir d'une solution aqueuse (cm/h)

K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau

M : Masse molaire (g/mol)

Cette relation empirique a été établie à partir d'une centaine de substances (coefficient de corrélation : $R^2 = 0,67$) et s'accorde avec la représentation des phénomènes d'absorption par les modèles théoriques.

A partir des valeurs définies pour la masse molaire dans le Tableau 1 et pour le coefficient de partage octanol-eau dans le Tableau 6, les vitesses d'absorption des 17 congénères substitués en position 2,3,7,8 ont été calculées.

Tableau 13 : Vitesse d'absorption cutanée des dioxines à partir d'une solution aqueuse.

	Vitesse d'absorption cutanée (cm/h)
2,3,7,8 TCDD	1,4
1,2,3,7,8 PCDD	$6,6.10^{-1}$
1,2,3,4,7,8 HCDD	2,7
1,2,3,6,7,8 HCDD	1,2
1,2,3,7,8,9 HCDD	1,2
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	2,3
OCDD	2,0
2,3,7,8 TCDF	$5,6.10^{-1}$
1,2,3,7,8 PCDF	1,1
2,3,4,7,8 PCDF	$6,6.10^{-1}$
1,2,3,4,7,8 HCDF	$9,2.10^{-1}$
1,2,3,6,7,8 HCDF	$9,2.10^{-1}$
1,2,3,7,8,9 HCDF	$9,2.10^{-1}$
2,3,4,6,7,8 HCDF	$9,2.10^{-1}$
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,1
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	1,1
OCDF	1,8

3. COMPARAISON DES NIVEAUX DE RISQUE CALCULES AVEC LE NOUVEAU JEU DE DONNEES DE LA 2,3,7,8 TCDD ET CELUI DE LA BASE DE DONNEES DU MODELE CALTOX

Afin d'illustrer les différences générées par le jeu de données défini ci-dessus et celui implanté par défaut dans un modèle multimédia d'exposition, une comparaison des niveaux de risques et des concentrations calculées dans les différents milieux avec le modèle CALTOX est effectuée pour la 2,3,7,8 TCDD.

L'exercice est réalisé à partir du cas d'étude développé pour le groupe de travail « Grandes Installations de Combustion » (GT-GIC) du Ministère de L'Ecologie et du Développement Durable. L'ensemble des modalités et des hypothèses de calcul de cette étude est décrit dans le rapport intitulé « Evaluation de l'impact sur la santé des rejets atmosphériques des tranches charbon d'une Grande Installation de Combustion – Partie 2 : Exposition par voies indirectes » et dans la publication de Bonnard (2003).

Les valeurs des paramètres physico-chimiques et des paramètres de transfert de la 2,3,7,8 TCDD implantées dans la base de données de CALTOX ont fait l'objet d'un rapport présentant leur origine (Chiao et al., 1994).

Les deux jeux de données utilisés dans le cadre de cette comparaison sont les suivants :

Tableau 14 : Valeurs des paramètres physico-chimiques et des paramètres de transfert utilisées dans l'exercice de comparaison mené avec CALTOX.

	Nouveau jeu de données issu de ce rapport	Jeu de données implanté dans la base de données de CALTOX
Masse molaire (g/mol)	322,0	322,0
Coefficient de partage octanol-eau	$6,31.10^6$	$4,62.10^6$
Température de fusion (°K)	579	578
Pression de vapeur (Pa)	$2,00.10^{-7}$	$1,60.10^{-6}$
Solubilité (mol/m ³)	$5,99.10^{-8}$	$1,86.10^{-7}$
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	3,34	2,47
Coefficient de diffusion dans l'air (m ² /j)	$1,69.10^{-2}$	$4,21.10^{-1}$
Coefficient de diffusion dans l'eau (m ² /j)	$1,69.10^{-6}$	$5,11.10^{-5}$
Coefficient de partage carbone organique-eau	$3,98.10^6$	$5,38.10^6$
Coefficient de bioconcentration partie aérienne des plantes-sol : Kps (kg sec/kg frais)	0	$3,37.10^{-1}$
Coefficient de bioconcentration racine des plantes-sol : Kps_root (kg sec/kg frais)	5.10^{-3}	$1,18.10^1$
Coefficient de bioconcentration plantes-air : Kpa (m ³ /kg frais)	$1,03.10^4$	$2,57.10^4$
Coefficient de transfert dans le lait de vache : Bk (j/l)	$6,3.10^{-3}$	$4,54.10^{-3}$
Coefficient de transfert dans la viande : Bt (j/kg)	$3,42.10^{-2}$	$2,40.10^{-1}$
Coefficient de transfert dans les œufs : Be (j/kg)	$2,46.10^1$ *	$3,67.10^1$
Coefficient de transfert dans le lait maternel : Bbmk (j/kg)	6,7	$9,24.10^{-1}$
Demi-vie dans le sol superficiel (j)	$3,65.10^3$	$2,18.10^3$
Demi-vie dans le sol végétal et le sous-sol (j)	$3,65.10^4$	$6,66.10^3$

* : Cette valeur est obtenue en multipliant le coefficient de transfert dans les œufs de la 1,2,3,7,8 PCDD aux faibles doses par un facteur 1,3. Il s'agit d'une estimation issue de l'observation faite que les coefficients de transfert de la 2,3,7,8 TCDD dans la viande de volaille et dans les œufs, aux fortes doses, sont supérieurs d'un facteur 1,3 à ceux de la 1,2,3,7,8 PCDD.

Les valeurs des autres paramètres physico-chimiques et des autres paramètres de transfert n'ont pas d'influence dans le cadre du scénario étudié. Ces paramètres et tous les autres paramètres du modèle sont renseignés avec les mêmes valeurs pour les deux simulations. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau 15 : Niveaux de risque et principales voies d'exposition avec le nouveau jeu de données défini pour la 2,3,7,8 TCDD et celui implanté par défaut dans le modèle CALTOX

	Niveaux de risque	Principales voies d'exposition
Nouveau jeu de données issu de ce rapport	ERI = $1,1.10^{-5}$	64 % : ingestion de lait maternel 14 % : ingestion de viande 10 % : ingestion de végétaux 6 % : ingestion de lait de vache 6 % : ingestion d'œufs
	IR = $2,7.10^{-1}$	100 % : ingestion de lait maternel
Jeu de données implanté dans la base de données de CALTOX	ERI = $4,5.10^{-5}$	63 % : ingestion de viande 19 % : ingestion de lait maternel 9 % : ingestion de végétaux 7 % : ingestion d'œufs 3% : ingestion de lait de vache
	IR = $2,4.10^{-1}$	100 % : ingestion de lait maternel

ERI : Excès de Risque Individuel

IR : Indice de Risque

Dans cet exemple, l'excès de risque individuel (ERI) est divisé par un facteur 4, en utilisant le nouveau jeu de données de la 2,3,7,8 TCDD, par rapport aux valeurs implantées dans la base de données de CALTOX. La contribution des différentes voies d'exposition au risque s'en trouve également modifiée. En revanche, ce changement a, en apparence, peu d'impact sur l'indice de risque (IR). En fait, les modifications apportées à certains paramètres contribuent à diminuer le risque (ainsi les nouvelles valeurs attribuées au facteur de bioconcentration plante-air et au coefficient de transfert vers la viande diminuent les niveaux de risque respectivement par un facteur 2 et 3,7), tandis que pour d'autres, elles tendent à l'augmenter (la nouvelle valeur attribuée au coefficient de transfert vers le lait maternel augmente l'indice de risque d'un facteur 8). Finalement, l'effet conjoint de ces changements s'annule dans le calcul de l'indice de risque.

4. CALCUL DES NIVEAUX DE RISQUES LIES A UN MELANGE DE DIOXINES EN UTILISANT LES PARAMETRES PROPRES AUX 17 CONGENERES SUBSTITUES EN POSITION 2,3,7,8

De nouveau, l'exercice est réalisé à partir du cas d'étude développé pour le groupe de travail « Grandes Installations de Combustion » du Ministère de L'Ecologie et du Développement Durable. Dans le rapport de cette étude, les risques liés aux dioxines ont été calculés à partir du flux total de dioxines fourni, exprimé semble t'il en I-TEQ, et en utilisant les valeurs de paramètres propres à la 2,3,7,8 TCDD.

Afin d'estimer la part relative des 17 congénères substitués en position 2,3,7,8 dans le mélange émis, les résultats d'un prélèvement de gaz à l'émission effectué sur l'un des tranches de l'installation étudiée ont été utilisés (cette répartition se base malheureusement sur la composition d'un seul prélèvement d'air, alors même que les flux émis paraissent assez variables).

Tableau 16 : Répartition des 17 congénères de dioxines dans le mélange émis.

Congénères	2,3,7,8 TCDD	1,2,3,7,8 PCDD	1,2,3,4,7,8 HCDD	1,2,3,6,7,8 HCDD	1,2,3,7,8,9 HCDD	1,2,3,4,6,7,8 HpCDD
Pourcentage dans le mélange (%)	0	0	0,25	0,79	0,47	11,56
Contribution au flux total exprimé en I-TEQ	0	0	1,20	3,79	2,23	5,53
Congénères	OCDD	2,3,7,8 TCDF	1,2,3,7,8 PCDF	2,3,4,7,8 PCDF	1,2,3,4,7,8 HCDF	1,2,3,6,7,8 HCDF
Pourcentage dans le mélange (%)	51,43	1,51	1,08	1,95	1,27	1,58
Contribution au flux total exprimé en I-TEQ	2,46	7,25	2,58	46,76	6,07	
Congénères	1,2,3,7,8,9 HCDF	2,3,4,6,7,8 HCDF	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	OCDF	
Pourcentage dans le mélange (%)	0	1,85	8,56	1,80	15,89	
Contribution au flux total exprimé en I-TEQ	0	8,87	4,09	0,86	0,76	

Les niveaux de risque de l'étude menée pour le GT-GIC ont été calculés avant révision du jeu de paramètres de la 2,3,7,8 TCDD. Aussi, le tableau suivant fournit les niveaux de risque obtenus :

- avec l'ancien jeu de données de la 2,3,7,8 TCDD et en tenant compte du flux global de dioxines émis (niveaux de risque tels que calculés dans le rapport d'étude rédigé pour le GT-GIC),
- avec le nouveau jeu de paramètres défini pour ce congénère et en tenant compte du flux total de dioxines émis,

- avec le jeu de paramètres propres aux 17 congénères substitués en position 2,3,7,8, et l'estimation du flux de chacun de ces congénères selon la composition du mélange fourni dans le Tableau 16 (les niveaux de risque sont calculés à partir des TEF définis selon la nomenclature de l'OTAN pour les dioxines et les furanes).

Ces résultats correspondent au cas 1 de l'étude menée pour le GT-GIC (alimentation provenant entièrement de la zone d'exposition), au point de retombées maximales de l'installation.

Tableau 17 : Estimation des niveaux de risque liés aux dioxines émises par l'installation de charbon étudiée par le GT-GIC en fonction des paramètres physico-chimiques et des paramètres de transfert utilisés

Niveaux de risque calculés avec	ERI	IR
le jeu de données de la 2,3,7,8 TCDD utilisé dans l'étude initiale – Flux total de dioxines émises	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
le jeu de données de la 2,3,7,8 TCDD défini dans ce rapport - Flux total de dioxines émises	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
le jeu de données propres à chacun des 17 congénères	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

En utilisant le nouveau jeu de données défini pour la 2,3,7,8 TCDD, l'excès de risque individuel est divisé par un facteur 11 et l'indice de risque par un facteur 17. Cette diminution des niveaux de risques est liée principalement à la modification apportée au coefficient de transfert des dioxines du sol vers la partie aérienne des plantes. Différents travaux démontrent qu'il n'y a pas de transfert des dioxines du sol vers la partie aérienne des plantes par translocation. Une valeur nulle a donc été attribuée au facteur de bioconcentration parties aériennes des plantes-sol (Kps) dans cet exercice de réévaluation. Les coefficients de transfert utilisés précédemment dans l'étude menée pour le GT-GIC avaient été calculés à partir de la publication de Cocucci et al. mais reflétaient peut-être des phénomènes de transfert de type sol-air-plante.

Toutefois, des publications montrant l'existence d'un transfert possible du sol vers certaines catégories de végétaux (certains types de cucurbitacées), un essai de calcul a été réalisé en utilisant pour Kps, les facteurs issus de la publication de Hülster et al. (1993) définis à partir de courgettes. Les résultats ainsi obtenus restent peu différents de ceux présentés ci-dessus, où l'hypothèse a été faite d'un transfert nul du sol vers les parties aériennes des plantes par translocation.

En outre, il convient de noter que la 2,3,7,8 TCDD, dont les valeurs de paramètres sont prises en compte pour modéliser les transferts des différents congénères dans l'environnement, est en fait absente du mélange émis à la cheminée, selon les résultats analytiques reportés dans le Tableau 16. Aussi, utiliser les seules propriétés de la 2,3,7,8 TCDD, absente du mélange émis, pour représenter le devenir de ce mélange dans l'environnement, pose question, même si les congénères les plus lourds sont susceptibles d'être dégradés dans l'environnement pour former des molécules moins chlorés.

En tenant compte des paramètres propres à chacun des 17 congénères dans le mélange et en utilisant le jeu de données propres à chaque congénère, l'excès de risque et l'indice de risque sont diminués d'environ 25 % par rapport aux risques calculés en appliquant les paramètres de la 2,3,7,8 TCDD à l'ensemble du mélange. Cette réduction des niveaux de risque s'explique par le fait que les congénères majoritaires dans le mélange sont les plus chlorés. Or, ces molécules sont moins toxiques et leurs transferts dans le lait, la viande et les oeufs sont réduits par rapport à celui de la 2,3,7,8 TCDD. Ainsi, l'OCDD qui représente 51 % du mélange n'est responsable que de 0,6 % du risque calculé, tandis que le 2,3,4,7,8 PCDF présente à hauteur de 2,0 % dans le mélange, se voit imputer plus de 65 % de ce risque.

Entre l'étude initiale menée pour le GT-GIC et les calculs réalisés en tenant compte des paramètres de chacun des congénères substitués en position 2,3,7,8, l'excès de risque est divisé par 15 et l'indice de risque par 23. Ces éléments chiffrés sont fournis à titre d'illustration, un mélange de composition différente de celui considéré pouvant conduire à des résultats sensiblement différents.

Dans certaines évaluations, le risque est calculé à partir de flux émis et de concentrations exprimés en TEQ et des paramètres de la substance majoritaire dans le mélange émis. Ici, la substance majoritaire est l'OCDD. Si l'on avait utilisé cette démarche, les niveaux de risque auraient été sous-estimés d'un facteur 4 à 5 ($ERI = 1,6 \cdot 10^{-6}$ et $IR = 2,2 \cdot 10^{-3}$).

5. CONCLUSION

Les paramètres physico-chimiques et les paramètres de transfert des 17 congénères des dioxines chlorés en position 2,3,7,8 ont été réévalués.

Au travers des exemples développés, il apparaît clairement que les valeurs des paramètres de transfert utilisées ont un impact important sur les concentrations et les niveaux de risque estimés. La réévaluation du jeu de données de la 2,3,7,8 TCDD a permis de réduire d'un ordre de grandeur les niveaux de risque estimés dans l'étude menée pour le groupe de travail « grandes installations de combustion ». La prise en compte de la composition du mélange émis et l'utilisation des paramètres propres à chacun des congénères a conduit finalement à une réduction de l'excès de risque d'un facteur 15 et de l'indice de risque d'un facteur 23.

La toxicité et le comportement dans l'environnement des différents congénères des dioxines ne sont pas les mêmes. Afin de s'affranchir de l'incertitude liée à l'utilisation de paramètres de transfert non spécifiques (source d'incertitudes supplémentaires dont on ne connaît pas a priori l'impact sur le résultat final), il est donc préférable, en présence d'un mélange de dioxines, d'évaluer les concentrations de chaque congénère dans les différents milieux et d'appliquer ensuite les facteurs d'équivalence toxique pour calculer le risque, plutôt que de sommer les flux émis des différents congénères, et d'utiliser les paramètres d'un congénère unique.

La démarche préconisée trouve néanmoins ses limites dans le fait que certaines valeurs de paramètres restent très incertaines. Ainsi pour le transfert vers le lait maternel, il ne semble pas raisonnable, compte-tenu des données actuelles, de définir un coefficient de transfert pour chacun des congénères chlorés en position 2,3,7,8.

En général, les valeurs des paramètres de transfert ont été déterminées à partir de peu de données expérimentales et leur représentativité par rapport aux conditions environnementales est souvent limitée.

Plus précisément, il faut retenir que :

- si le coefficient de partage particules-eau du sol (K_d) s'avère être un paramètre sensible dans le cadre d'une évaluation des risques, il est souhaitable de réaliser des mesures spécifiques pour le sol étudié ;
- il n'a pas été possible de définir un coefficient de transfert spécifique à la matrice viande. Le coefficient utilisé correspond au transfert vers les lipides du lait. Il faut d'ailleurs signaler que la variabilité du taux de matière grasse dans la viande en fonction du type de viande et des morceaux considérés (de 1,2 % pour le rosbif à 22 % pour la viande bovine dite grasse) peut aussi générer une incertitude importante sur la concentration finale de dioxines dans cette matrice ;

- que la pauvreté des données disponibles semble être particulièrement critique pour le transfert air-plantes. En effet, le facteur de bioconcentration K_{pa} de la 2,3,7,8 TCDD est issu d'une seule étude expérimentale faite sur l'herbe, et pour les autres congénères, ces coefficients ont été estimés par calcul à l'aide d'un modèle possédant de larges sources de variabilité. Ils s'appuient sur des concentrations mesurées dans de l'herbe, qui semblait ne pas avoir atteint un état d'équilibre avec l'air. Or le transfert air-plante apparaît comme le phénomène principal de contamination des végétaux par les dioxines et constitue la porte d'entrée de la contamination de la chaîne alimentaire terrestre. Aussi, des données expérimentales complémentaires sont nécessaires pour réévaluer les valeurs de ce paramètre de transfert.

D'une manière générale, l'étude bibliographique réalisée ici constitue une première base pour réévaluer les risques liés aux dioxines par une approche de modélisation. Toutefois, la revue de la littérature effectuée ne prétend pas être exhaustive. Il serait donc souhaitable de pouvoir compléter ce travail à l'avenir, notamment, à partir des données non publiées et mesurées à l'occasion des diverses évaluations des risques impliquant des dioxines.

6. REFERENCES

AFSSA, 2000, Dioxines : données de contamination et d'exposition de la population française.

ATSDR, 1998, Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzop-dioxins (CDDs).

ATSDR, 1994, Toxicological Profile for Chlorodibenzofurans (CDFs).

Bacci, E., Cereija, M.J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., Vighi, M., 1992. Chlorinated dioxins: volatilisation from soils and bioconcentration in plant leaves. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 48: 401-408.

Bacci, E., Calamari, D., Gaggi, C., Vighi, M., 1990. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : experimental measurements and correlation. Environmental Science and Technology, 24(6) : 885-889.

Bonnard, R., 1997, Facteurs de variation en évaluation des risques pour la santé liés aux sites et sols pollués. Déchets - Sciences et Techniques.

Bonnard, R., 2003, Evaluation de l'impact sur la santé des rejets atmosphériques des tranches charbon d'une grande installation de combustion - Partie 2 : Exposition par voies indirectes. DRC-03-45956/ERSA-RBn, INERIS, Verneuil en Halatte, France.

Bonnard R., 2003, Origines des différences de résultats fournis par un modèle multimédia simple et le modèle CALTOX : Cas de l'estimation des risques par ingestion liés aux émissions de dioxines des grandes installations de combustion. Environnement, Risques & Santé, 2(5) : 284 – 290.

Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., 1982, Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley, Pesticide science, 13 : 495-504.

Cerlesi, S., Domenico, A. and Ratti, S., 1989. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) persistence in the Seveso (Milan, Italy) soil. Ecotoxicology and Environmental Safety, 18(2): 149-164.

Chiao, F.F., Currie, R.C. and McKone, T.E., 1994. Intermedia transfer factors for contaminants found at hazardous waste sites: 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), The office of Scientific Affairs, Department of Toxic Substances Control (DTSC), California Environmental Protection Agency, Davis, California, USA.

Cocucci, S. et al., 1978. Absorption and translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxine by plants from translocated soil. Experientia, 35(4): 482-484.

Devillers J., Bintein S., Domine D., 1996, Comparaison des modèles permettant d'estimer l'accumulation des molécules organiques dans les sols et les sédiments, CTIS.

Engwall, M. and Hjelm, K., 2000. Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species - assessment of levels using a sensitive bioassay. Chemosphere, 40(9-11): 1189-1195.

Firestone, D., Clower, M., Borsetti, A.P., Teske, R.H., Long, P.E., 1979, Polychlorodibenzo-p-dioxin and pentachlorophenol residues in milk and blood of cows fed technical pentachlorophenol. Journal of agriculture and food chemistry, 27(6), 1171-1177.

Fries, G.F., Paustenbach, D.J., Mather, D.B., Luksemburg, W.J., 1999, A congener specific evaluation of transfer of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to milk of cows following ingestion of pentachlorophenol-treated wood. *Environmental science and technology*, 33(8) : 1165-1170.

Gough M., 1991, Human exposures from dioxin in soil – A meeting report, *Journal of toxicology and environmental health*, 32 : 205-245.

Govers, H.A.J. and Krop, H.B., 1998. Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, 37(9-12): 2139-2152.

HSDB, 2002. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Hazardous Substances Data Bank. U.S. National Library of Medicine.

Hülster, A. and Marschner, H., 1993. Transfer of PCDD/DF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere*, 27: 439-446.

Hülster, A., Müller, J.F. and Marschner, H., 1994. Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (Cucurbitacea). *Environmental Science and Technology*, 28: 1110-1115.

INERIS, Dioxines, Fiche de données toxicologiques et environnementales, INERIS–DRC–02–25590–ETSC–APi/OD n°02df46.doc (en préparation).

INSERM, 2000, Dioxines dans l'environnement, Quels risques pour la santé ?, Expertise pour la santé.

InVS, 2000, Etude sur les dioxines et les furanes dans le lait maternel en France

Jackson, D.R., Roulier, M.H., Grotta, H.M., Rust, S.W. and Warner, J.S., Arthur, M.F., De Roos, F.L., 1985 Leaching potential of 2,3,7,8 TCDD in contaminated soils. In *Land disposal of hazardous waste*, 11th Annual Research Symposium.

Jackson, D.R., Roulier, M.H., Grotta, H.M., Rust, S.W. and Warner, J.S., 1987. Solubility of 2,3,7,8 TCDD in contaminated soils. In: C. Rappe, G. Choudhary and L.H. Keith (Editors).

Jensen D.J., Hummel R.A., Mahle, N.H., Kocher, C.W., Higgins, H.S., 1981, A residue study on beef cattle consuming 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Journal of agriculture and food chemistry*, 29 : 265 – 268.

Jensen D.J., Hummel R.A., 1982, Secretion of TCDD in milk and cream following the feeding of TCDD to lactating dairy cows, *Bull. Environm. Toxicol.*, 29 : 440-446.

Lorber, M. and Pinsky, P., 2000. An evaluation of three empirical air-to-leaf models for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 41(6): 931-941.

Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H, 1990, *Handbook of chemical property estimation methods*, American Chemical Society.

Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C., 1992. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, II: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans.* Lewis publishers, Chelsea, MI, USA, 597 pp.

Marple, L., Brunck, R., Berridge, B. and Throop, L., 1987. ACS Symposium Series, Vol. 338.

- McCrary, J.K. and Maggard, S.P., 1993. Uptake and photodegradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin sorbed to grass foliage. *Environmental Science & Technology*, 27: 343-350.
- McCrary, J.K., 1994. Vapor-phase 2,3,7,8 TCDD adsorption to plant foliage - a species comparison. *Chemosphere*, 28: 207-216.
- McLachlan, M.S., Thoma, H., Reissinger, M., Hutzinger, O., 1990. PCDD/F in an agricultural food chain - Part 1 : PCDD/F Mass balance of a lactating cow. *Chemosphere*, 20(7-9) : 1013 – 1020.
- McLachlan, M.S., Welsch-Pausch, K., Tolls, J., 1995. Field validation of a model of the uptake of gaseous SOC in *Lolium multiflorum* (Rye Grass). *Environmental Science & Technology*, 30(1): 252-259.
- McLachlan, M.S., Sewart, A.P., Bacon, J.R. and Jones, K.C., 1996. Persistence of PCDD/Fs in a sludge amended soil. *Environmental Science and Technology*, 30(8): 2567-2571.
- Müller, J.F., Hülster, A., Paepke, O., Ball, M. and Marschner, H., 1994. Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils into carrots, lettuce and peas. *Chemosphere*, 29: 2175-2181.
- Olling, M., Derks, H.J.G.M., Berender, P.L.M., Liem, A.K.D., De Jong, A.P.J.M., 1991, Toxicokinetics of eight ¹³C-labelling polychlorinated dibenzo-p-dioxins and –furans in lactating cows, *Chemosphere*, 23(8-10) : 1377-1385.
- Paustenbach, D.J. Wenning, R.J., Lau, V., Harrington, N.W., Rennix, D.K., Parsons, A.H., 1992. Recent developments on the hazards posed by 2,3,7,8 - TCDD in soil : implications for setting risk-based cleanup levels at residential and industrial sites, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 36 : 103-149.
- Sacchi, G.A., Vigano, P., Fortunati, G. and Cocucci, S., 1986. Accumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from soil and nutrient solution by bean and maize plants. *Experientia*, 42: 586-588.
- Schuler F., Schmid P., Schlatter C., 1997, The transfer of polychlorinated bibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken, *Chemosphere*, 34(4) : 711-718.
- Stephens R.D., Petreas M.X., Hayward D.G., 1995, Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and furans from soil : chickens as a model for foraging animals, *The science of the total environment*, 175 : 253 – 273.
- Shiu, W., Doucette, W., Gobas, F., Andren, A. and Mackay, D., 1988. Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science & Technology*, 22: 651-658.
- Slob, W., Olling, M., Derks, H.J.G.M., De Jong, A.P.J.M., 1995, Congener-specific bioavailability of PCDD/Fs and coplanar PCBs in cows : laboratory and field measurements. *Chemosphere*, 31(8) : 3827-3838.
- US-EPA, 1992, Dermal exposure assessment: principles and applications. Interim report. 1992; EPA/600/8-91/011B.
- US-EPA, 1991, Soil Transport and Fate database 2.0, ORD / Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.

US-EPA, Mercury study report to congress. Volume III : Fate and transport of mercury in the environment. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development. EPA-452/R-97-005

US-EPA, 1998(a), Human Health Risk Assessment Protocol for hazardous waste combustion facilities (HHRAP), Peer review draft, Office of Solid Waste, EPA/530/0-98/001A.

US-EPA, 1998(b), Methodology for assessing health risks associated with indirect exposure to combustor emissions, National Center for Environmental Assessment, EPA 600/R-98/137.

US-EPA, 2000, Draft Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, National Center for Environmental Assessment, EPA/600/P-00/001Bd, 2000.

Walters, R.W. and Giuseppe-Elie, A., 1988. Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorobenzo-p-dioxin to soils from water/methanol mixtures. Environmental Science & Technology, 22: 819-825.

Walters, R.W., Ostazeski, S.A. and Giuseppe-Elis, A., 1989. Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from water by surface soils. Environmental Science & Technology, 23: 480.

Welsch-Pausch, K., McLachlan, M.S., Umlauf, G., 1995, Determination of the principal pathways of polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass), Environmental Science and Technology, 29 : 1090-1098.

