HAL
open science

Modalités et risques de transfert des polluants organiques persistants dans la chaîne alimentaire

G. Rychen, C. Ducoulombier-Crépineau, S. Jurjanz, C. Feidt

To cite this version:

G. Rychen, C. Ducoulombier-Crépineau, S. Jurjanz, C. Feidt. Modalités et risques de transfert des polluants organiques persistants dans la chaîne alimentaire. Lettre Scientifique de l'Institut Français pour la Nutrition, 2005, 106, 12 p. hal-02674820

HAL Id: hal-02674820

https://hal.inrae.fr/hal-02674820v1

Submitted on 31 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Modalités et risques de transfert des Polluants Organiques Persistants dans la chaîne alimentaire

G.RYCHEN, C. DUCOULOMBIER-CREPINEAU, S.JURJANZ, C.FEIDT
URAPA, INRA-INPL-UHP, BP 172, 54505 Vandoeuvre lès Nancy Cedex

RESUME - L'activité agricole est en interaction avec d'autres activités anthropiques potentiellement émettrices de Polluants Organiques Persistants (POP). Ces molécules posent des problèmes de transfert dans la chaîne alimentaire, notamment vers les produits animaux. Les POP sont caractérisés par une forte rémanence, une volatilité élevée et une lipophilicité marquée entraînant leur accumulation potentielle dans les tissus adipeux. Ce groupe de molécules potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement fait l'objet d'une attention internationale. L'objectif de cette synthèse est d'aborder le devenir de trois familles de composés POP, de type hydrocarbures polycycliques : les dioxines-furanes (PCDD/F), les polychlorobiphényls (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les résultats de recherche montrent une contamination significative des fourrages situés en zones exposées aux polluants par comparaison avec des zones isolées. Ils mettent également en évidence un transfert différentiel de ces molécules toxiques vers les matrices biologiques dont le lait.

SUMMARY –Human activities produce polluting compounds such as the Persistent Organic Pollutants group (POPs) which may interact with agriculture. These molecules raised concern about risk of transfer through the food chain via the animal product. The POPs are characterised by a strong persistence in the environment, a high volatility and a lipophilicity which lead to their accumulation in fat tissues. These compounds are enlisted in international conventions to organise the information about their potential toxicity for humans and the environment. The aim of this paper is to study transfer in the food chain of three groups of POPss: the dioxins-furans (PCDD/F), the polychlorobiphenyls (PCB) and the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). The results show that the contamination of fodder by these compounds is observed when they are exposed to emission sources compared to remote areas. They also show that a differential transfer of the molecules is detected towards biological matrices (milk).

INTRODUCTION

Les activités humaines sont à l'origine d'émissions polluantes vers l'atmosphère engendrant des risques de dépôt sur l'ensemble de la surface terrestre. Ces dépôts affectent les zones de culture et de pâturages qu'elles soient situées à proximité ou à distance des zones émettrices. Les questions soulevées par le risque de transfert des Polluants Organiques Persistants (POP) dans la chaîne alimentaire via le ruminant laitier seront abordées dans cette synthèse à partir de 1) l'étude des caractéristiques d'émission atmosphérique des POP , 2) l'étude de la contamination des matrices végétales, 3) l'étude du transfert des POP après ingestion par le ruminant laitier.

1. CARACTERISTIQUES D'EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DES POP

La question de la contamination de l'environnement s'est peu à peu imposée face aux désordres subis directement ou indirectement par les milieux naturels et/ou agricoles. Une grande variété de molécules polluantes a été émise par les activités anthropiques et leurs conséquences sur les êtres vivants et les chaînes alimentaires ont rarement été anticipées. Par conséquent aucun suivi ou aucune synthèse sur l'évaluation du risque engendré par les micropolluants n'existe aujourd'hui. C'est dans cet ensemble de molécules contaminantes qu'il faut distinguer les Polluants Organiques Persistants ou POPs. Ces molécules sont définies par le Protocole d'Aarhus depuis 1998 (Commission Economique des Nations Unies) à partir de 5 caractéristiques: les POPs sont des « substances organiques qui i) possèdent des caractéristiques toxiques ; ii) sont persistantes ; iii) sont susceptibles de bioaccumulation ; iv) peuvent aisément être transportées dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et se déposer loin du lieu d'émission ; v) risquent d'avoir des effets nocifs importants sur la santé et l'environnement aussi bien à proximité qu'à une grande distance de leur source. L'exposition chronique à ces polluants entraîne de nombreux risques sanitaires connus : malformations, cancers, déficiences immunitaires, altération de la croissance, de la fertilité (Garban et al, 2002). Un grand nombre de familles de molécules répondent à ces critères mais devant l'importance de l'enjeu de santé mondiale liée à ces molécules la réglementation internationale a dressé une liste nominative des POP via le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

L'objectif est d'aboutir à une réduction des émissions et/ou des utilisations (cas des dioxines-furanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques) et à un traitement des stocks (cas des polychlorobiphényls interdits depuis 1985). Depuis une dizaine d'années, diverses situations de crises ont affecté la filière agro-alimentaire renforçant une demande plus affirmée des consommateurs pour le droit à la sécurité des aliments et au respect du milieu naturel. Cette exigence a entraîné une demande concernant l'évaluation de la prévention des risques de contamination des chaînes alimentaires. Il est désormais connu que les produits animaux (matière grasse animale) sont responsables des deux tiers de la contamination de la population aux polluants

organiques dans les pays industrialisés (Welsch-Pausch et McLachlan, 1998). La contamination du ruminant laitier intervient lors de l'ingestion de fourrage ou de sols lorsque ceux-ci ont été soumis à des dépôts atmosphériques polluants. La connaissance du risque de transfert des polluants organiques dans la chaîne alimentaire fourrage-lait devient ainsi un enjeu véritable de santé publique. Dans ce document, nous nous attacherons au cas de trois familles de molécules : les dioxines au sens large (les PolyChloroDibenzo-para-Dioxines, PCDD et les PolyChloroDibenzoFuranes, PCDF), les PolyChloroBiphényls, (PCB) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui présentent dans leur ensemble des caractéristiques d'émissions et des propriétés physico-chimiques similaires.

1.1 PROPRIETES DES MOLECULES

Les caractéristiques physico-chimiques des HAP, PCDD/F et PCB sont à l'origine de leur comportement dans les matrices environnementales et biologiques et notamment de leur capacité de transfert et/ou d'accumulation. Les PCDD/F forment une famille de 210 congénères dont seuls 17 sont couramment étudiés car ils sont représentatifs et considérés comme les plus toxiques (Laurent et al, 2005). Ils sont composés de deux noyaux benzéniques et diffèrent les uns des autres par le nombre (au moins 4 en position 2,3,7,8) et la position des atomes de chlore sur ces deux noyaux. Ils sont solides à température ambiante, peu ou pas volatils, fortement lipophiles (constante K_{ow} élevée) et sont caractérisés par une durée de demi-vie chez l'homme entre 4 et 16 ans. Ils sont considérés comme mutagènes et cancérigènes chez les êtres vivants. Deux indicateurs ont été créés pour évaluer leur toxicité : le Facteur d'Equivalence Toxique ou TEF et l'Equivalence Toxique ou TEQ (Van der Berg et al, 1998). Le TEF a été créé en comparant la courbe représentant la relation dose-effet d'un congénère à celle de la molécule de référence de la famille qui dans le cas des PCDD/F a un TEF égal à 1 et est la 2,3,7,8-TCDD. Le TEF a engendré le second indicateur qui permet de mesurer la toxicité d'un mélange, le TEQ qui résulte de l'équation :
$TEQ_{mélange} = \Sigma\ [PCDD/F]_i \times TEF_i$,où i est un composé donné et $[PCDD/F]_i$ la concentration de la molécule dans la matrice testée.

Les PCB sont composés d'une famille de 209 congénères qui diffèrent entre eux par la position et le nombre des atomes de chlore (1 à 10) associé à deux groupes phényls. Un groupe de 7 PCB a été listé par l'Union Européenne pour être représentatif de l'ensemble de la famille. Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble de ces molécules sont proches de celles des PCDD/F, notamment une faible volatilité et une forte lipophilicité. La toxicité des PCB entraîne des risques de cancer, des troubles de la reproduction et de l'immunité (Brouwer et al, 1998). Les HAP sont des molécules constituées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés sous forme de cycles aromatiques. Sur cette famille, seuls 16 congénères sont considérés comme prioritaires par l'agence américaine de la protection de l'environnement (US-EPA). Les différences entre les composés proviennent du nombre de cycles (2 à 6) ainsi que de leur arrangement spatial (Sims et Overcash, 1983). Les HAP se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau, une grande lipophilicité et une volatilité qui diminue avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques. La toxicité des molécules pour les êtres vivants est avérée, elle peut aussi résulter de leur biodégradation (Beaune et Loriot, 2000) et elle est mesurée en TEF avec pour molécule référence (TEF égal à 1) le Benzo[a]Pyrène, considéré comme la molécule la plus toxique.

1. 2. PRODUCTION DES POP

Les HAP et les PCDD/F sont produits de manière involontaire suite à des processus de combustion incomplète de matière organique d'origine naturelle (feux de forêt, éruptions volcaniques…) ou anthropique (procédés industriels…). Les PCB quant à eux sont des molécules intentionnellement manufacturées depuis 1930. Les PCDD/F sont principalement émis par les incinérateurs de déchets qui représentaient en France en 2002 56% des émissions (Citepa, 2004). Le volume annuel des émissions de dioxines en France est de 380g ITEQ (Citepa, 2004). Les PCB sont encore présents dans l'atmosphère bien que tout nouvel emploi soit interdit depuis 1985. Ils ont été massivement utilisés et sont retrouvés dans les déchets d'anciennes productions industrielles (plastifiants, lubrifiants…). La caractérisation des sources ponctuelles de PCB est difficile car s'y ajoute les apports diffus souvent d'importance comparable. Sur une production mondiale de 1,2 millions de tonnes en 1988, seul 4% auraient été détruits, 30% déjà dispersés et le reste encore en service ou en décharge (Garban et al, 2002). Les HAP sont principalement émis par la combustion du bois dans le secteur résidentiel et le transport routier, représentant respectivement 37% et 32% des émissions annuelles. La part restante des émissions est produite par les fonderies, les engins agricoles, les incinérateurs de déchets et le recouvrement des routes par l'asphalte. Le total des émissions en France représente 250T par an (Citepa, 2004).

Aujourd'hui les POP sont présents dans notre environnement et sont responsables de la contamination de matrices environnementales et biologiques. Leurs caractéristiques physico-chimiques (en particulier leur lipophilicité) et leur mode d'émission (voie atmosphérique) les amènent à être à l'origine d'un risque de transfert dans la chaîne alimentaire à partir d'un fourrage contaminé par dépôt atmosphérique jusque vers le lait où ils peuvent être stockés dans la matière grasse.

2. ETUDE DE LA CONTAMINATION DES MATRICES VEGETALES

2.1 TRANSPORT ATMOSPHERIQUE DES POP ET DEPOT SUR LES FOURRAGES

Les différentes sources de POP (procédés d'incinération et industriels, pétrochimie et utilisations du pétrole (IPCS, 1998)) sont réparties sur l'ensemble des territoires où elles peuvent contaminer les parcelles agricoles par dépôt atmosphérique.

L'importance du compartiment atmosphérique comme agent de dispersion des POP a été démontré par Granier (1991), Eisenreich et Strachan (1992) et par Chevreuil et al (1995). Dès leur émission, les POP sont dirigés vers la surface terrestre par dépôts gazeux ou particulaires selon les conditions environnementales. Le transport atmosphérique de ces composés est une caractéristique importante car il peut être responsable de la contamination de sites éloignés de toute source d'émissions (Lohman et Seigneur, 2001 ; Garban et al, 2002). Pour plusieurs auteurs (Benett et al, 1998 ; Van Pul et al, 1998 ; Beyer et al, 2000) les congénères de dioxines TCDD et OCDD peuvent parcourir des centaines de kilomètres. D'autres auteurs (Baker et Hites, 1999) précisent à l'inverse que les émissions de PCDD/F sont responsables d'une pollution locale lorsqu'elles sont associées à un dépôt de particules.

La volatilité et le transport sur de longues distances est un phénomène connu également pour les PCB. Ces composés sont stables et peuvent parcourir des distances supérieures à 1000 km à partir du lieu d'émissions et être retrouvés dans des zones isolées (Teil et al, 2004). A titre d'exemple, une évaluation de la présence des PCB au Royaume-Uni a été réalisée par Teil et al (2004). Elle révèle que sur les 40 000 tonnes de PCB commercialisées depuis 1954 seuls 1% des congénères seraient encore présents sur le territoire anglo-saxon. Les PCB émis sont soit détruits, soit sous forme de dépôts sur les végétaux et le sol, soit pour une majorité d'entre eux transportés au-delà des frontières nationales. Les PCB même s'ils ne sont plus émis sont des composés très persistants encore présents dans l'atmosphère (Malanichev et al, 2004). Ainsi dans certains cas, la contamination de la végétation en un site donné n'est pas uniquement due à la source la plus proche. C'est ce que démontre pour les PCDD/F et les PCB les études de Schumacher et al (2004) et Domingo et al (2002). Lors de l'étude de la teneur en PCB sur la végétation après un accident chimique, les composés détectés ne proviennent pas seulement de la source identifiée et les composés les plus chlorés se retrouvent jusqu'à 3km de distance (Blais et al, 2003). Cette persistance des PCB est également démontrée par Thomas et al (1998) qui ne détectent pas de différence significative entre les teneurs en PCB d'herbe en zone rurale et d'herbe en zone industrielle. En ce qui concerne les HAP, même si certains composés sont transportés sur de longues distances les composés de poids moléculaire les plus élevés se déposent à quelques dizaines de mètre du lieu d'émission (Koeleman et al, 1999). Par ailleurs, Crépineau et al (2003) ont montré que les HAP détectés sur du fourrage isolé de toute source proche de contamination présentait des concentrations près de 40 fois inférieures à du fourrage récolté près d'une source d'émission (autoroute) et un profil différent (moins de composés et une part importante de composés à forte volatilité). De manière générale, les composés les moins volatils se déposent majoritairement dans une zone restreinte autour de la source d'émission.

Différentes expériences tendent à définir les valeurs de concentration en POPs dans les végétaux. Etant donné les nombreux facteurs de variation des dépôts, il est peu envisageable de faire un point exhaustif des teneurs mesurées en différents sites. Les résultats présentés dans les tableaux suivants (tableau 2 et tableau 3) montrent que la contamination de l'herbe est réelle et qu'elle varie en fonction des lieux d'exposition. Les concentrations les plus élevées sont détectées dans des fourrages prélevés sur des sites proches de sources d'émissions comme les incinérateurs pour les PCDD/F ou les autoroutes pour les HAP. Les concentrations dans les fourrages témoins sont significativement inférieures mais une grande variabilité dans les valeurs est encore perceptible. En définitive, le fourrage est un récepteur de la contamination par les polluants organiques car ces composés sont très persistants dans l'air ambiant, encore très présents et peuvent pour certains d'entre eux parcourir de longues distances et contaminer ainsi des zones rurales agricoles.

2.2. MODE DE CONTAMINATION DES MATRICES VEGETALES

La plante étant à l'interface entre le sol et l'atmosphère, sa contamination est susceptible d'intervenir soit par dépôt atmosphérique, soit par absorption racinaire. Avant d'entrer en contact avec la plante, les contaminants sont transportés dans l'atmosphère et descendent vers les couches laminaires circulant autour des végétaux permettant ainsi l'interaction entre contaminant et surface des feuilles (Bakker et al, 2001). Quatre voies d'entrée des POPs sont distinguées (Welsch-Pausch et al, 1995 ; MacLachlan, 1999 ; Bakker et al, 2000 ; Bakker et al, 2001 ; Teil et al, 2004) : le dépôt gazeux, le dépôt sec de particules, le dépôt humide de particules et l'absorption racinaire. La contamination par absorption racinaire est considérée par de nombreux auteurs comme négligeable (Wild et Jones, 1992 ; Welsch-Paush et al, 1995 ; Kipopoulou et al, 1999) car les POP sont des composés très lipophiles peu solubles dans la sève des végétaux (Simonich et Hites, 1994). La contamination du fourrage est donc essentiellement induite par le dépôt atmosphérique des composés et plus précisément par le dépôt gazeux des polluants les plus volatiles et par le dépôt particulaire des autres composés. En revanche, le dépôt humide (solubilisation des polluants dans l'eau de pluie ou le brouillard) est limité du fait de la lipophilicité des molécules.

La part prise par chacun des modes de contamination est importante pour évaluer l'entrée des polluants dans la plante, leur disponibilité pour le ruminant et pour caractériser et modéliser la contamination des fourrages. Le dépôt gazeux concerne les composés les plus volatils soit les PCB les moins chlorés et les HAP de faible poids moléculaire à deux ou trois cycles aromatiques (Howsam et al, 2000). Les composés les moins volatiles se retrouvent majoritairement sous forme de dépôt particulaire (Welsch-Pausch et al, 1995). Ce sont les propriétés des polluants qui déterminent le mode de contamination de l'herbe et notamment le coefficient octanol-air (K_{oa}) ou la pression de vapeur qui influencent la répartition des molécules entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Les PCDD/F se retrouvent ainsi majoritairement déposés sous forme particulaire, les HAP se retrouvent sous l'une ou l'autre forme ou sous les deux formes selon leur coefficient K_{oa} et les PCB se retrouvent essentiellement sous forme gazeuse (Thomas et al, 1998). Le dépôt particulaire sur le fourrage est indépendant de la nature de celui-ci alors que ce n'est pas le cas pour un dépôt gazeux où la nature de la végétation peut jouer un rôle en ralentissant ou accélérant la vitesse de descente depuis l'atmosphère jusqu'au sol (Welsch-Paush et MacLachlan, 1998). La concentration dans

les végétaux dépend de la distribution et de la nature des composés dans l'atmosphère et de leurs propriétés influençant la proportion entre forme particulaire et forme gazeuse.

Le transport des HAP, que ce soit *via* les vaisseaux du xylème ou du phloème, dépend de la capacité des plantes à dégrader plus ou moins ces molécules en composés plus mobiles qui ne sont pas pour autant moins toxiques. Parvenus dans le cytoplasme des cellules, les xénobiotiques peuvent être soumis à différents phénomènes non exclusifs, dont l'intensité dépend de la nature de la molécule et du métabolisme de la plante. Ils peuvent ainsi être métabolisés, et/ou compartimentés au sein des différents organites de la cellule, et/ou adsorbés (de façon souvent réversible) sur des structures cellulaires et les membranes, et/ou encore transportés vers d'autres tissus d'une cellule à une autre par diffusion (transport symplastique) ou *via* le xylème après efflux hors de la cellule. Les plantes sont capables de métaboliser les cycles benzéniques des HAP, au niveau des cellules racinaires comme dans les cellules des parties aériennes. L'intensité de ce métabolisme est cependant très variable d'une espèce à une autre. Il a cependant été mis en évidence la dégradation des HAP chez de nombreuses espèces de plantes : maïs, haricot, pois, concombre, potiron, ray-grass, vesce, dactyle. Chez ces diverses plantes, de 2 à 18 % du B[a]P assimilé au niveau des racines comme des feuilles est métabolisé, essentiellement en acides organiques (de 2,1 à 62,2 % du B[a]P dégradé), en acides aminés (plus de 18 %) et en CO_2 (plus de 9 %), produit ultime de dégradation.

2.3. LES FACTEURS INFLUENÇANT LES DEPOTS

Les conditions environnementales, les caractéristiques du végétal étudié et les propriétés physico-chimiques des composés modifient le type de dépôt et la quantité de polluants présents sur la plante. Les principales conditions environnementales influençant la teneur en POPs des végétaux sont la température, les précipitations et le vent. La température est le facteur de variation de la forme sous laquelle les POPs sont présents dans l'atmosphère : gaz ou particules (Howsam et al, 2000 ; Bakker et al, 2001 ; Blais et al, 2003). Certains composés sont ainsi présents dans l'atmosphère sous forme particulaire ou gazeuse selon la température ambiante (le K_{oa} des composés est température-dépendant) : c'est le cas par exemple de la TCDD qui est exclusivement sous forme gazeuse pendant l'été (Welsch-Paush et MacLachlan, 1998). La concentration des polluants dans la végétation est également fonction de la température : elle augmente d'un facteur 30 à 2000 quand la température passe de 5 à 50°C (Bakker et al, 2001). Le vent et plus précisément, la vitesse et la direction affectent également la concentration présente sur les végétaux (Bakker et al, 2001 ; Lohman et Seigneur, 2001 ; Teil et al, 2004 ; Smith et al, 2001) en modifiant la répartition des composés dans l'atmosphère. Enfin, la pluie peut modifier le dépôt en agissant par lessivage ou par augmentation des dépôts humides. Le rôle des précipitations sur le lessivage des composés dépend de leur nature et du végétal concerné : une laitue lavée à l'eau entraîne l'extraction d'une part importante des HAP de haut poids moléculaire, tandis que sur un maïs, l'eau n'entraîne l'extraction que d'une faible part des HAP et PCDD/F à haut poids moléculaire (Bakker et al, 2001).

Les caractéristiques du végétal telles que la pilosité de la feuille, la composition de la cuticule ou encore l'architecture de la plante sont parmi les principaux facteurs de variation connus à l'origine des différences de concentrations en POPs. Lorsque la feuille est rugueuse le dépôt particulaire augmente (Howsam et al, 2000), les particules sont piégées et se décrochent difficilement (Bakker et al, 2001) sauf par lessivage suite aux précipitations (Wild et Jones, 1992). En revanche, la part des stomates dans la variation de concentration reste limitée même si elle n'est pas nulle (Barber et al, 2002). La cuticule, riche en cires peut entraîner une augmentation de l'accumulation des molécules lipophiles (Müller et al, 2001). La cutine composant la cuticule est responsable de 70 à 90% de l'absorption (Thomas et al, 1998) et c'est la qualité des cires présentes plutôt que l'épaisseur de la cuticule qui modifie la concentration (Smith et al, 2001). Cette composition lipidique est prioritaire dans les mécanismes de dépôt : il existe une diffusion passive entre l'atmosphère et la cuticule dans le cas des dépôts gazeux. Les molécules sont transférées vers les compartiments de la cuticule jusqu'à ce que l'équilibre air-plante soit atteint. La diffusion des POPs dans ces compartiments est inversement proportionnelle à leur volume molaire. Le temps de diffusion jusqu'à l'équilibre varie fortement selon les espèces : de 24 à 240 secondes pour le genre *Citrus* et de 58 à 580 jours pour le genre *Ilex* (Bakker et al, 2001). Ainsi pour certains végétaux, l'équilibre n'est jamais atteint car la durée de vie du végétal est trop faible, ce qui peut avoir une incidence forte sur les risques de transfert dans la chaîne alimentaire (Thomas et al, 1998). Le rendement et la densité d'une pâture sont également des facteurs de variation des niveaux de concentration par une incidence sur la surface d'échange avec la phase gazeuse (Smith et al, 2001). A titre d'exemple, la surface de dépôt des végétaux est de 6 à 14 fois supérieure à celle du sol sur lequel ils se développent (Simonich et Hites, 1994).

Les caractéristiques physico-chimiques sont également parmi les principaux facteurs influençant la contamination de l'herbe. La part de la phase gazeuse ou particulaire dépend des caractéristiques des molécules (Howsam et al, 2000) et en particulier de leur volatilité (Bakker et al, 2001), de leur lipophilicité, de leur solubilité dans l'eau, de leur pression de vapeur, de la valeur de la constante de Henry (Meneses et al, 2002) et de leur demie-vie (Kipopoulou et al, 1999). Les facteurs influençant les dépôts sont la lipophilicité mesurée par la valeur du K_{ow} (coefficient de partage octanol-eau) et le K_{oa} (coefficient de répartition octanol-air avec $K_{oa} = K_{ow}$/cste Henry). La valeur de K_{oa} varie selon les congénères et influence directement la répartition gaz-particules (Lohman et Jones, 1998). Lorsque le K_{oa} est élevé, le dépôt particulaire augmente. Par exemple, les PCB riches en atomes de chlore ont une pression de vapeur faible et un K_{oa} élevé et se retrouvent ainsi sous forme particulaire (Jan et al, 1994). Les PCDD/F possédant 6 atomes de chlore et plus sont également sous forme particulaire (Bakker et al, 2001). Les HAP à 2 et 3 cycles sont exclusivement sous forme gazeuse, ceux de plus de 5 cycles sont exclusivement sous forme particulaire. Les HAP à 4 cycles se répartissent entre les deux formes en fonction de la température ambiante (Howsam et al, 2000). Cette grande variabilité est importante pour mieux comprendre les profils détectés dans les plantes. Par exemple, 95%

du phénantrène est toujours sous forme gazeuse alors que moins de 10% du benzo(ghi)pérylène peut s'y retrouver (Wild et Jones, 1992). La variation de concentration d'une pâture sera affectée directement par les variations dans la répartition des composés entre les deux modes de dépôt.

2.4. MODES D'ETUDES

La connaissance des facteurs de variation du dépôt et de la concentration dans les végétaux a entraîné une réflexion autour de la modélisation de la contamination des fourrages par les POPs. Les modèles retenus prennent en compte les variables responsables des dépôts (caractéristiques de la plante, propriétés physico-chimiques des composés et conditions environnementales). Plusieurs équations décrivent l'accumulation des polluants dans la végétation car elles cherchent à prendre en compte la part différente du mode de dépôt : gazeux ou particulaire. Pour Meneses et al (2002), la concentration dans la plante peut s'écrire sous la forme :
C = Cva + Cddp + Cwdp + Cur
avec Cva la concentration en polluants due au dépôt gazeux, Cddp la concentration due à la phase particulaire sèche, Cwdp la concentration due à la phase particulaire humide et Cur la concentration due à l'absorption racinaire. Chaque paramètre de l'équation étant ensuite développé en fonction des caractéristiques du composé (K_{oa}), de la vitesse de dépôt de l'atmosphère vers la plante ou encore de la surface de la plante. Pour McLachlan (1999), il faut distinguer une équation modélisant le dépôt particulaire d'une équation modélisant le dépôt gazeux. Les variables prises en compte sont le volume et la surface de la plante, le temps, la vitesse de dépôt de l'atmosphère vers la plante ou encore le coefficient d'équilibre végétation-atmosphère. Les différences entre modèles proviennent du nombre de compartiments retenus pour modéliser l'absorption des POPs par la plante, ils varient de un (Meneses et al, 2002, McLachlan et al, 1990) à trois (Paterson et al, 1991). L'intérêt des modèles porte sur l'évaluation du niveau de contamination à partir de la connaissance des concentrations des polluants sous forme gazeuse ou particulaire présents dans l'atmosphère à un temps donné. Ils permettraient d'anticiper les risques de transfert vers le fourrage et le lait après ingestion de matrices contaminées mais les facteurs de variation de la contamination sont nombreux et les modèles encore en cours d'études.

Les caractéristiques d'émission des polluants amènent également à envisager l'utilisation des Systèmes d'Information Géographique. Ils peuvent être des outils de spatialisation des pollutions pour peu qu'ils soient couplés à la prise en compte des paramètres environnementaux régulant les dépôts de POPs. Ils permettraient de créer des cartes de pollutions anticipant les risques sanitaires liés à une contamination de fourrages.

3. ETUDE DU TRANSFERT DES POP APRES INGESTION PAR LE RUMINANT LAITIER

Les voies potentielles de contamination du ruminant laitier en micropolluants organiques sont l'ingestion, l'inhalation et l'absorption par contact cutané. Chez la vache en lactation, l'exposition par inhalation d'air contaminé et par ingestion d'eau polluée sont des voies de contamination négligeables face à celle de l'alimentation. L'inhalation contribuerait pour moins de 1 % de la prise de micropolluants organiques d'un troupeau laitier exposé à des teneurs normales dans l'environnement. L'absorption cutanée de polluants organiques présents dans le sol ou les végétaux n'a pas été étudiée, mais plusieurs études menées sur des animaux de laboratoire suggèrent que cette exposition est négligeable dans les conditions d'élevage conventionnelles. De ce fait, les recherches doivent s'orienter vers la contamination du ruminant via la voie alimentaire, c'est à dire via l'ingestion de fourrage ou de sol. En effet, une part non négligeable de sol (1-10% de la quantité de matière sèche journalière) est ingérée par le ruminant laitier en période de pâture. La contamination du lait en polluants organiques persistants est multifactorielle : elle est dépendante de facteurs environnementaux (contamination des fourrages, chapitre I), de facteurs propres au système d'élevage (fourrage et sol potentiellement contaminé, stade de lactation, état sanitaire du troupeau) et des caractéristiques des contaminants.

3.1. LES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX

Plusieurs auteurs ont mesuré les concentrations en PCDD/F dans le lait produit dans des exploitations agricoles situées ou non à proximité de sources potentiellement polluantes (Rappe et al., 1987 ; Schmid et Schlatter, 1992 ; Eitzer, 1995 ; Harrison et al., 1996 ; Hippelein et al., 1996 ; Ramos et al., 1997). Pour les laits provenant d'une exploitation isolée de sources potentielles de contamination, les teneurs en PCDD/F ont été comprises entre 1,3 et 2,5 pg I-TEQ/g de matière grasse. Plus généralement, les concentrations en PCDD/F ont été inférieures au seuil de 3 pg I-TEQ/g de matière grasse. Toutefois, chacun se souviendra de valeurs atteignant les 20 pg I-TEQ/g de matière grasse détectées dans le lait de tanks prélevé dans un rayon de 5 km de l'incinérateur défectueux de Gilly sur Isère dans les années 2001. Une augmentation des teneurs en 2,3,4,7,8-PeCDF, en 1,2,3,4,7,8-HxCDD/F, en 1,2,3,6,7,8-HxCDD/F, en 2,3,4,6,7,8-HxCDF, et en 2,3,7,8-TCDD est constatée aux environs d'entreprises chimiques, métallurgiques ou des incinérateurs. Pour les PCDD, les concentrations des congénères dans le lait croissent avec le nombre d'atomes de chlore portés par la molécule (Ramos et al., 1997) : l'OCDD et la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD présentent les plus fortes teneurs dans le lait. Ces deux congénères sont également prépondérants dans l'air ambiant.

Les teneurs en PCB dans le lait de vache ont été peu étudiées : seuls quelques congénères parmi les 12 molécules potentiellement toxiques ont été recherchés (PCB 77, 126, 169, 105, 118 et 156). Les concentrations sont habituellement de l'ordre du pg/g de matière grasse, à l'exception d'une molécule : le PCB 118 dont les concentrations atteignent des niveaux

1000 fois supérieurs (Clauss et Acker, 1975 ; Gardner et al., 1976 ; Willett et al., 1987 ; Kypke-Hutter et Malisch 1989 ; Willett et al., 1989 ; Sewart et Jones, 1996 ; Krokos et al., 1996 ; Focant et al., 2003).
Pour les teneurs en HAP des laits, peu de données sont disponibles dans la littérature. L'étude menée par Grova et al. (2000) a démontré que les teneurs en HAP du lait variaient peu en fonction de la distance entre une source de pollution et l'exploitation laitière. Parmi les 16 HAP étudiés, seuls 5 congénères parmi les moins toxiques ont été détectés dans le lait, à savoir le naphtalène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène à des concentrations comprises entre 1 et 15 ng/g de matière grasse. Trois hypothèses relatives à la détermination du profil des molécules dans le lait ont été formulées :
- les HAP de faible poids moléculaire sont présents dans l'environnement en plus fortes concentrations que les autres congénères, engendrant ainsi leur présence dans les produits d'origine animale
- seuls les HAP de faible poids moléculaire (nombre de cycles strictement inférieur à 5) peuvent franchir les barrières épithéliales intestinales et mammaires
- la différence entre le profil des HAP de l'environnement et celui du lait peut résulter d'un métabolisme sélectif de ces molécules chez les ruminants laitiers

3.2. LES FACTEURS D'ELEVAGE

Les teneurs en PCDD/F dans le lait sont également dépendantes de facteurs d'élevage. En effet elles sont amenées à fluctuer en fonction de l'état physiologique de l'animal. Tuinstra et al. (1992) ont montré par exemple que suite à l'arrêt d'ingestion de PCDD/F chez des vaches laitières, la disparition des PCDD/F dans le lait était d'autant plus rapide que les réserves adipeuses corporelles étaient faibles. La mobilisation de ces réserves au cours du cycle de lactation peut ainsi avoir un impact significatif sur la teneur en PCDD/F du lait. En effet, lors des premières semaines suivant la mise-bas, les vaches laitières, ne parvenant pas à couvrir leurs besoins via l'alimentation, puisent dans leurs réserves corporelles. Plus tard dans la lactation, le phénomène inverse (apport nutritif en excès par rapport aux besoins) conduit à une prise de poids de l'animal (Jarrige, 1988 ; Thomas et al., 1999). Ainsi le pic de concentration en PCDD/F observé lors de l'excrétion du colostrum (Tuinstra et al. 1992) pourrait être la résultante de la contamination de la vache laitière durant sa phase de reconstitution des réserves corporelles de la lactation précédente, l'alimentation jouant un rôle croissant au cours de la lactation dans ce processus. Enfin, l'état sanitaire des vaches laitières module les teneurs en PCDD/F dans le lait. En effet, Fries et al. (1999) ont constaté une augmentation des concentrations en PCDD/F fortement chlorés lors de l'infection de la glande mammaire. Ce phénomène peut être rapproché des modifications structurales des cellules de la glande mammaire lors d'une mammite (avec une augmentation de la perméabilité des barrières épithéliales mammaires, Fries et al., 1999). Comme pour les PCDD/F les niveaux de contamination en PCB et HAP peuvent fluctuer selon les saisons et plus particulièrement au cours de la lactation et en fonction des habitudes alimentaires des vaches (Krokos et al., 1996). En effet lors de la période estivale (animaux en pâture), l'ingestion involontaire de sol dont le niveau de contamination en POP est supérieur à celui de l'herbe peut représenter plusieurs centaines de grammes par jour (Fries et Paustenbauch, 1990). Il faut noter cependant le manque de données concernant le transfert, en condition contrôlée, des HAP du sol au lait. Il est en particulier nécessaire de connaître la part de molécules du sol, biodisponible dans l'organisme et potentiellement transférée vers le lait. Pour pallier à ce manque de données une expérimentation destinée à étudier le transfert des HAP du sol vers le lait a été réalisée. Ainsi, du sol argilo-calcaire a été prélevé au Domaine Expérimental de la Bouzule (ENSAIA, France) et contaminé avec six molécules (fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et benzo[a]pyrène) diluées dans de l'acétonitrile (20 ml pour 500 grammes), à hauteur de 10.000 ng/g MS pour chaque molécule. Le sol contaminé a été administré quotidiennement et pour une période de 21 jours à des vaches laitières Prim'Holstein via une fistule ruminale. Les résultats de cette étude n'ont pas révélé d'augmentation significative de la teneur en molécules mères (HAP) dans le lait au cours du temps. Cependant, l'apparition croissante (jusqu'à environ 1.6 % de la dose initiale de HAP) de métabolites dans le lait (figure 1) suggère le métabolisme des HAP après leur extraction du sol. L'hydroxypyrène a été le composé le plus abondant. Ainsi, le transfert de HAP du sol vers le lait apparaît limité. La présence de métabolites peut poser quant à elle de nouvelles questions de sécurité alimentaire.

3.3. TRANSFERT DIFFERENTIEL DES HAP, PCDD/Fs ET PCB

Les études visant à caractériser le transfert des POP chez le ruminant laitier nous amènent à distinguer deux familles de molécules : les PCDD/F et les PCB considérés comme rémanents et bioaccumulables dans les produits animaux et les HAP considérés comme très largement biotransformés chez les animaux supérieurs. Le devenir de ces molécules chez le ruminant et le transfert éventuel de la molécule mère ou des métabolites vers les produits animaux reste aujourd'hui des questions de recherches même si les travaux publiés récemment apportent des éléments de compréhension indéniables. Si les caractéristiques physico-chimiques de ces molécules sont bien décrites, leur interaction avec le métabolisme du ruminant n'est pas encore bien documenté. Les chapitres suivants indiquent en particulier que les prédictions basés sur l'hydrophobicité, propriété physico-chimique souvent retenue comme paramètre prédictif, ou l'extrapolation à un ensemble de molécules d'une même famille du comportement de l'un des congénères étudiés (ex. 2,3,7,8 TCDD pour les PCDD/F) n'est pas satisfaisante.

3.3.1. Transfert des HAP vers le lait

L'étude du transfert des HAP non chlorés dans la chaîne alimentaire terrestre a été sérieusement freinée du fait que cette famille est considérée comme fortement métabolisée. Ces molécules ont néanmoins une toxicité reconnue et sont émises à hauteur de 250 tonnes par an en France. La cible était le transfert en amont de la chaîne alimentaire avec le ruminant laitier comme modèle animal. Les approches scientifiques développées se situent à tous les échelons de la chaîne "fourrage-lait" et visent à caractériser le devenir et le transfert des micropolluants au sein de l'organisme Les laits d'exploitations agricoles

laitières (dont la production est de type conventionnel) situées à proximité de sources mobiles (trafic sur autoroutes, figure 2) et de sources stationnaires (cimenterie, aciérie, incinérateur) ont été collectés en vue de l'analyse de HAP. Des exploitations agricoles "témoins" éloignées de toutes sources de contamination potentielles (30 km) ont également été sélectionnées. Les analyses de HAP (norme NF ISO 15302 : quantification par CGMS en mode "Single Ion Monitoring" utilisant des standards deutérés) ont révélé la présence de HAP dans tous les laits collectés. Les concentrations totales (somme des HAP détectés) ont varié d'un facteur 1,5 entre les exploitations agricoles exposées à une ou deux sources (30 ng g^{-1} MG) et les exploitations agricoles témoins (20 ng g^{-1} MG) mais ces différences n'ont pas été significatives. Sur les 16 HAP recherchés, seuls 10 composés comportant moins de 4 cycles aromatiques ont été détectés (naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénantrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène) et 6 seulement l'ont été dans tous les laits (naphtalène, fluorène, anthracène, fluorantène, pyrène, benzo[a]anthracène) (Grova et al, 2002a).

La présence de ces molécules dans les laits conventionnels a nécessité la mise en place d'expérimentations en situation contrôlées afin de préciser le transfert vers le lait de quelques molécules modèles (Grova et al. 2002b). Ainsi, un transfert différentiel a été observé pour les HAP. Trois HAP marqués au ^{14}C (Phénanthrène, Pyrène et Benzo[a]Pyrène ayant respectivement des log K_{ow} de 4,3, 4,5 et 6,5) et une dioxine (2,3,7,8 TCDD) ont été administrés à des chèvres en lactation. Les résultats indiquent une différence très significative de comportement entre les 4 molécules étudiées. En s'appuyant sur la part de radioactivité initialement introduite et excrétée dans le lait, 3 niveaux d'excrétion ont été observés : la TCDD avec un taux de 7,8%, le couple Phénanthrène et Pyrène avec respectivement 1,5 et 1,9% et le Benzo[a]Pyrène avec 0,2% peu transféré vers le lait. Le taux de radioactivité associé aux Benzo[a]Pyrène, Phénanthrène et Pyrène dans les urines (respectivement 6%, 11%, 40%) suggère une biotransformation conséquente. Les résultats d'une étude (données en cours de publication) visant à quantifier ce phénomène de biotransformation pour le phénanthrène montrent une importante biotransformation de ce composé par l'organisme animal : les concentrations maximales de phénanthrène (41 ng/ml) et de ses métabolites (209 ng/ml) ont été détectées dans le lait 7 heures après l'ingestion orale. Les 3- et 2- OHphénanthrene ont été les métabolites majeurs. Cette étude a montré pour la première fois que la radioactivité liée à des HAP distribués par voie orale à des ruminants en lactation est faiblement mais effectivement transférée vers le lait. Les assertions sur la part de composés métabolisés reposent néanmoins sur une interprétation de la part excrétée par voie urinaire et sur la fraction du lait dans laquelle la radioactivité est présente. Des travaux plus récents (Grova et al 2005) ont permis de préciser le phénomène de biotransformation des HAP au sein de l'organisme et la partition des molécules natives et de leurs métabolites dans les produits d'excrétion, un apport unique de phénanthrène a été administré par voie orale chez des chèvres en lactation. La molécule native et ses métabolites ont été recherchés dans le sang, les urines, les fèces, le lait et certains tissus (foie, reins). Les métabolites identifiés ont été les suivants : les 1,2,3,4 et 9 OH-Phe et le 9,10-diOH-Phe. Pour ce qui est du lait de chèvre, les concentrations maximales de phénanthrène (41 ng ml^{-1}) et de ses métabolites (209 ng ml^{-1}) ont été détectées 7 heures après l'ingestion orale. Les 3- et 2- OH-Phe ont été les métabolites majeurs.

En terme de sécurité alimentaire, il conviendrait donc de s'intéresser au potentiel toxique à la fois des molécules parents et de leurs métabolites.

332. Transfert des PCDD/Fs et PCB vers le lait

Le tableau 5 indique les valeurs des coefficients de transfert "aliment-lait" déterminées par plusieurs auteurs. Si les valeurs oscillent entre 1% et 50% il convient de préciser que tous les congénères PCDD/F peuvent être retrouvés dans le lait. Pour les composés dont le log K_{ow} est supérieur à 6,5, le transfert décroît avec l'augmentation du log K_{ow}. Quelques exceptions doivent cependant être signalées parmi les PCDF (2,3,7,8 TCDF, 1,2,3,7,8 PeCDF, 1,2,3,7,8,9 HxCDF) pour lesquels on attribue un transfert faible du fait d'une dégradation hépatique.

Afin de préciser les modalités de transfert des PCDD/F et des PCB du fourrage vers le lait, du foin « naturellement » contaminé en dioxines (OMS-PCDD/F-TEQ : 2 pg/g MS et PCB (OMS-PCB dioxin-like-TEQ : 0,38 pg/g MS) a été collecté à Gilly sur Isère (2002) et distribué de manière contrôlé à des chèvres en lactation (800 g/j). Les résultats de cette étude ont révélé l'obtention rapide (dès les premières semaines) d'un plateau d'équilibre dans le lait pour les PCB "dioxin-like" (passage de 1,5 pg/g MG dans le lait témoin à environ 2,5 pg/g MG au plateau). Pour les PCDD/F l'obtention d'un plateau n'a été obtenu qu'après 3 mois (les concentrations sont passées de l'ordre de 6 pg/g MG dans le lait témoin à plus de 30 pg/g MG). Ainsi les cinétiques de transfert entre les deux familles PCDD/F et PCB sont apparues relativement distinctes et un comportement différentiel des molécules a été noté. La figure 2 ci-dessous qui présente les profils des PCDD/F dans le foin contaminé et le lait révèle des profils très différents entre les deux matrices et suggère une biotranformation significative dans l'organisme animal de certains congénères (l'OCDD en particulier). Cette observation va dans le sens de l'hypothèse d'une biotransformation plus ou moins prononcée des différents congénères par le ruminant (Firestone et al., 1979 ; Rappe et al., 1987 ; McLachlan et al., 1990 ; Olling et al., 1991 ; Fries et al., 1999). Selon Gardner et al. (1976) et Willett et al. (1989), les PCB seraient partiellement dégradés chez la vache laitière, notamment lors de la fermentation ruminale.

3.3.3. Un transfert lié à l'hydrophobicité et à la susceptibilité métabolique des composés

Les résultats précédemment exposés ont été obtenus sur deux familles de molécules classiquement séparées lors de leur classement en terme de risque pour l'aval de la chaîne alimentaire terrestre. Les PCDD/F et les PCB considérés comme rémanents et bioaccumulables dans les produits animaux et les HAP considérés comme très largement biotransformés chez les

animaux supérieurs. Nos résultats sont en accord avec cette vision globale puisque les coefficients de transfert sont plus élevés pour les deux premières familles que pour les HAP. Néanmoins dans les deux cas il y a de grosses différences au sein d'une même famille. Pour les PCB le taux de transfert varie de 5 à 90%, pour les PCDD/F de 1 à 40% et pour les HAP de 0,5 à 8%. La relation entre l'hydrophobicité des molécules et leur transfert vers le lait n'explique pas le comportement de tous les congénères. Les composés PCB et PCDD/F biotransformés ont un transfert inférieur à celui potentiellement prédit par leur hydrophobicité. Ces constats sont en cohérence avec la remise en question de l'hydrophobicité comme seul déterminant du devenir des polluants organiques lipophiles dans la chaîne alimentaire aquatique (Baussant *et al.,* 2000 ; Dearden, 2002) ou terrestre (Fries *et al*, 2002). Les mécanismes responsables de ces différences de comportement marquées seraient la biotransformation et la difficulté d'absorption. Pour les HAP, l'augmentation de l'exposition ne se traduit pas par une augmentation des teneurs en molécules natives dans le lait. Seule une augmentation des métabolites est observée. Tout se passe comme ci l'organisme du ruminant répondait à une augmentation d'exposition par une activation de sa capacité de biotransformation, les teneurs en molécules natives n'augmentant que légèrement, alors que les métabolites augmentent très fortement dans la circulation générale. Ces métabolites sont beaucoup moins hydrophobes que les molécules natives et nous avons pu montrer la part importante de leur excrétion par voie urinaire.

La question qui reste en suspens est le lien éventuel entre hydrophobicité et biotransformation, sur lequel il n'est pas possible de trancher actuellement. Pour les congénères PCDD/F ou PCB dont le transfert calculé est très faible, l'hypothèse d'une biotransformation (non démontrée dans nos travaux mais suspectée d'après la bibliographie) non négligeable est avancée. Pour deux PCB très voisins, même nombre de substitutions, $\log K_{ow}$ proche, l'hypothèse d'une très grande différence d'absorption expliquée par une différence de propriétés physico-chimiques ne se justifie pas. Par contre, une spécificité de liaison avec le système enzymatique mono-oxygénase est accréditée par la bibliographie. A titre d'exemple, les résultats obtenus sur des molécules de trois familles de PBT (Persistant Bioaccumulative and Toxic chemicals) les régressions à partir de l'hydrophobicité des molécules (Kenaga, 1980 ; Travis et Arms, 1988 ; Chiao *et al.,* 1994; Veerkamp et ten Berge, 1995) couramment utilisées pour prédire le devenir des polluants organiques lipophiles sont clairement remises en cause. L'intérêt des trois familles PCDD/F, PCB et HAP est la diversité de la susceptibilité métabolique et la plage de variation de l'hydrophobicité ($\log K_{ow}$ allant de 4,5 à 8,2). L'influence couplée de l'hydrophobicité et de la susceptibilité métabolique est sensible pour l'ensemble de ces polluants puisque ces deux facteurs nous ont permis de discuter les différences de comportement observées. L'hydrophobicité croissante correspond à une biotransformation moindre avec de nombreuses exceptions (substitutions des PCB, cas de trois furanes) ce qui engendre globalement une augmentation du transfert lorsque $\log K_{ow}$ augmente mais elle devient limitante au-delà d'une valeur située entre 6,3 et 6,5 (c'est le cas pour le B[a]P), réduisant alors l'absorption.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Il est manifeste que les POP présents dans les fourrages sont transférables vers les produits animaux et le lait en particulier. Cependant ces transferts sont dépendants d'une part, des modalités de dépôts liés aux conditions environnementales et aux propriétés physico-chimiques des molécules et d'autre part, de l'aptitude des POP à être extrait des matrices alimentaires. La connaissance des niveaux de polluants dans les fourrages met en évidence la présence des polluants dans tous les types de milieux agricoles, seuls la concentration et les profils détectés varient. Les animaux sont donc susceptibles d'ingérer des quantités plus ou moins importantes de fourrages contaminés. A ce stade il conviendra en particulier de préciser les effets du compartiment ruminal sur la biodisponibilité des polluants. Il faut rappeler également que le ruminant peut ingérer involontairement des quantités de sol non négligeables dont le niveau de contamination est supérieur à celui des fourrages. Dans un deuxième temps, l'analyse des mécanismes d'absorption, de biotransformation et de transfert devra être poursuivie. Cette étape nécessite à la fois des approches de type toxicocinétique qui permettent de caractériser les processus d'absorption et d'élimination des molécules chez le ruminant laitier et des approches analytiques des plus sophistiquées (GC-HRMS et/ou GC-MS/MS) pour la détection et la quantification des molécules parents et de leurs métabolites. Par ailleurs les activités humaines étant susceptibles de produire de nouvelles molécules polluantes à l'origine de nouveaux risques il conviendrait de développer une démarche scientifique visant à caractériser et à évaluer les risques de transfert dans la chaîne alimentaire. Il y donc là de véritables champs d'investigation qui représentent des enjeux actuels réels en terme de sécurité des aliments.

Remerciements

Ces travaux ont pu être réalisés grâce au soutien de la Région Lorraine, l'INRA, l'ADEME. Une collaboration scientifique avec les chercheurs du LABERCA a permis les avancées significatives dans le domaine de la biotransformation des POP.

REFERENCES

Ademe 2004. Dioxines et polluants organiques persistants. Journées techniques nationales, 10-11 mars 2004. Paris.
Baker J.I., Hites R.A. 1999. Environ. Sci. Technol., 33, 14-20.
Bakker M.I., Casado B., Koerselman J.W., Tolls J., Kollöffel C. 2000. The Sci. Tot. Environ., 263, 91-100.
Bakker M.I., Tolls J., Kollöffel C. 2001. American Chemical Society, Chapter 16, 218-236
Barber J.L., Kurt P.B., Thomas G.O., Kerstiens G., Jones K.C. 2002. Environ. Sci. Technol., 36, 4282-4287.
Baussant T, Sanni S, Skadsheim A, Jonsson G, Borseth JF, Gaudebert B, 2000. Environ Toxicol Chem, 20 : 1185-1195
Beaune P.H. et Loriot M.A. 2000. Medecine Science, 16 (10), 1051-1056
Bennett D.H., McKone T.E., Matthies M., Kastenberg W.E. 1998. Envir. Sci. Technol., 34, 4023-4030.
Beyer A., Mackay D., Matthies M., Wania F., Webster E. 2000 Environ. Sci. Technol., 34, 699-703.
Blais J.M., Kimpe L.E., Backus S., Comba M., Schindler D.W. 2003. Environ. Toxicol. Chem., 22, 126-133.
Brouwer A., Ahlborg U.G., van Leuwen F.X.R., Feeley M.M. 1998. *Chemosphere*, 37, 1627-1643.
Bryselbout C., Henner P., Carsignol J., Lichtfouse E., 2000. Analusis, 28, 4, 32-35.
Chevreuil M., Duclos Y., Garmouma M., Ollivon D. 1995. Congrès international de Rouen, SEFA, p.23-36.
Chiao F.F., Currie R.C., McKone T.E., 1994. CalTOX, Final Draft Report
Citepa 2004. Rapport sur les émissions dans l'air en France. 12p.
Clauss B. et Acker L. 1975. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung, 159, 129-137.
Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe 1998. Protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants, Genève.
Crépineau C., Rychen G., Feidt C., Le Roux Y., Lichtfouse E., Laurent F. 2003. J. Agric. Food Chem, 51, 4841-4845.
Crépineau -Ducoulombier C., Rychen G. 2003. Agronomie, 23, 345-348.
Dearden JC, 2002. J Braz Chem Soc, 13, 754-762
Domingo J.L., Schuhmacher M., Agramunt M.C., Llobet J.M., Rivera J., Müller L. 2002. Environ. Internat. 28, 19-27.
Eisenreich S. et Strachan M.J. 1992. Workshop Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 58p
Eitzer B.D. 1995. Chemosphere, 30, 1237-1248.
Firestone D., Clower M. Jr, Borsetti A.P., Teske R.H., Long P.E. 1979. J. Agric. Food Chem., 27, 1171-1177.
Focant J.F., Pirard C., Massard A.C., de Pauw E. 2003. Chemosphere, 52, 725-733.
Fries GF, Paustenbauch DJ, 1990. J. Toxicol.Environ. Health 29,1-43
Fries G.F., Paustenbach D.J., Mather D.B., Luksemburg W.J. 1999. Environ. Sci. Technol., 33, 1165-1170.
Fries G.F., Paustenbach D.J., Mather D.B., Luksemburg W.J., 2002. Envir Sci.Technol., 33, 1165-1170
Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Moteley-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. Chevreuil M. 2002. Rapport PIREN-Seine 31p.
Gardner A.M., Righter H.F., Roach J.A. 1976. Journal-Association Of Official Analytical Chemists, 59, 273-277.
Granier L. 1991. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 160 p.
Grova N, Feidt C, Crépineau C, Laurent C, Lafargue PE, Hachimi A, Rychen G, 2002a. J Agri Food Chem, 2002, 50, 4640-4642
Grova N, Feidt C, Laurent C, Rychen G 2002b International Dairy Journal, 12, 1025-1031.
Grova N., Laurent C., Feidt C., Rychen G., Lichtfouse E. 2000. Euro. J. Mass Spectrom., 6, 457-460.
Grova N, Monteau F, Le Bizec B, Feidt C, André F, Rychen G, 2005. J Anal Tox, 29, 1-7
Harrison N., de M. de Gem M.G., Starting J.R., Wright C., Kelly M., Rose M. 1996. Chemosphere, 32, 453-460.
Hippelein M., Kaupp H., Dörr G., McLachlan M.S., Hutzinger O. 1996. Chemosphere, 32, 1605-1616
Howsam M., Jones K.C., Ineson P. 2000. Environ. Poll., 108, 413-424.
IPCS 1998. International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation (Ed), Geneva, 883p.
Jan J., Zupancic-Kralj L., Kralj B., Marsel J. 1994. Chemosphere, 29, 1603-1610.
Jarrige R. 1988. Alimentation des bovins, ovins et caprins. Ed. INRA, France, 471p.
Kenaga, E.E.,1980. Env Sci Technol, 14, 553-556
Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C. 1999. Environ. Poll., 106, 369-380.
Koeleman M., Janssen vd Laak W., Ietswaart H. 1999. The Sci.Tot. Environ., 235, 347-349.
Krokos F., Creaser C.S., Wright C., Startin J.R. 1996. Chemosphere, 32, 667-673.
Kypke-Hutter K. et Malisch R. 1989. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung, 188, 127-134.
Laurent C., Feidt C., Laurent F. Etat de l'art sur les transferts de polluants organiques et métalliques du sol vers l'animal. Ademe, 240p. A paraître
Lohman K., Seigneur C. 2001. Chemosphere, 45, 161-171.
Lohmann R., Jones K.C. 1998. The Sci. Tot. Environ., 219, 53-81.
MacLachlan M.S. 1999. Environ. Sci. Technol., 33, 1799-1804.
Malanichev A., Mantseva E., Shatalov V., Strukov B., Vulyh N. 2004. Environ. Poll., 128, 279-289.
McLachlan M.S., Thoma H., Reissinger M., Hutzinger O. 1990. Chemosphere, 20, 1013-1020.
Meharg A., Wright J., Dyke H., Osborn D.1998. Environ. Poll., 99, 1, 29-36
Meneses M., Schumacher M., Domingo J.L. 2002. Chemosphere, 46, 1393-1402.
Müller J.F., Hawker D.W., McLachlan M.S., Connel D.W. 2001. Chemosphere, 43, 507-515.
Olling M., Derks H.J.G.M, Berende P.L.M, Liem A.K.D., Jong A.P.J.M. 1991. Chemosphere, 23, 1377-1385.
Paterson S., Mackay D., Gladman A. 1991. Chemosphere, 23, 539-565.
Rakotonaivo R., 2004. Mémoire de DEA ENSAIA LSA-INPL,25p.
Ramos L., Eljarrat E., Hernandez L.M., Alonso L., Rivera J., Gonzalez M.J. 1997. Chemosphere, 35, 2167-2179.
Rappe C., Nygren M., Lindström G., Buser H.R., Blaser O., Wüthrich C. 1987. Environ. Sci. Technol., 21, 964-970.
Schmid P. et Schlatter C. 1992. Chemosphere, 8, 1013-1030.
Schumacher M., Nadal M., Domingo J.L. 2004. Environ. Sci. Technol., 38, 1960-1969.
Sewart A. et Jones K.C. 1996. Chemosphere, 32, 2481-2492.
Simonich S.L., Hites R. A. 1994. Envion. Sci. Technol., 28, 939-943.
Sims R.C. et Overcash M.R. 1983. Residue reviews, 88, 1-68
Slob W., Olling M., Derks H.J., de Jong A.P. 1995. Chemosphere, 31, 3827-3838.
Smith K. E.C., Thomas G.O., Jones K.C. 2001. Environ. Sci. Technol., 35, 2156-2165.

Smith K.E.C. et Jones K.C. 2000. Sci. Tot. Environ., 246, 207-236.
Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M. 2004. Chemosphere, 55, 501-514.
Thomas G.O., Jones J.L., Jones K.C. 2002. Environ. Sci. Technol., 36, 2372-2378.
Thomas G.O., Sweetman A.J., Jones K.C. 1999. Chemosphere, 39, 1533-1544.
Thomas G.O., Smith K.E.C., Sweetman A.J., Jones K.C. 1998 Environ. Poll., 102, 11-128.
Tuinstra L.G.M.Th., Roos A.H., Berende P.L.M., van Rhijn J.A., Traag W.A., Mengelers M.J.B. 1992. J. Agric. Food Chem., 40, 1772-1776
Travis CC, Arms AD, 1988. Environ Sci Technol, 22, 271-274
Van den Berg M.J., Birnbaum L.S., Bosveld B.T.C., Brunström B., Cook P. 1998. Environ. Health Perspectives, 106, 775-792.
Van Pul W.A.J., de Leeuw F.A.A.M., Van Jaarsveld J.A., Van der Gag M.A., Sliggers C.J. 1998. Chemosphere, 37, 113-141.
Veerkamp W, Ten Berge W, 1995. Human exposure to soil pollutants. Reference manual. The Hague
Welsch-Pausch K., MacLachlan M.S. 1998. Environ. Poll., 102, 129-137.
Welsch-Pausch K., McLachlan M.S., Umlauf G. 1995. Environ. Sci. Technol., 29, 1090-1098.
Wild S.R., Jones K.C. 1992. Atmosph. Environ. vol 26a, 7, 1299-1307.
Willett K.L., Loerch S.C., Willett L.B. 1989. Journal Of Veterinary Diagnostic Investigation: Official Publication Of The American Association Of Veterinary Laboratory Diagnosticians, 1, 120
Willett L.B., Liu T.T., Durst H.I., Smith K.L., Redman D.R. 1987. Fundamental And Applied Toxicology: Official Journal Of The Society Of Toxicology, 9, 60-68.

TABLEAUX ET FIGURES

Produits de synthèse		Sous-produits involontaires des processus industriels et de combustion
Pesticides	Produits industriels	
Hexachlorobenzène	Hexabromobiphényl	HAP
Mirex	PCB	PCDD
Toxaphène		PCDF
DDT		
Lindane (HCH)		
Aldrine		
Chlordane		
Dieldrine		
Heptachlor		
Endrine		

Tableau 1 : Liste des POPs établie dans le cadre du Protocole d'Aarhus et de la Convention de Stockholm

	Welsh-Pausch and Maclachlan (1998)	Schumacher et al (2002)	Rakotonaivo (2004)
Composés	Herbe (ng/kg)	Herbe cimenterie (ng/kg)	Foin incinérateur (ng/kg)
2,3,7,8 TCDD	0,07	nd*	0,06
1,2,3,7,8 PeCDD	0,07	0,04	0,65
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,09	0,08	0,64
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,27	0,10	0,68
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,19	0,06	0,61
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	3,07	0,62	4,65
OCDD	24	1,68	10,33
2,3,7,8 TCDF	0,89	0,21	0,35
1,2,3,7,8 PeCDF	0,24	0,11	0,62
2,3,4,7,8 PeCDF	0,28	0,11	1,00
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,21	0,11	1,18
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,09	0,10	1,37
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,04	nd	0,20
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,08	0,10	1,73
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,20	0,39	4,69
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,10	0,06	0,35
OCDF	1,3	0,43	1,49

Tableau 2 : Teneurs en PCDD/F dans les fourrages
*nd : non détecté

Espèces végétales	Concentration (ng/g)	Composés	Lieu de prélèvement	Auteurs
Herbe	142	Σ 16 HAP	Bord de route (13 000 véhicules/jour)	Müller et al (2001)
Herbe	1461	Σ 16 HAP	Bord d'autoroute (F)	Bryselbout et al (2000)
Ray-grass	100 à 900	Σ 24 HAP	Zone rurale (UK)	Smith et al (2001)
Fetuque	136 à 510	idem	Idem	
Houlque laineuse	120 à 730	idem	Idem	
Herbe	153	Σ 16 HAP	Zone urbaine (UK)	Meharg et al (1998)
Herbe	900	Σ 16 HAP	Bord d'autoroute urbaine (F)	Crépineau et al (2003)
Herbe	25	Σ 16 HAP	Pâture rurale	Crépineau -Ducoulombier et Rychen (2003)
Plantain	200 à 1 700	Σ 8 HAP	Zone urbaine (NL)	Bakker et al (2000)

Tableau 3 : Teneurs en HAP dans les fourrages

Figure 1. Concentration moyenne de 2-hydroxyfluorène, 3-hydroxyphénanthrène et 1-hydroxypyrène (en ng/ml) excrétée au cours de la traite du soir.

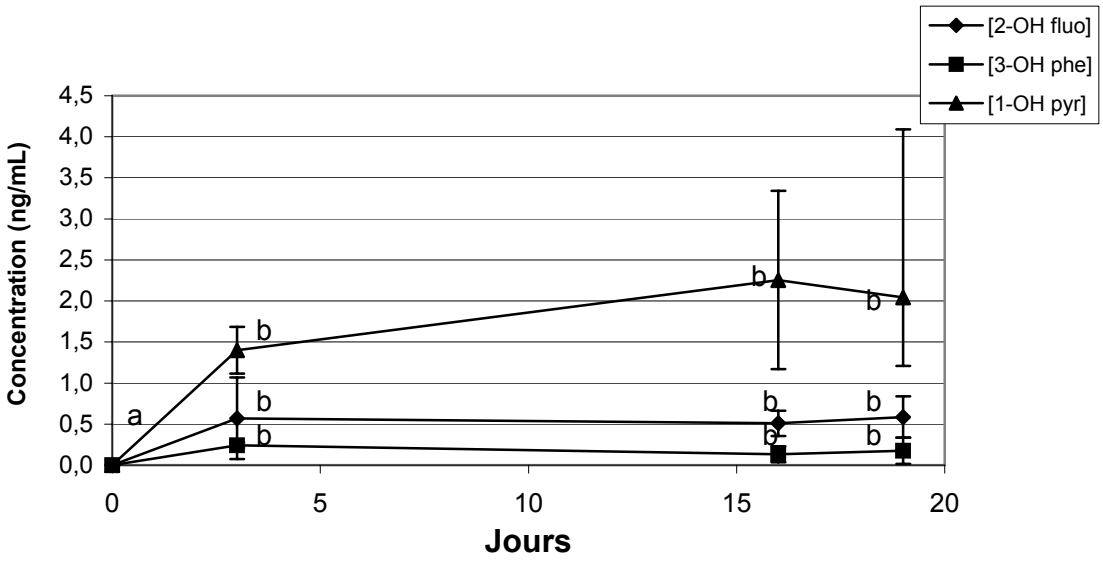

Figure 2 : Comparaison des profils de PCDD/F entre le foin contaminé et le lait de chèvre

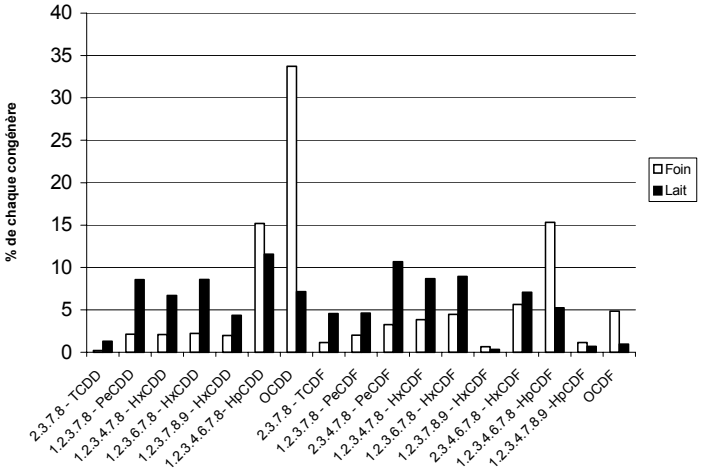

Tableau 4. Pourcentage cumulé de la part de radioactivité retrouvée dans le lait, les urines et les fèces (0-103 h) suite à une ingestion unique de HAP et de TCDD (2,5 10^6 Bq) chez des chèvres en lactation International Dairy Journal, 2002, 1025-1031

% à 103 heures	Phénanthrène	2,3,7,8-TCDD	Pyrène	Benzo[a]pyrène
Lait	1,5	7,8	1,9	0,2
Urine	40,4	0,7	11,4	6,3
Fèces	21,7	20,3	25,5	88,2
Organisme	36,3	71,2	61,2	5,3

	McLachlan et al (1990)	Slob et al (1995)	Fries et al (1999)	Rakotonaivo (2004)
Composés	Bovin	Bovin	Bovin	Caprin
2,3,7,8 TCDD	35	15	35	52,8
1,2,3,7,8 PeCDD	33	10	28	33,1
1,2,3,4,7,8 HxCDD	17	5,6	18	23,7
1,2,3,6,7,8 HxCDD	14	6,4	16	25,0
1,2,3,7,8,9 HxCDD	18	3,1	12	15,0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	3	0,6	1,8	5,4
OCDD	4	0,1	0,3	1,7
2,3,7,8 TCDF	nd*	nd	Nd	10,2
1,2,3,7,8 PeCDF	Nd	nd	Nd	14,3
2,3,4,7,8 PeCDF	25	12	18	29,4
1,2,3,4,7,8 HxCDF	Nd	4,3	5,7	21,8
1,2,3,6,7,8 HxCDF	16	3,6	11	18,0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	Nd	nd	Nd	3,0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	14	4,2	8,4	12,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	3	0,4	1,4	2,7
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	8	0,5	Nd	3,5
OCDF	1	nd	0,1	0,9

Tableau 5 : Valeurs des coefficients de transfert aliment-lait (%) cités dans la bibliographie ou acquis dans nos expérimentations, *nd : non déterminé