

Quels outils pour évaluer le transfert de polluants organiques du sol vers le lait ?

Cyril Feidt, Guido Rychen

► **To cite this version:**

Cyril Feidt, Guido Rychen. Quels outils pour évaluer le transfert de polluants organiques du sol vers le lait ?. Journées techniques nationales ADEME, Feb 2005, Paris, France. hal-02760641

HAL Id: hal-02760641

<https://hal.inrae.fr/hal-02760641>

Submitted on 4 Jun 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.

Quels outils pour évaluer le transfert de polluants organiques du sol vers le lait ?

Cyril FEIDT et Guido RYCHEN

Laboratoire Sciences Animales

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

INPL-INRA-UHP

2, avenue de la Forêt de Haye BP 172

54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

Tél. : 03 83 59 58 91 – Fax : 03 83 59 58 89 – cyril.feidt@ensaia.inpl-nancy.fr

Introduction

Le ruminant au pâturage est exposé aux polluants organiques persistants (POP) via l'ingestion de fourrage mais également via l'ingestion de sol. Or le sol est souvent considéré comme un réservoir potentiel de polluants, notamment pour des polluants organiques fortement lipophiles que leur hydrophobicité rend particulièrement affines pour le compartiment matière organique ou de manière générale pour le complexe argilo-humique. Afin d'estimer le transfert vers le lait d'un polluant organique du sol, deux paramètres sont nécessaires :

- la quantité de vecteur ingérée
- le taux de transfert de l'ingéré au lait.

Plusieurs obstacles limitent la connaissance quantitative du transfert des POP du sol vers le lait. Ils sont liés soit à la grande variabilité de certains paramètres (ingestion de sol, valeurs de $\log K_{ow}$, ...) ou au faible nombre d'études ayant réellement mesuré en conditions contrôlées la biodisponibilité des POP du sol.

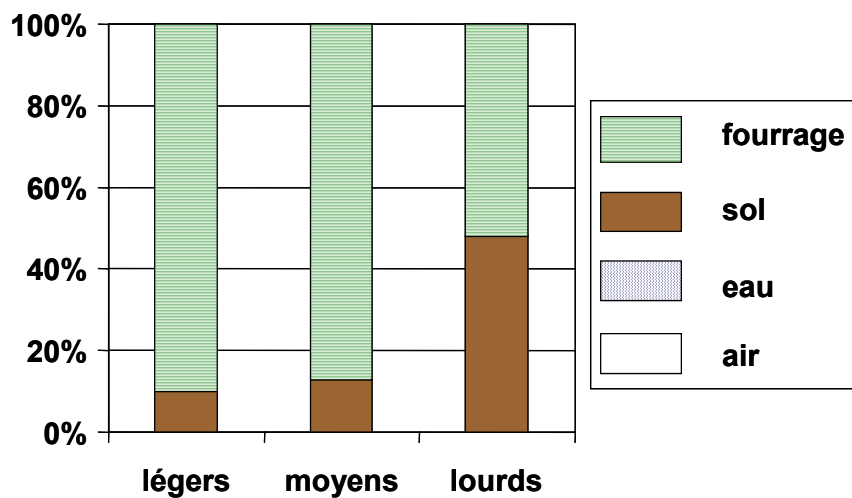
I. EVALUATION DE LA QUANTITE DE SOL CONSOMMEE

Les quantités de sol ingérées par un ruminant sont très variables (pour une revue se reporter à Laurent *et al.*, 2005). En conditions de pâturage classique pour les bovins laitiers nous avons pu estimer la quantité moyenne de sol ingérée par une vache laitière au pâturage à environ 500g de matière sèche par jour (Grova, 2003. La contribution de la matrice sol à l'exposition aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sur le site expérimental de la Bouzule (Meurthe-et-Moselle) peut ainsi atteindre 45% pour les HAP à 5 cycles et plus et environ 10% pour les HAP à 2 et 3 cycles (fig. 1 . Grova, 2003). Ces chiffres obtenus pour un

sol agricole "classique" montrent la nécessité de la prise en compte du sol comme vecteur d'exposition du ruminant.

A partir de la connaissance de la contamination de la matrice sol et d'une estimation de consommation de sol au pâturage de l'ordre de 500g MS/j (maximum envisageable 1000g MS/j), l'exposition via le sol peut être estimée. Il est alors nécessaire d'évaluer la disponibilité du polluant lié au sol.

Figure 1 : Parts respectives des différentes matrices ingérées dans l'exposition totale aux Hydrocarbures aromatiques polycycliques pour la vache laitière au pâturage



II. PRISE EN COMPTE DE LA DISPONIBILITE REDUITE

A l'heure actuelle il n'existe pas de données fiables permettant d'évaluer la disponibilité du polluant organique ingéré via le sol chez le ruminant, supposée plus faible que lorsque le polluant est ingéré pur ou via un dépôt sur le végétal. Des modèles développés sur la famille des dioxines intègrent ce phénomène de manière très simple, en extrapolant des résultats obtenus chez le rat. La concentration dans la matrice cible (lait ou tissu adipeux) est exprimée en fonction de la contamination des différentes matrices ingérées (ici 3 matrices sont prises en compte) et d'un coefficient de bioconcentration (BCF) calculé en conditions contrôlées. On obtient une équation du type :

$$C_{\text{MGlait}} = \text{BCF} \times [(P_{\text{matrice1}} \times C_{\text{matrice1}}) + (P_{\text{matrice2}} \times C_{\text{matrice2}}) + (P_{\text{matrice3}} \times C_{\text{matrice3}})]$$

avec C en ng/kg MG pour la matière grasse, C en ng/kg MS dans les matrices ingérées et P la part respective des matrices ingérées.

En général ce BCF est le ratio à l'équilibre entre la concentration dans la matrice animale cible et celle des fourrages ingérés. Il ne devrait donc pas être appliqué directement à la quantité ingérée liée au sol puisque la disponibilité est supposée réduite par rapport à celle d'un polluant déposé sur un fourrage. Deux auteurs (Lorber *et al.*, 1994 ; Fries, 2002)

utilisent un coefficient (B_{sol}) permettant de prendre en compte cette plus faible disponibilité, l'équation s'écrit alors :

$$C_{graisse} = BCF \times [(P_{sol} \times B_{sol} \times C_{sol}) + (P_{aliment1} \times C_{aliment1}) + (P_{aliment2} \times C_{aliment2})]$$

$$C_{MGlait} = BCF \times [(P_{sol} \times B_{sol} \times C_{sol}) + (P_{aliment1} \times C_{aliment1}) + (P_{aliment2} \times C_{aliment2})]$$

B_{sol} est fixé à **0,65** pour ces deux auteurs, ce qui signifie que 65% du polluant du sol est considéré comme absorbable.

D'un point de vue pratique soit l'approche protectrice est privilégiée avec une disponibilité de 100% y compris pour le compartiment sol, un tel coefficient n'est pas alors nécessaire, soit un tel coefficient est utilisé, la critique pouvant porter sur son réalisme car il correspond à une extrapolation du rat monogastrique au ruminant polygastrique et ne prend pas en compte les propriétés du sol.

L'utilisation des équations précédemment citées nécessitent la connaissance des facteurs de bioconcentration.

III. ESTIMATION DE LA CONCENTRATION DANS LA MATRICE ANIMALE CIBLE

Deux cas peuvent se présenter, soit des études ont déjà été réalisées et ont débouché sur l'estimation de paramètres quantitatifs de transfert (BCF), soit ces données ne sont pas disponibles. Le grand nombre de substances toxiques mises sur la marché ou coproduites fait que le deuxième cas est le plus fréquent. Des modèles dits multimédias proposent des équations permettant d'estimer le transfert du polluant à partir d'une de ses propriétés physico-chimiques, très souvent son hydrophobicité.

III.1 Existence de valeurs de transfert publiées

Une des familles de polluants organiques la plus étudiée est celle des dioxines regroupant les polychlorodibenzo-paradioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofurannes (PCDF). Les BCF ont été calculés pour 17 de ces congénères fréquemment retrouvés dans les produits animaux (tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs de BCF aliment-lait calculées pour les 17 congénères PCDD/F

Congénère	McLachlan <i>et al.</i> (1990)	Fries <i>et al.</i> (1999)
2,3,7,8-TCDD	5,9	5,7
1,2,3,7,8-PeCDD	5,2	3,9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,6	2,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,4	2,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,4	2,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,5	0,5
OCDD	0,7	0,01
2,3,7,8-TCDF	1,1	0,02
1,2,3,7,8-PeCDF	0,8	0,002

2,3,4,7,8-PeCDF	5,4	2,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,4	2,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,4	2,4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,1	1,4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	0,02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,5	0,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,3	0,7
OCDF	0,3	0,05

Les valeurs de BCF permettent de calculer la concentration obtenue dans la matière grasse du lait pour chaque congénère en faisant le produit BCF x concentration dans l'aliment. Globalement les BCF estimés dans les deux références bibliographiques citées convergent, exceptés pour quelques congénères comme la 2,3,7,8-TCDF ou la 1,2,3,7,8-PeCDF pour lesquelles il y a un rapport de plus de 1 à 10. La difficulté pour l'utilisateur est d'une part d'estimer la fiabilité et la dispersion des données (nombre d'animaux, nombre de répétitions, écarts-types, ...) pour une publication, et d'autre part lorsqu'il y a plusieurs références divergentes de faire un choix parmi celles-ci.

III.2 Intérêts et limites des modèles prédictifs

Les relations prédictives retenues par des modèles tels que CalTOX (CalTOX, 2003) ou HESP (Veerkamp et ten Berge, 1995) ont pour intérêt de s'appliquer à l'ensemble des polluants organiques y compris en l'absence de travaux réalisés spécifiquement pour ces molécules. Dans ces deux modèles les références bibliographiques justifiant les équations proposées sont Kenaga (1980) et Travis et Arms (1988). La concentration dans une matrice animale donnée (oeuf, lait, tissu adipeux) est estimée à partir de l'hydrophobicité du polluant, représentée par le logarithme du coefficient de partage octanol-eau ou $\log K_{ow}$.

Pour le transfert vers le lait Travis et Arms (1988) ont obtenu une relation positive entre $\log K_{ow}$ et excrétion via la matière grasse du lait avec une plage de variation de $\log K_{ow}$ très large, s'étalant de 2,81 (2,4-D) à 6,89 (Mirex).

La relation est du type : $\log BCF = a \times \log K_{ow} - b$ a, b > 0

C'est ce type de relation positive entre hydrophobicité et bioconcentration qui est systématiquement retenu, quelque soit le polluant et quelque soit le produit animal. L'intérêt est la simplicité du modèle, le BCF est obtenu via une simple équation linéaire qui ne nécessite qu'un seul paramètre le $\log K_{ow}$.

Il y a deux écueils dans la fiabilité de ces modèles. Le premier est l'importance de la valeur de $\log K_{ow}$ retenue. McKone (1994) a bien montré l'impact d'une incertitude concernant le $\log K_{ow}$ sur la prédiction du transfert. Le deuxième, de fond, concerne l'étendue de validité aux différentes classes de molécules organiques.

Le tableau 2 montre la valeur des coefficients de régression a et b calculés à partir de sources bibliographiques pour les congénères PCDD/F, ainsi que le coefficient de corrélation (r^2) et le nombre de congénères sur lequel la régression est basée. Le premier constat est que quelque soit la source la relation entre hydrophobicité et pourcentage du congénère transféré vers le lait est négative ($b < 0$). Ces résultats sont opposés aux modèles prédictifs habituellement utilisés. Si l'on applique la relation obtenue ($\log \text{BCF} = \log K_{ow} - 8,1$) par Travis et Arms (1988) aux congénères du tableau 1, on obtient un BCF de 0,07 pour la 2,3,7,8-TCDD, de 0,25 pour la 1,2,3,7,8PeCDD et de 4,5 pour l'OCDD contre respectivement 5,8, 4,6 et 0,01. En fait, la relation proposée par Travis et Arms (1988) n'est pas valable pour des $\log K_{ow}$ supérieurs à 6,5. L'US-EPA (2000a et 2000b) n'a d'ailleurs pas validé le modèle proposé par ces deux auteurs. Ces résultats, également en accord avec la synthèse réalisée par Fries (2002), montrent que la prédiction via une régression linéaire simple du comportement des polluants organiques n'est pas à ce jour possible à partir du seul $\log K_{ow}$ dans les écosystèmes terrestres. Deux raisons peuvent être avancées d'une part la biotransformation, d'autre part l'absorption.

Pour des $\log K_{ow}$ faibles (proches de 3), les molécules sont peu lipophiles et sont potentiellement biotransformées par les organismes supérieurs, leurs métabolites hydrophiles sont facilement excrétés. Leur BCF est donc faible. Les lignes grisées dans le tableau correspondent à une régression établie à partir des mêmes données mais en retirant des congénères fortement biotransformés. Pour les 3 références auxquelles cela a été appliqué la corrélation est nettement améliorée (tableau 2). Cette amélioration montre que l'hydrophobicité n'est pas le seul facteur explicatif du transfert des polluants organiques vers le lait.

Pour des congénères plus lipophiles ($\log K_{ow}$ de 4 à 6) la biotransformation est souvent plus faible mais l'absorption est élevée, le BCF est alors élevé.

Pour des molécules très lipophiles ($\log K_{ow}$ supérieur à 6,5), soit la biotransformation est encore plus faible, soit l'absorption est limitée par l'aptitude de ces molécules à se mouvoir dans les matrices aqueuses jusqu'aux barrières épithéliales.

La relation BCF, $\log K_{ow}$ n'est donc pas linéaire et peut être perturbée par une biotransformation importante des polluants que leur hydrophobicité ne permet pas d'anticiper.

De telles observations ont également été formulées chez le poisson pour lesquels apparaît une notion d'hydrophobicité optimale (une valeur de 6,35 est proposée) correspondant au maximum de bioconcentration et au-delà de laquelle la disponibilité décroît (Dearden, 2002).

Tableau 2 : Paramètres de l'équation permettant de relier la dose excrétée via le lait en % de la dose administrée à l'hydrophobicité des congénères PCDD/F ($y = a \times \log K_{ow} + b$)

Référence	a	b	r ²	n congénères
Firestone et al. (1979)	- 21,5	186	0,87	4
McLachlan et al. (1990)	- 18,1	158	0,76	13
Olling et al. (1991)	- 21,5	185	0,65	7
Tuinstra et al. (1992)	- 22,3	196	0,50	13
Fürst et al. (1993)	- 1,5	14	0,12	15
Fürst et al. (1993)*	- 2,7	24	0,31	13
Slob et al. (1995)	- 3,3	30	0,21	16
Slob et al. (1995)*	- 7,9	67	0,76	14
Fries et al. (1999)	- 15,5	133	0,58	14
Feidt et al. (non publiés)	- 11,9	108	0,30	17
Feidt et al. (non publiés)*	- 20,5	178	0,62	14

* paramètres obtenus en retirant les congénères biotransformés

IV. PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Plusieurs axes sont en cours d'investigation en partenariat avec l'ADEME.

Un premier axe concerne l'ingestion de sol, avec l'acquisition de données plus nombreuses sur les quantités de sol ingérées au cours d'une année par une vache laitière.

Dans un deuxième axe, l'effet de la matrice sol sur la disponibilité du polluant est étudié via des modèles *in vitro* et *in vivo*. L'objectif est d'établir une relation entre concentration dans le sol, nature du sol et quantité absorbable par le ruminant.

Le troisième axe concerne l'amélioration des modèles prédictifs. L'apport d'un deuxième paramètre prenant en compte l'aptitude d'un polluant à être biotransformé par l'organisme animal est en cours d'évaluation, sachant que la méthode d'estimation de ce paramètre est à l'étude.

Le quatrième axe prend en compte pour les molécules biotransformées un transfert de potentiel toxique via les métabolites.

Conclusion

Le transfert des polluants organiques vers les produits animaux est mal connu, l'effet du sol comme voie d'exposition l'est encore plus. L'évaluation du risque nécessite néanmoins d'estimer ce transfert. Plusieurs situations apparaissent :

- Si l'évaluation est menée sur des molécules déjà étudiées et pour lesquelles des coefficients de transfert ont déjà été publiés ; ces derniers peuvent alors être utilisés tels quels en considérant une disponibilité de 100% du polluant du sol dans une approche protectrice ou modulés par un coefficient réducteur.
- En l'absence de données sur le transfert des molécules, il est nécessaire d'avoir recours aux modèles prédictifs. Les équations tirées des résultats de Travis et Arms (1988) peuvent néanmoins être appliquées en l'absence de résultats sur les molécules étudiées sous deux conditions à remplir simultanément :
 - les molécules sont considérées comme non ou très peu biodégradées
 - les molécules ont un $\log K_{ow}$ inférieur ou égal à 6,5.

Dans tous les cas, le niveau de connaissance réduit impose une grande prudence, la citation systématique des sources bibliographiques et un recul par rapport aux résultats obtenus qui devrait au moins transparaître via une estimation de l'incertitude ou de la variabilité.

Références bibliographiques

CalTOX draft final, A Multimedia Total Exposure Model for Hazardous Waste Sites, Part III : The Multiple Pathway Exposure Model, department of Toxic Substances Control, State of California, December 1993.

Dearden J.C., 2002. Prediction of environment toxicity and fate using quantitative structure activity relationship (QSARs). *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 : 754-762.

Firestone D., Clower M. Jr, 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. *J. Agric. Food Chem.*, 27 : 1171-1177.

Fries G.F., 2002. Transport of persistent organic pollutants to animal products: fundamental principles and application to health risk assessment. *In Human and Ecological Risk Assessment: Theory and Practice*, Paustenbach D.J. (ed) John Wiley & Sons, 873-893.

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. *Envir. Sci. Technol.*, 33 : 1165-1170.

Fürst P., Krause G.H.M., Hein D., Delschen T., Wilmers K., 1993. PCDD/PCDF in cow's milk in relation to their levels in grass and soil. *Chemosphere*, 27 : 1349-1357.

Grova N., 2003. Transfert et métabolisme des hydrocarbures aromatiques polycycliques vers le lait. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

- Kenaga E.E., 1980. Correlation of bioconcentration factors of chemicals in aquatic and terrestrial organisms with their physical and chemical properties. *Env. Sci. Technol.*, 14 : 553-556.
- Laurent C., Feidt C., Laurent F., 2005. Etat de l'art sur les transferts des polluants organiques et métalliques du sol vers l'animal, ADEME, sous presse.
- Lorber M., Clerverly D., Schaum J., Phillips L., Scweer G., Leighton T., 1994. Development and validation of an air-to-beef food chain model for dioxin-like compounds. *Sci. Total Environ.*, 156 : 39-65.
- McKone T.E., 1994. Uncertainty and variability in human exposure to soil contaminants through home-grown food : a Monte Carlo assessment. *Risk Analys.*, 14 : 449-463
- McLachlan M.S., Thoma H., Reissinger M., Hutzinger O., 1990. PCDD/F in an agricultural food chain. Part I : PCDD/F mass balance of a lactating cow. *Chemosphere*, 20 : 1013-1020.
- Olling M., Derks H.J.G.M, Berende P.L.M, Liem A.K.D., Jong A.P.J.M., 1991. Toxicokinetics of eight ¹³C-labelled polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans in lactating cows. *Chemosphere*, 23 : 1377-1385.
- Slob W., Olling M., Derks H.J., de Jong A.P. (1995). Congener-specific bioavailability of PCDD/Fs and coplanar PCBs in cows: laboratory and field measurements. *Chemosphere*, 31 : 3827-3838.
- Travis C.C., Arms A.D., 1988. Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, 22 : 271-274.
- US-EPA, 2000a. Ecological Soil Screening Level Guidance. Draft, July 10, 2000.
- US-EPA, 2000b. Ecological Soil Screening Level Guidance. Draft, Appendix 4-1. Exposure factors and bioaccumulation models for derivation of wildlife Eco-SSI. June 27, 2000.
- Veerkamp W. et ten Berge W., 1995. Human Exposure to Soil Pollutants (HESP). Reference manual. Shell International Petroleum Maatschappij B.V., The Hague, 25 janvier 1995.