

4

Contamination des différents compartiments de l'environnement

Le terme générique de dioxines regroupe en réalité deux classes de composés qui sont les polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF). Ces molécules, dont la plus connue est certainement la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*para*-dioxine (2,3,7,8-TCDD), appartiennent à la famille des hydrocarbures aromatiques halogénés. La formation de ces composés a pour origine certaines réactions chimiques, thermiques, photochimiques ou biochimiques. Leur présence naturelle dans l'environnement est donc fortement liée aux phénomènes de combustion du bois, mais aussi par des réactions de chloration au niveau des substances humiques dans la couche superficielle du sol. Il existe de nombreuses sources anthropogéniques liées à l'industrie du chlore et des produits chlorés (pesticides, traitements du bois), aux industries métallurgiques et sidérurgiques, à la combustion du charbon ou du fuel et à l'incinération des déchets (ménagers, industriels ou hospitaliers).

Pour le milieu aquatique, le déversement d'effluents de papeteries utilisant le chlore dans les processus de blanchiment constitue une source importante de contamination par les dioxines. Une estimation du rapport entre sources naturelles et anthropogéniques peut être faite d'après des études réalisées en mer Baltique montrant que des sédiments datant de plus de cent ans contiennent 10 fois moins de PCDD et PCDF que les sédiments récents (Kjelle et Rappe, 1995).

La principale source d'exposition humaine est l'alimentation (plus de 90 %) alors que l'exposition par inhalation est négligeable à l'exception bien sûr des conditions professionnelles particulières ou des accidents. En effet, les dioxines peuvent contaminer bon nombre d'aliments tels que les viandes, abats et volailles, les végétaux (céréales, fruits, légumes...), mais aussi les poissons, les œufs et certaines matières grasses (huiles, graisses...), sans oublier bien évidemment le lait et les produits laitiers.

L'étude des voies de contamination des denrées alimentaires est l'objet d'un grand intérêt et particulièrement le transfert potentiel des dioxines depuis les compartiments de l'environnement. L'ensemble des données présentées ici

provient essentiellement de la monographie du Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) qui a dressé une sorte d'état des lieux de la contamination des compartiments de l'environnement dans un grand nombre de pays (monographie IARC, 1997), de la compilation récente publiée par la Direction générale de l'environnement de la Commission des Communautés européennes (*European commission DG environment*, 1999) et enfin, d'un ouvrage de l'Agence suédoise de protection de l'environnement (*Persistent organic pollutants*, 1998).

Historique

Au sortir de la Seconde Guerre mondiale, l'Europe a subi une formidable transformation industrielle et agricole. Il s'agissait en effet de fournir de l'énergie, des matériaux, mais aussi des aliments, des vêtements et des médicaments après les destructions massives et les privations subies pendant plus de cinq ans. Cette transformation a été fortement basée sur l'industrie chimique, en particulier la pétrochimie et la chimie du chlore.

En effet, l'utilisation des produits chlorés a permis de relever les enjeux liés au mauvais état sanitaire et alimentaire de nombreux Européens. On peut dire que le DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis (4-chloro-phényl) éthane) a été un produit majeur ayant permis de surmonter cette période critique (Paul Müller qui découvrit les propriétés insecticides du DDT a reçu le prix Nobel en 1948). De même, les polychlorobiphényles (PCB) ont été associés au développement économique par leur utilisation dans de nombreuses activités industrielles (huiles diélectriques, fluides caloporteurs, huiles de coupe, matières plastiques, colles, encres d'imprimerie...). Ainsi, l'utilisation massive de ces composés a amené leur dispersion dans l'environnement sans préoccupation des impacts possibles à la fois pour l'homme et pour l'environnement.

Dès le début des années cinquante, on a vu augmenter le nombre d'oiseaux retrouvés morts, en particulier les rapaces. De plus, leur capacité de reproduction était fortement altérée. Les recherches pour identifier les agents causaux ont révélé des fortes teneurs en DDT et en mercure (lui aussi utilisé dans l'industrie et l'agriculture). Ces premières constatations ont été suivies de la recherche de ces composés dans d'autres types d'échantillons, ce qui a montré leur large distribution dans tous les compartiments de l'environnement. Ainsi, la contamination ne touchait pas seulement quelques espèces sauvages d'oiseaux ou de poissons mais atteignait même les aliments de l'homme avec des conséquences éventuelles en santé publique.

Dans plusieurs pays, les autorités se mobilisèrent pour mettre en place des plans de surveillance. C'est en effectuant des analyses de DDT que Jensen, dans les années soixante, mit en évidence la présence de pics de chromatographie non identifiés dans les chromatogrammes de DDT (figure 4.1).

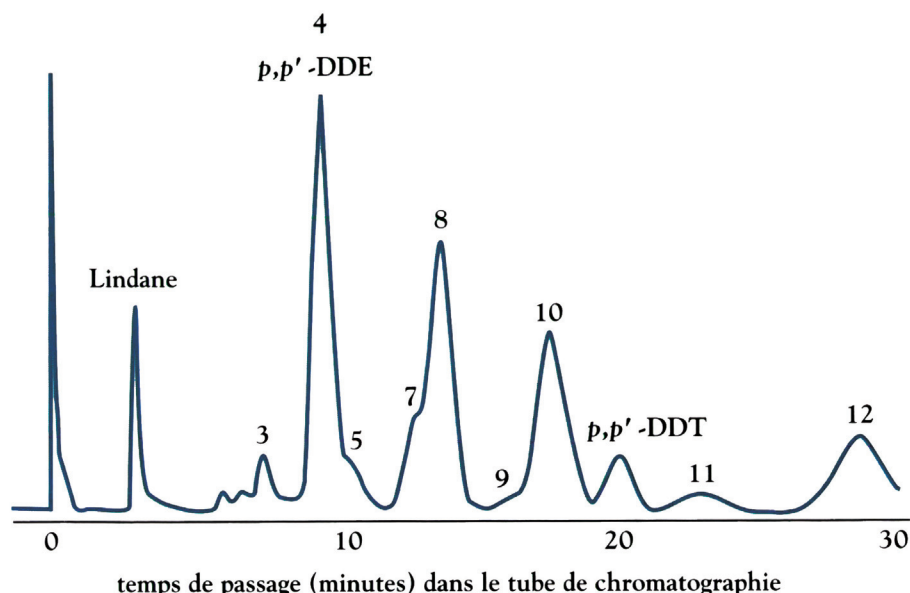


Figure 4.1 : Mise en évidence de polluants de l'environnement (ici, chez l'aigle à queue blanche) par chromatographie en phase gazeuse dans les années soixante (d'après Jensen, 1972)

Ces pics furent identifiés comme étant des PCB, ce qui fut confirmé en spectrométrie de masse par Widmark en 1967. Vers la fin des années soixante, la chromatographie sur colonnes capillaires permit une séparation de plus de 200 congénères de PCB. Dans les échantillons de l'environnement, l'utilisation de cette technique analytique montra la présence de nombreux pics inconnus (figure 4.2) et c'est l'utilisation de la spectrométrie de masse, couplée à la chromatographie en phase gazeuse puis l'utilisation d'isotopes stables (carbone 13) qui mettra en évidence la présence de PCDD et PCDF à la fin des années soixante-dix.

En effet, les PCDF et les PCDD étaient des impuretés présentes dans les produits chlorés, apparaissant au moment de la synthèse chimique. Il n'est donc pas surprenant de trouver une étroite relation entre présence de DDT, de PCB et de dioxines.

Parallèlement à ces progrès analytiques, des effets toxicologiques étaient mis en évidence. Les premières manifestations datent de 1899 où Herxheimer, un médecin allemand, rapportait des effets cutanés désignés sous le terme de chloracné chez les travailleurs exposés de l'industrie du chlore. Dans les années trente, des atteintes hépatiques étaient signalées chez les travailleurs produisant des PCB.

C'est en 1968 que la toxicité des PCB et des PCDF fut démontrée chez l'homme par l'empoisonnement accidentel de plusieurs milliers de Japonais

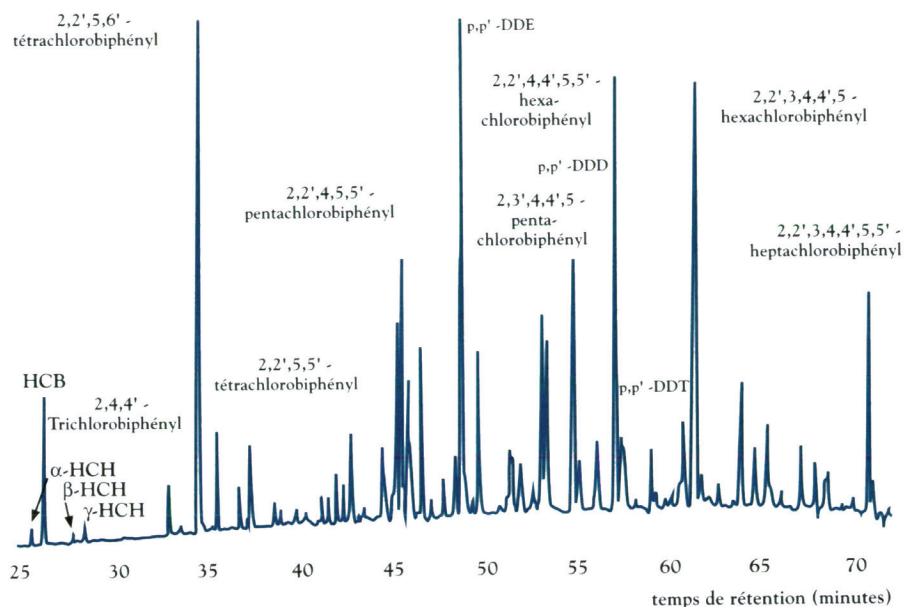


Figure 4.2 : Chromatogramme-type de l'analyse de polluants persistants (ici, dans le hareng) par chromatographie gazeuse dans les années quatre-vingt-dix

par de l'huile de riz contaminée par le fluide caloporteur des presses (maladie de Yusho). Parallèlement, les constatations d'effets toxiques sur les poissons, les oiseaux et les mammifères (phoques) se multipliaient.

À partir du début des années soixante-dix, furent prises des mesures d'interdiction ou de restriction d'emploi de certains composés devant l'ampleur des effets constatés. Suite à ces restrictions d'emploi, les niveaux de présence de ces composés dans l'environnement ont régulièrement diminué. L'évolution des composés chlorés rémanents a été suivie dans certaines espèces sentinelles d'oiseaux ou de poissons. La surveillance la plus poussée en Europe a été effectuée en Suède, en particulier à cause des problèmes posés par l'utilisation du chlore comme procédé de blanchiment de la pâte à papier. Le dosage régulier du DDT, des PCB et des dioxines dans les œufs de guillemots a permis de suivre l'histoire de la présence de contamination de l'environnement par ces substances (figure 4.3).

Ainsi la teneur en DDT a fortement diminué dès le début des années soixante-dix (environ de 10 % par an). De même, les PCB ont commencé à décroître significativement à partir de 1975 (de 5 % à 9 % par an). Pour les dioxines, on observe également une diminution dès le début des années soixante-dix mais on note une remontée des concentrations à la fin de cette décennie, le retour à la décroissance reprenant dans les années quatre-vingt. Une constatation identique a été rapportée en Grande-Bretagne par l'analyse d'herbiers (figure 4.4).

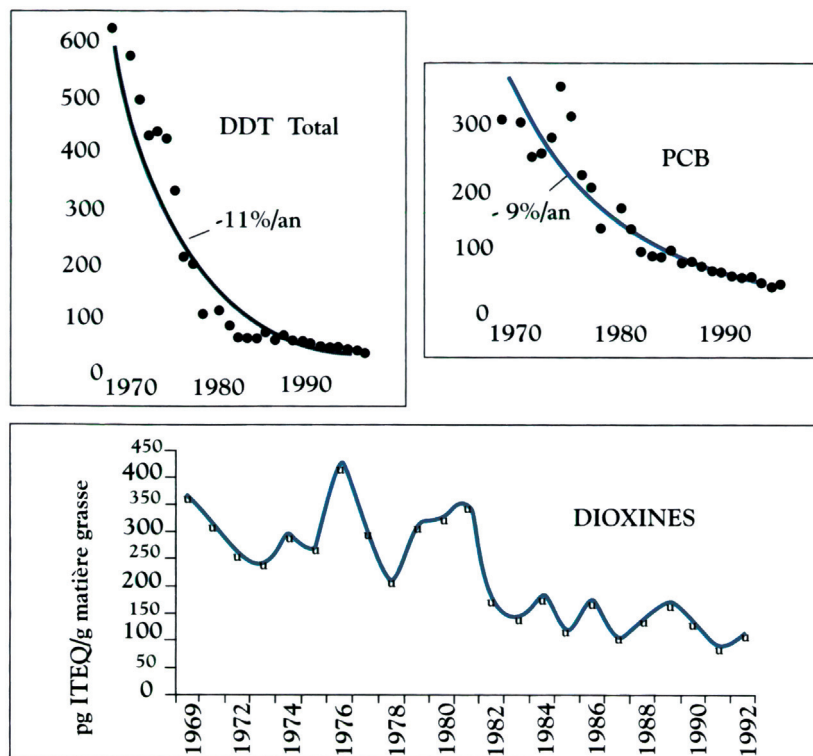


Figure 4.3 : Évolution des contaminations en DDT, PCB ($\mu\text{g/g}$) et dioxines dans les œufs de guillemots en mer Baltique (d'après *European commission DG environment*, 1999)

Cette remontée des concentrations est probablement liée à la mise en service de nombreux incinérateurs d'ordures ménagères, fortement émetteurs de dioxines. Depuis le milieu des années quatre-vingt, la maîtrise des procédés industriels d'incinération et de traitement des métaux pourrait expliquer la reprise de la diminution des teneurs dans l'environnement. Cependant, la pollution antérieure a permis la constitution de « réservoirs de pollution » en particulier dans les sols et les sédiments. Ceci est préoccupant en ce qui concerne la mer Baltique (figure 4.5), entraînant des niveaux de contamination élevés dans les écosystèmes aquatiques pendant plusieurs décennies, indépendamment de la réduction drastique des émissions.

Plus récemment, la détection de fortes concentrations en dioxines dans des argiles ou kaolins situés dans des zones géographiques ou dans des strates du sol peu accessibles à une pollution récente a focalisé les recherches sur les sources naturelles de dioxines. Ainsi, des études portant sur des échantillons collectés aux États-Unis (argile du Mississippi), en Allemagne (kaolins), en Australie et

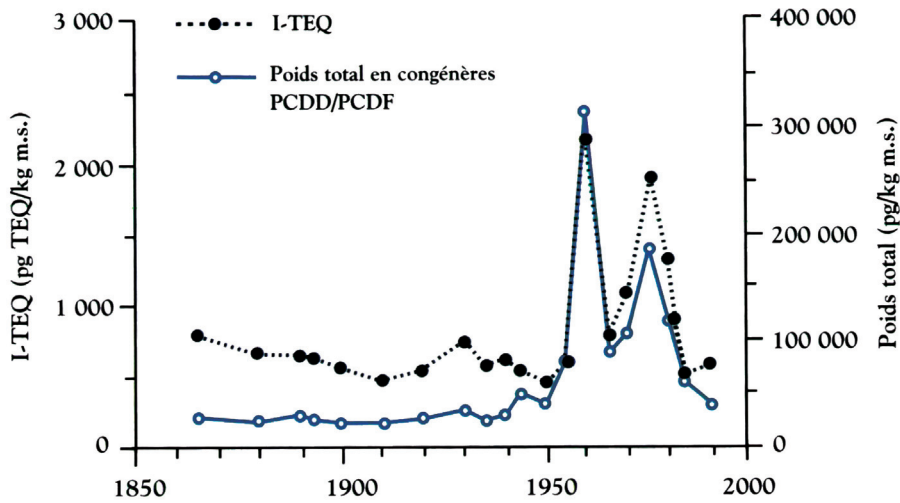


Figure 4.4 : Évolution des concentrations de PCDD et PCDF entre 1860 et 1993 dans les herbiers de la station expérimentale de Rothamsted (Grande-Bretagne) (d'après Kjeller et coll., 1996) (m.s. : matière sèche)

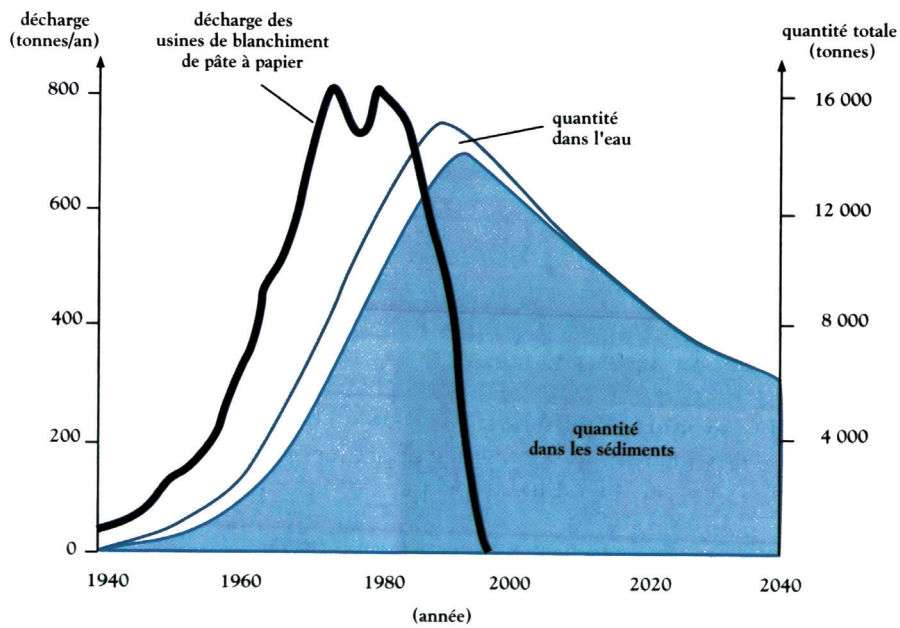


Figure 4.5 : Modèle de la persistance des polluants chlorés dans l'environnement en mer Baltique

en Asie (sédiments profonds) confirment l'existence de contaminations antérieures à 1900. Les profils analytiques montrent une forte prédominance de l'octachlorodibenzodioxine et suggèrent la possibilité de formation naturelle de dioxines dans les sédiments marins (Comptes rendus des communications du congrès « Dioxin 2000 », Monterey).

Contamination de l'air

Les niveaux de contamination des masses d'air sont fonction des activités humaines industrielles et domestiques (tableau 4.I). Sur des sites industriels ou urbains fortement contaminés, des teneurs comprises entre 350 à 1 600 fg/m³ ont été retrouvées.

Tableau 4.I : Niveaux de contamination en dioxines des masses d'air en zones rurales et urbaines pour différents pays européens (d'après *European commission DG environment, 1999*)

Niveau de contamination des masses d'air (fg/m ³)	
Zones rurales	
Angleterre (1991-1996)	1 à 24
Allemagne (1992)	25 à 70
Zones urbaines	
Angleterre (1991-1996)	0 à 810
Allemagne (1992)	70 à 350
Belgique (1993)	86 à 129
Pays-Bas (1991-1993)	4 à 99
Autriche (1996)	26 à 314

Contamination des sols

Globalement, la concentration en PCDD/PCDF dans les sols dépend de l'environnement à savoir de la présence de sources potentielles telles que des usines chimiques ou métallurgiques ou de la présence d'incinérateurs (tableau 4.II). Dans le cas des sols, la contamination se fait essentiellement par dépôt des résidus atmosphériques. Dans les zones rurales, on note des valeurs de 3 à 14 pg TEQ/g de sol en Autriche, de 2 à 9 pg TEQ/g en Belgique, de 1 à 5 pg TEQ/g en Allemagne. En Bavière, 90 % des sols ruraux mesurés se trouvaient en dessous de 1 pgTEQ/g.

En milieu urbain, les données allemandes montrent des teneurs entre 10 et 30 pg TEQ/g de sol. On peut trouver des valeurs de contamination plus élevées dans certaines forêts (de 40 à 63 pg TEQ/g en Autriche et en Allemagne). Des fortes teneurs se trouvent près des sources de pollution industrielle.

Les sols allemands dits industriels sont en général supérieurs à 100 pg TEQ/g. Des études également réalisées en Allemagne (Hagenmaier et coll., 1992 ; She et Hagenmaier, 1996) sur le devenir des composés aromatiques polychlorés à proximité du site d'une fonderie de cuivre et d'une fabrique de câbles (toutes les deux fermées en 1986) montrent que la concentration maximale en PCDD/PCDF dans un rayon de 100 m autour du site et à une profondeur maximale de 30 cm est de 29 pg TEQ/kg de sol. Ces résultats ne montrent pas de différence avec ceux obtenus sur le même site et dans les mêmes conditions en 1981, 1987 et 1989.

Des mesures effectuées près d'une usine de traitement de bois en Finlande rapportent des valeurs de l'ordre de 90 pg TEQ/g de sol. Aux Pays-Bas, à proximité d'incinérateurs municipaux, on note des valeurs supérieures à 200 pg TEQ/g. En France, une étude des sols réalisée pour la communauté urbaine de Bordeaux montre des valeurs inférieures à 0,5 pg TEQ/g dans des zones rurales et une valeur maximale de 17 pg TEQ/g en zone urbaine. Les sols situés à proximité d'un incinérateur de déchets urbains atteignent au maximum 56 pg TEQ/g au niveau de la retombée du panache.

Dans les sols, la migration verticale des PCDD et PCDF dans les zones fortement contaminées est très faible et plus de 90 % des composés se retrouvent dans les 10 cm supérieurs. D'autre part, rien n'indique une perte appréciable de ces composés par migration verticale, évaporation ou dégradation sur une période de huit ans, ce qui souligne la persistance de ces composés dans les sols.

Tableau 4.II : Concentrations en PCDD/PCDF dans les sols de différents pays européens (d'après *European commission DG environment, 1999*)

	PCDD/PCDF (pg TEQ/g de sol)
Zones rurales	
Pays-Bas (1991)	2,2 à 16
Autriche (1989 ; 1989-1993)	1,6 à 14 (pâturages) ; < 1 à 64 (forêts)
Allemagne (1992)	1 à 5
Belgique (1992)	2
France (1999)	0,02 à 1
Zones urbaines	
Allemagne (1992)	10 à 30
France (1999)	0,2 à 17
Zones industrielles	
France (1999)	20 à 60
Allemagne (1992)	50-150
Pays-Bas (1990-1991)	13-252 (incinérateurs municipaux)

Contamination des boues et des composts

La contamination des sols peut être également due à des épandages de boues de stations d'épuration utilisées en particulier en agriculture. En Allemagne, les teneurs moyennes ont fortement diminué et sont passées de 202 pg TEQ/g de matière sèche en 1987 à 60 pg TEQ/g de matière sèche en 1990. Des valeurs semblables ont été rapportées en Grande-Bretagne en 1995, où une estimation indiquait un apport total sur les sols agricoles de 25 g TEQ/an. Ceci ne représentait que 1,8 % des apports par retombées atmosphériques. Le compostage des déchets est aussi une technique utilisée pour fertiliser les sols. Les teneurs en dioxines dépendent, dans ce cas, de l'origine des déchets utilisés. Une étude allemande montre des teneurs moyennes de 38 pg TEQ/g de matière sèche pour des composts de déchets municipaux, de 14 pg TEQ/g de matière sèche pour des déchets biologiques et 11 pg TEQ/g de matière sèche pour des déchets verts. Les congénères présents dans ces deux derniers composts sont très majoritairement de l'OCDD et dans une moindre mesure de l'HpCDD.

Contamination des sédiments

Comme pour les sols, la contamination des sédiments dépend des sources de pollution, de la distance de la zone de prélèvement par rapport aux points sources, de la circulation des masses d'eau et des capacités de dilution des systèmes d'eau douce ou marins. En Allemagne, une étude sur 28 sédiments provenant de deux rivières majeures montre des teneurs comprises entre 1 et 20 pg TEQ/g de matière sèche, pouvant être considérées comme bruit de fond (tableau 4.III). Les sédiments de l'Elbe ont des teneurs comprises entre 20 et 75 pg TEQ/g de matière sèche.

Dans le Rhin, les prélèvements en Allemagne montrent des taux variant de 11 à 37 pg TEQ/g de matière sèche alors que dans le cours inférieur en Hollande, on note des valeurs comprises entre 4 et 220 pg TEQ/g de matière sèche. Dans des zones stagnantes des ports, on peut atteindre des valeurs de 4 000 pg TEQ/g de matière sèche. Dans les zones estuariennes et maritimes, les valeurs rapportées varient de 8 à 21 pg TEQ/g de matière sèche.

En Finlande, dans une rivière recevant des effluents papetiers, les valeurs de contamination sont comprises entre 6 et 80 ng TEQ/g de matière sèche dans le cours supérieur alors qu'elles se situent entre 0,5 et 3,5 ng TEQ/g de matière sèche dans le cours inférieur loin du rejet.

Tableau 4.III : Concentrations moyennes en PCDD/PCDF dans les sédiments de différents cours d'eau en Europe (d'après *European commission DG environment, 1999*)

	Années de mesure	PCDD/PCDF (pg TEQ/g de sédiment)
Rivières allemandes	1994	1 à 20
Elbe Basse-Saxe	1994	1,17-19,2
Hambourg	1995	17,5 à 76,0
Rhin (Rhénanie du Nord/Westphalie)	1989-1996	16 à 103
	1995-1996	11 à 37
Installations portuaires (Hambourg)	1993	1 500
Estuaire du Rhin (Pays-Bas)	1980-1990	8 à 21

Contamination des végétaux

En Grande-Bretagne, une étude de 1989 analysant 67 échantillons de divers végétaux rapportait des concentrations allant de 9 à 455 pg/g de matière sèche. En 1997, l'analyse d'échantillons d'herbe de différents sites montrait des valeurs inférieures à 5 pg TEQ/g de matière sèche. Dans un cas de site pollué, une teneur de 14 pg TEQ/g de matière sèche a été mesurée.

En Allemagne, les études sur l'herbe (*Ray grass*) montrent des valeurs variant de 1 à 7,7 pg TEQ/g de matière sèche, mais une étude spécifique à la Bavière montre des concentrations de 0,5 à 2 pg TEQ/g. Le chou a été choisi comme espèce sentinelle pour les retombées atmosphériques. Les valeurs pour l'Allemagne vont de 0,7 pg TEQ/g de matière sèche en Hesse à 4,78 pg TEQ/g de matière sèche à Hambourg.

En France, une étude de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) sur des végétaux collectés à proximité d'un incinérateur de déchets ménagers montre des valeurs comprises entre de 0,21 pg TEQ/g de matière sèche pour le chou et 1,10 pg TEQ/g de matière sèche pour la salade (tableau 4.IV).

Tableau 4.IV : Concentrations moyennes en PCDD/PCDF dans les végétaux en Europe (d'après *European commission DG environment, 1999*)

	Concentration en PCDD/PCDF (pg TEQ/g de poids sec)
Herbe (Grande-Bretagne)	3,6 à 12,0
Herbe (Allemagne)	1,3 à 7,7
Choux (Allemagne)	0,7 à 4,8
Choux ; salades (France)	0,21 ; 1,1

Étude des transferts vers les plantes : notion de biodisponibilité

Fries et Marrow (1992) définissent la biodisponibilité d'un composé comme « la fraction d'un composé qui est disponible pour le métabolisme, le stockage ou l'excrétion par l'animal ». Il apparaît cependant assez logique d'étendre cette définition à la disponibilité des composés vis-à-vis des espèces végétales. En premier lieu, le devenir des composés organiques dans les sols va dépendre de la forme dans laquelle le composé est présent, c'est-à-dire de ses propriétés physicochimiques (solubilité, pression de vapeur, coefficient de partage octanol/eau, constante de la loi de Henry...), des propriétés du sol (contenu en matières organiques), de facteurs environnementaux (température, précipitations...) et de facteurs spécifiques (type de culture : forme des feuilles, système de racines, contenu en lipide...) (Duarte-Davidson et Jones, 1996). Cependant, les premiers facteurs déterminants vont être les mécanismes fondamentaux d'adsorption/désorption qui contrôlent la distribution des contaminants dans les phases solide, aqueuse et gazeuse.

En ce qui concerne la contamination des espèces végétales, on peut distinguer différentes voies d'exposition et de pénétration des composés (Beck et coll., 1996 ; Lowett et coll., 1997). Ces voies, représentées schématiquement dans la figure 4.6 sont les suivantes :

- pénétration par les racines puis translocation dans les parties supérieures de la plante ;

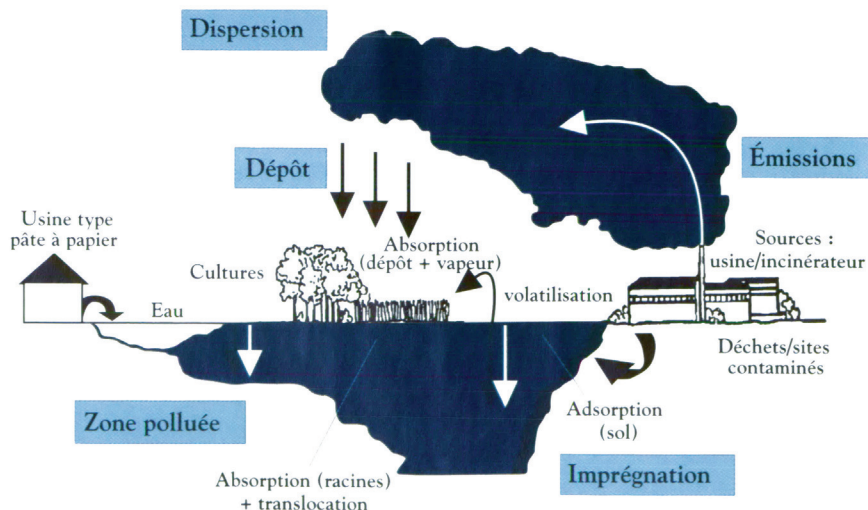


Figure 4.6 : Représentation schématique des voies potentielles d'exposition des plantes aux contaminants organiques (PCB, dioxines...)

- absorption à partir de vapeur de l'air autour de la plante après volatilisation des contaminants ;
- contamination externe des pousses par le sol et/ou la poussière, par rétention dans ou pénétration à travers la cuticule ;
- absorption et transport dans les cellules graisseuses.

Il est à noter que ces deux dernières voies interviennent seulement dans des conditions particulières et, par conséquent, dans les descriptions générales d'absorption des contaminants organiques par les plantes, ces voies sont généralement ignorées. D'autre part, pour certains légumes qui se développent dans ou à proximité du sol, la contamination peut également avoir lieu par des phénomènes d'éclaboussures (« *splash-over* ») lors de pluies intenses. Dans ce cas précis, ce sont principalement des particules de sol qui seront déposées sur les végétaux et on peut penser qu'elles seront très majoritairement éliminées lors du lavage pour les parties comestibles, mais ingérées par les animaux.

Résultats expérimentaux

Généralement, le transfert des composés organiques des racines vers les pousses est négligeable du fait de la faible hydrosolubilité de ces composés d'une part et de la forte adsorption de beaucoup d'entre eux sur les particules ou la matière organique du sol d'autre part. Ainsi, il a été montré que le transfert des composés hydrophobes dans les récoltes est inversement proportionnel à la quantité de matière organique dans le sol. On peut cependant noter que la présence de certains surfactants peut augmenter la solubilité de ces composés et faciliter leur absorption par les racines.

Des travaux réalisés dans des chambres de culture sur l'absorption des dioxines par les plantes (Bacci et coll., 1992 ; McCrady, 1994) ont montré que, plus que l'absorption par les racines, c'est la volatilisation des composés à partir du sol qui était la principale source de contamination des feuilles des fruits et légumes. Toutefois, en milieu extérieur, la volatilisation à partir des sols est un phénomène de faible importance et la principale source de contamination est le dépôt atmosphérique (Hülster et Marschner, 1993). On peut citer pour souligner et confirmer l'importance de cette voie de contamination les mesures effectuées en Italie en 1977, un an après l'accident de Seveso. Ces mesures ne révèlent aucune trace de dioxines dans la chair de pommes, de poires et de pêches ni dans les épis de maïs ou les amandes cultivées près de l'usine alors que la peau des fruits contient environ 100 ng TEQ/kg de poids frais. Cela suggère en outre l'absence probable de transfert des dioxines de la peau vers l'intérieur des fruits. Une expérience réalisée sur des cultures de carottes en laboratoire montre que l'octachlorodibenzo-*p*-dioxine (OCDD) peut être absorbée à la fois par les racines et les feuilles. Cependant, il n'y a pas de déplacement de l'OCDD des racines vers les pousses dans les 14 jours que dure l'expérience.

Toutefois, si ces résultats sont en accord avec la majeure partie de la littérature sur le transfert des dioxines vers les végétaux, on peut noter quelques exceptions. En effet, les plantes de la famille des cucurbitacées peuvent absorber les PCDD et les PCDF à partir du sol et sont capables de les transférer dans les feuilles et les fruits. Cependant, même pour ces espèces, la voie dominante pour la contamination reste la voie atmosphérique. En effet, les composés organiques peuvent également atteindre les feuilles des végétaux directement par dépôt atmosphérique à travers la cuticule ou les stomates. C'est en fait, le mode d'exposition prépondérant des végétaux aux contaminants. En effet, la cuticule est composée de cire qui peut stocker les composés lipophiles et repousser les composés les plus hydrosolubles. Ainsi, les composés plus solubles sont susceptibles d'être plus facilement transportés à travers la plante *via* le phloème alors que les plus lipophiles auront tendance à être absorbés et retenus au niveau de la cuticule des feuilles. Cette voie de contamination dépend donc des retombées atmosphériques. À partir des études allemandes, on peut calculer un taux moyen de dépôt par unité de surface en fonction de la contamination des masses d'air. Pour ce qui concerne les zones rurales et urbaines, un facteur moyen de 200 peut être calculé (par exemple une teneur de 25 fg/m³ dans l'air correspond à un dépôt de 5 pg/m² par an). Dans le cas d'émissions de poussières fortement concentrées en dioxines, des taux de dépôt supérieurs à un facteur de 2 000 peuvent être constatés.

Contamination des animaux

Dans les systèmes aquatiques, les analyses ont porté sur les poissons, les mollusques et les crustacés. Une étude finlandaise sur les muscles de poissons capturés dans la zone arctique donne des valeurs de 0,06 à 0,1 pg TEQ/g de poids frais (tableau 4.V). En Suède, une étude sur le muscle de 184 harengs donne une teneur moyenne de 3,9 pg TEQ/g de poids frais. Cependant pour le hareng de la mer Baltique, la moyenne s'élève à 9,5 pg TEQ/g de poids frais, ce qui correspond à une teneur de 150 pg TEQ/g de matière grasse.

Une étude allemande rapporte des valeurs de 1,9 à 2,8 pg TEQ/g de poids frais dans le muscle d'une grande variété de poissons. En France, pour des mesures effectuées sur 40 échantillons de saumons et des poissons de mer, la valeur moyenne obtenue est de 5,2 pg TEQ/g de poids frais pour le muscle (Agence française de sécurité sanitaire des aliments, 2000). Des valeurs plus importantes sont notées dans le foie et peuvent atteindre 158 pg TEQ/g de poids frais. Pour les mollusques (moules), des valeurs de 0,09 à 0,58 pg TEQ/g de poids frais sont rapportées dans les études suédoises et une valeur moyenne de 0,8 pg TEQ/g de poids frais est signalée dans l'étude allemande. Enfin, des valeurs élevées (de l'ordre de 350 pg TEQ/g de poids frais) sont mesurées dans l'hépatopancreas de crustacés.

Chez les oiseaux consommant des poissons, on trouve des valeurs de 0,8 à 66 ng TEQ/g de matière grasse pour les aigles alors que, pour le guillemot, on note des valeurs moyennes voisines de 1,5 pg TEQ/g de matière grasse. Chez les mammifères marins, on note une teneur maximale dans la graisse d'un phoque de 216 pg TEQ/g de matière grasse.

Tableau 4.V : Concentrations moyennes en PCDD et PCDF chez les animaux marins en Europe du Nord

	Concentration en PCDD/PCDF (pg TEQ/g de poids frais)
Poissons (Finlande, mer arctique)	0,06 à 0,1
Harengs (Suède)	3,9
Harengs (mer Baltique)	9,5
Poissons (Allemagne)	1,9 à 2,8
Saumons et poissons de mer (France)	5,2*
Moules (Suède)	0,09 à 0,58
Moules (Allemagne)	0,8
Crustacés (Suède)	17,2 à 380,0**

* : données AFSSA, 2000 ; ** valeurs mesurées dans l'hépatopancréas

Pour les animaux terrestres les données concernent surtout le lait de vache. Les résultats varient selon que l'on considère un lait de grand mélange ou un lait de producteur. Dans le premier cas, on note rarement des valeurs supérieures à 3 pg TEQ/g de matière grasse et les niveaux ont baissé au cours des dernières années pour atteindre un taux moyen inférieur à 1 pg TEQ/g de matière grasse pour les laits et les produits laitiers. Au contraire, chez certains producteurs situés en zones contaminées, des valeurs supérieures à 20 pg TEQ/g de matière grasse ont pu être observées en France. En Autriche, des valeurs extrêmes de 69 pg TEQ/g de matière grasse ont été rapportées à proximité d'une usine de cuivre. Sur des champs contaminés, un taux de transfert moyen a pu être calculé à partir des valeurs en TEQ du lait par rapport aux concentrations en TEQ notées dans l'herbe des pâturages. Ainsi, un taux moyen de transfert de 2 peut être retenu à partir des données autrichiennes. L'étude présentée ici concerne les transferts à partir des compartiments de l'environnement et ne concerne pas les transferts à partir des aliments pour animaux.

Contamination de l'homme

60 Du fait de leur liposolubilité et de leur faible dégradabilité, les dioxines vont se retrouver dans les lipides de différents tissus. Les teneurs mesurées vont

dépendre essentiellement du niveau de contamination des aliments puisque ceux-ci constituent la voie majeure d'exposition. De plus, il y aura une accumulation avec l'âge. Cependant, d'autres facteurs peuvent aussi intervenir comme l'exposition professionnelle ou accidentelle, le lieu d'habitation, le nombre d'enfants pour les femmes, la durée de l'allaitement, le sexe, le poids du corps. Les tissus qui ont fait l'objet de mesures sont essentiellement le lait du fait de son obtention non invasive, mais aussi les lipides du sang ou d'autres tissus.

Lait humain

La principale source de données est l'étude effectuée par l'OMS au cours des périodes 1986-1988 et 1992-1993 (WHO, 1989, 1996). Les résultats montrent que les concentrations sont généralement plus faibles en milieu rural qu'en milieu industriel (tableau 4.VI).

Tableau 4.VI : Concentrations moyennes de dioxines dans le lait humain dans les États membres de l'Union européenne

Secteur	Concentration moyenne (pg TEQ/g de matières grasses)		
	1988	1993	Variation (%)
Rural	28,2	17,7	37
Urbain	29,5	19,2	35
Industriel	35,9	24,0	33

De plus les teneurs ont diminué dans l'intervalle de cinq ans entre les deux campagnes d'environ 35 % soit plus de 8 % par an. Une étude allemande indique une diminution de 41 % sur une période de 1992 à 1997 soit en moyenne 10 % par an. En France, l'étude la plus récente a été effectuée par le CAREPS, l'ADEME et l'InVS en 1998-1999 sur 244 échantillons de lait provenant de mères primipares réparties sur le territoire national (8 zones). Les résultats montrent que les teneurs en PCDD et PCDF vont de 6,5 à 34,3 pg TEQ par gramme de matière grasse. La valeur moyenne est de 16,4 pg TEQ/g. La présence de dioxines dans le lait humain à cette concentration permet de calculer un niveau d'exposition pour l'enfant nouveau-né de 70 pg/kg de poids corporel et par jour (InVS/CAREPS, 2000). Ceci correspond toutefois à un niveau maximum car la concentration dans le lait humain n'est pas constante et diminue d'environ 12 % par mois et diminue aussi avec le nombre d'enfants. Cependant, les enfants recevant du lait humain restent de loin la population la plus fortement exposée aux dioxines. Sur les 25 premières années de la vie, un allaitement maternel pendant 6 mois représente plus de 12 % de l'apport total en dioxines.

Sang et tissus

L'étude la plus intéressante est celle réalisée en Allemagne de 1991 à 1996 (Wittsiepe et coll., 2000) sur une population d'hommes de 10 à plus de 80 ans. Cette étude montre, d'une part, l'augmentation des concentrations en fonction de l'âge (d'un facteur 4 entre un enfant de 10 ans et un adulte de 70 ans pour l'étude de 1996) et, d'autre part, une diminution des concentrations au cours de la période étudiée d'environ 12 % par an. Pour ce qui concerne les autres tissus, les données sont très fragmentaires et peu représentatives. Il s'agit la plupart du temps de graisse abdominale. Les résultats obtenus de différents pays (France, Espagne, Suède) sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans l'étude allemande sur le sang.

En conclusion, tous les compartiments de l'environnement sont concernés par une contamination par les PCDD et les PCDF : masses d'air, sols et sédiments, végétaux et animaux. Globalement, la concentration en PCDD/PCDF dans les sols dépend de la présence de sources potentielles telles que des usines chimiques ou métallurgiques, et d'incinérateurs. La contamination se fait essentiellement par dépôt des particules atmosphériques, plus de 90 % des composés se retrouvant dans les 10 cm supérieurs des sols. La contamination des sédiments dépend aussi des sources de pollution, de la distance de la zone de prélèvement par rapport aux points sources, de la circulation des masses d'eau et des capacités de dilution des systèmes d'eau douce ou marins. Pour les espèces végétales, différentes voies d'exposition et de pénétration des contaminants sont possibles. Mais en milieu extérieur, la principale source de contamination reste le dépôt atmosphérique. Un taux moyen annuel de dépôt peut être calculé par unité de surface, en fonction de la contamination des masses d'air.

BIBLIOGRAPHIE

AGENCE FRANÇAISE DE SÉCURITÉ SANITAIRE DES ALIMENTS (AFSSA). Dioxine : données de contamination et d'exposition de la population française. Rapport rédigé dans le cadre du groupe de travail : « Contaminants et phytosanitaires » du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, section « Alimentation et Nutrition ». Juin 2000

BACCI E, CEREJEIRA MJ, GAGGI C, CHEMELLO G, VIGHI M. Chlorinated dioxins – Volatilisation from soils and bioconcentration in plant leaves. *Bull Environ Contam Toxicol* 1992, **48** : 401-408

BECK AJ, JOHNSON DL, JONES K. The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils. *Sci Total Environ* 1996, **185** : 125-149

BERNES C. *Persistent organic pollutants : a swedish view of an international problem*. Swedish Environmental Protection Agency, 1998 : 152 pp

Comptes rendus des communications du congrès « Dioxin 2000 », août 2000, Monterey. *Organohalogen Compounds* 2000, **46**

DUARTE-DAVIDSON R, JONES KC. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils. The potential for transfers to plants and grazing animals. *Sci Total Environ* 1996, **185** : 59-70

EUROPEAN COMMISSION DG ENVIRONMENT. Compilation of EU dioxin exposure and health data, October 1999

FRIES GF, MARROW GS. Influence of soil properties on the uptake of hexachlorobiphenyls by rats. *Chemosphere* 1992, **3** : 109-113

GONZALES MJ, JIMENEZ B, HERNANDEZ LM, GONNORD MF. Levels of PCDDs and PCDFs in human milk from populations in Madrid and Paris. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996, **56** : 197-204

HAGENMAIER H, SHE J, LINDIG C. Persistence of polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany. *Chemosphere* 1992, **25** : 1449-1456

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

IARC. Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* 1997, **69** : 665 p

INVS/CAREPS. Étude sur les dioxines et les furanes dans le lait maternel en France, 2000

JENSEN S. The PCB story. *Ambio* 1972, **1** : 123

KJELLER LO, RAPPE C. Time trends in levels, patterns, and profiles for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a sediment core from the Baltic proper. *Environ Sci Tech* 1995, **29** : 346-355

KJELLER LO, JONES KC, JOHNSON AE, RAPPE C. Evidence for a decline in atmospheric emissions of PCDD/Fs in the UK. *Environ Sci Tech* 1996, **30** : 1398-1403

LOWETT AA, FOXALL CD, CREASER CS, CHEWE D. PCB and PCDD/DF congeners in locally grown fruit and vegetable samples in Wales and England. *Chemosphere* 1997, **34** : 1421-1436

MC CRADDY JK. Vapor-phase 2,3,7,8-TCDD adsorption to plant foliage – a species comparison. *Chemosphere* 1994, **28** : 207-216

MÜLLER JF, HÜLSTER A, PÄPKE O, BALL M, MARSCHNER H. Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to carrots, lettuce and peas. *Chemosphere* 1994, **29** : 2175-2181

PATERSON S, MACKAY D, TAM D, SHIU WY. Uptake of organic chemicals by plants : a review of processes, correlations and models. *Chemosphere* 1990, **21** : 297-331

RYAN JA, BELL RM, DAVIDSON JM, O'CONNOR GA. Plant uptake of non-ionic chemicals from soils. *Chemosphere* 1998, **17** : 2299-2323

SHE J, HAGENMAIER H. Levels and fate of PCDD/Fs in soil around Rastatt in southwest Germany. *Organohalogen Compounds* 1996, **28** : 31-34

World Health Organisation, Regional Office for Europe. Levels of PCB, PCDD and PCDF in breast milk : results of WHO-coordinated interlaboratory quality control studies and analytical field studies. Environmental health series 1989, n° 34, PUBL FADL Publishers, Copenhagen on behalf of the WHO Regional Office for Europe

World Health Organisation, Regional Office for Europe. Levels of PCB, PCDD and PCDF in breast milk : results of WHO-coordinated exposure studies. Environmental health series 1996, n° 3, Copenhagen on behalf of the WHO Regional Office for Europe

WITTSIEPE J, SCHREY P, EWERS U, SELENKAF, WILHEM M. Decrease of PCDD/F levels in human blood from Germany over the past ten years (1989-1998). *Chemosphere* 2000, 40 : 1103-1109