

Chapitre I

Evaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement des sites industriels (I) Principes de base

par R. PAPP – Président du Comité Scientifique et Technique du CNEEIC

Document de travail basé sur l'ouvrage initial de R PAPP, 2007. Actualisation des références par J de GERLACHE et P JOMIER, CNEEIC, en octobre 2016, à l'usage de la « session générale d'experts en environnement » d'octobre 2016

Nota, cet ouvrage existe également dans une version plus développée réalisée en 2010 par R PAPP et téléchargeable sur le site du CNEEIC.

Avertissement

Ce document résumé doit, pour une approche exhaustive, être complété par les trois ouvrages suivants, téléchargeables sur le site du CNEEIC :

- *Propriétés environnementales des substances, R. PAPP, 01 juillet 2010*
- *Propriétés environnementales des éléments trace, R. PAPP, 28 janvier 2011*
- *Evaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement des sites industriels, partie 1, R.PAPP, 01 juin 2010*
- *Evaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement des sites industriels, partie 2, R.PAPP, 01 juin 2010*

Ce document a été révisé le 01 11 2016 par le Délégué scientifique du CNEEIC, P.JOMIER et J.D.Bérard, J. Delvigne et J de Gerlache.

Les valeurs numériques caractéristiques des substances figurant dans ce texte, telles que les valeurs limites d'exposition professionnelles et les valeurs toxicologiques de référence, sont sujettes à des révisions périodiques par les organismes qui les publient. Le lecteur est donc prié de vérifier que les valeurs citées sont toujours valables en se référant aux sources de l'annexe 2.

Dans l'annexe 2, aux fins de réalisation du volet sanitaire de l'étude d'impact, figurent un certain nombre de sources, certaines sont reconnues par l'administration française, note d'information N° DGS/EA1/DGPR/2014/307, du 31 octobre 2014, d'autres ne le sont pas et ne pourront, dans le cadre d'une étude d'impact sanitaire réglementaire, être utilisées qu'à titre indicatif.

Notice légale

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

Juin 2007/ juin 2010 / octobre 2016

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

1. Introduction	4
2. Notions de sources, vecteurs et cibles	7
3. La démarche substance par substance	8
4. Le devenir des substances dans l'environnement	9
5. Les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT)	10
6. La sélection des substances	14
7. L'analyse des risques, méthodologie générale. Caractérisation du risque pour l'homme (volet santé de l'étude d'impact)	16
7.1. Connaissances des substances et des rapports de dose ou de concentration avec les effets indésirables qu'elles sont susceptibles de provoquer sur les cibles (relations doses – effets)	16
7.2. Connaissances des substances et de leurs normes de qualité environnementales	17
7.3. Recherche des valeurs d'exposition des cibles	17
7.4. Caractérisation du risque pour l'homme - utilisation des VTR (Valeurs Toxicologiques de Référence)	20
7.4.1 - Au chapitre 7.1 on aura recherché	20
7.4.2 - Calcul du risque pour une substance non génotoxique (substance à seuil sans effet)	22
7.4.3 - Calcul du risque pour une substance génotoxique (substance sans effet de seuil)	24
7.5 - Problèmes liés aux substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PTBs) en milieu aquatique – effets indirects	27
7.5.1 Effets indirects – toxicité liée à la bioaccumulation pour les poissons. Le concept de « Critical Body Burden »	28
7.5.2 Effets indirects – caractérisation du risque pour les oiseaux ou mammifères se nourrissant des poissons	28
7.5.3. Effets indirects – caractérisation du risque pour l'homme	29
8. Analyse des risques pour le milieu aquatique	30
8.1. Le rapport PEC/PNEC	30
8.2. Utilisation des normes de qualité environnementales	30
8.3. Définition d'une PNEC sédiment	31
Annexe 1 - Durée de vie atmosphérique	33
Annexe 2 – Données disponibles - Sites internet utiles	35
Annexe 3 – Définition d'Eurochlor concernant les Polluants Organiques persistants (POP) et les substances persistantes, toxiques et bioaccumulatives (PTB)	37

1. INTRODUCTION

Pourquoi des analyses de risques ?

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

Dans un passé récent, des substances ont été inventées et utilisées qui apportaient un progrès considérable pour l'homme. Cependant, quelques décennies plus tard des inconvénients graves ont été découverts pour l'environnement. L'exemple le plus significatif est celui du DDT ⁽¹⁾. Les propriétés insecticides de cette substance ont été découvertes en 1939 par Paul Müller de J.R. Geigy AG (Suisse). Après de nombreux tests, une formulation a été utilisée en 1943 par les armées américaines. Une démonstration spectaculaire de l'efficacité du DDT a été faite l'hiver 1943 contre une épidémie de typhus à Naples. Aucun soldat américain n'a contracté le typhus en Italie. Des applications efficaces eurent lieu en Asie du Sud Est pendant la guerre de 1939-1945⁽²⁾. Lorsque le produit fut accepté en 1945 pour des usages civils, il reçut un accueil enthousiaste ; le Dr. Paul Müller reçut le prix Nobel en 1948 pour la découverte de ses remarquables propriétés insecticides à large spectre d'action.

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

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

Cependant, les attaques contre le DDT, particulièrement avec la parution du livre de Rachel Carson « Silent Spring » (1962), devinrent nombreuses aux Etats-Unis. On releva que la substance était persistante dans l'environnement (la demi-vie du DDT est de l'ordre de 15 à 190 ans dans les sols, suivant les conditions et d'environ 12 ans dans l'eau). D'autre part, le DDT est fortement bioaccumulable et peut se concentrer dans la chaîne alimentaire. Le BCF (Bioconcentration Factor) est un des plus élevés de toutes les substances chimiques existantes et de l'ordre de 150.000 alors qu'on estime qu'une substance est bioaccumulable et susceptible de se concentrer dans la chaîne alimentaire (biomagnification) lorsque le BCF (poisson) est supérieur à 2000 et très bioaccumulable (vB pour very Bioaccumulable) lorsque le BCF (poisson) est supérieur à 5000 ⁽³⁾.

Du fait de l'usage largement incontrôlé de la substance, on trouvera du DDT dans de nombreuses espèces aquatiques, d'oiseaux et jusque dans le lait maternel. La toxicité du DDT, par contre, a toujours fait l'objet de controverses. Le National Cancer Institute des USA déclara en 1978 que le DDT n'était pas cancérigène. Sur les 130.000 personnes impliquées dans les programmes de pulvérisation de DDT entre 1944 et 1972, aucune ne présenta de symptômes de maladie.

⁽¹⁾ Dichlorodiphényltrichloroéthane, CAS no.: 50-29-3 / EC no.: 200-024-3

⁽²⁾ Claus et al. Ecological Sanity (1977).
Ed. Gordon et al. (1983) Saving lives with pesticides.
National Council for Environmental Balance, Louisville, USA.

⁽³⁾ Voir les critères des substances PBT / vPvB à l'annexe XIII du règlement REACH

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

Aujourd'hui, le DDT est classé comme « cancérigène probable pour l'homme » (CMR cat 2 selon le règlement CLP) par diverses institutions internationales dont l'ECHA, l'agence Européenne des produits chimiques. La Convention de Stockholm (ONU) qui couvre les polluants organiques persistants (« POPs ») comporte des exceptions limitées concernant notamment l'usage du DDT pour contrôler les moustiques vecteurs de la malaria. Les négociations ont été difficiles car les situations sont très variables d'un pays à l'autre. Même en France, le Ministère de la Santé soutenait encore en 1999 l'idée d'un usage contrôlé du DDT pour les pays en voie de développement devant lutter contre la malaria².

Le DDT est encore utilisé dans le monde, et en particulier en Inde, en Chine, en Amérique du Sud, en Afrique, en Indonésie et en Malaisie. 38 pays ont demandé à l'ONU une dérogation dans le cadre de la Convention de Stockholm (2001, en application depuis 2004). L'Organisation Mondiale de la Santé défend toujours l'usage du DDT dans les habitats pour lutter dans les pays tropicaux contre le paludisme, de loin la maladie parasitaire la plus meurtrière.

Il est probable que si les propriétés de persistance et de bioaccumulation du DDT avaient été connues plus tôt, le mode d'usage aurait été modifié pour limiter les risques. Faute d'analyse de risque, une décision de bannissement fut prise rapidement dans les années 1970 par certains pays, tandis que les pays émergents continuent à l'utiliser à cause de ses remarquables propriétés, dont certaines sont justement liées à la persistance.

Que l'usage du DDT ait d'abord été célébré par un prix Nobel, puis banni aux USA 24 ans après illustre la nécessité d'évaluer les effets néfastes d'une substance avant utilisation, et la difficulté de réaliser une **étude coût-bénéfice** pourtant indispensable.

C'est l'enjeu actuel des analyses de risques environnementales. Evaluer le risque apporte une grande chance de le maîtriser, car l'évaluation contient en elle-même la détermination des paramètres importants sur lesquels on peut agir pour maîtriser le risque.

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

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

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

² Livres de culture générale sur le sujet de l'approche scientifique et de l'approche coût-bénéfice : James Lovelock, *la revanche de Gaia*, Flammarion 2007, et Naomi Oreskes et Eric M. Conway, *les marchands de doute*, Le Pommier 2010.

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

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

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

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

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

La loi 96-1236 du 30 novembre 1996 sur l'air modifie l'article 2 de la loi du 10 juillet 1976 et apporte des compléments aux études d'impact accompagnant la demande d'autorisation d'un établissement classé. Aux termes de l'article 19 doivent désormais figurer dans l'étude d'impact « l'étude des effets du projet sur la santé humaine, et les mesures envisagées pour supprimer, réduire et si possible compenser les conséquences dommageables du projet sur la santé et l'environnement ». (Ces deux Lois sont désormais intégrées dans le Code de l'Environnement)

Il s'agit là véritablement d'une analyse des risques. L'Institut de veille sanitaire, devenu Agence Nationale de Santé Publique ANSP, a publié en 2000 un guide pour la réalisation de l'aspect santé de ces études dont le contenu a été repris dans le présent texte. Ses principes sont toujours applicables (mai 2016).

Lors de la réalisation de nouvelles demandes d'autorisation à exploiter, ou à l'occasion de la parution de la révision d'une BREF et des conclusions sur les MTD correspondant à l'activité principale du site, le préfet sera probablement amené à revoir de façon plus restrictive les autorisations de rejets dans l'environnement. Cette révision aura un caractère plus objectif si une évaluation de l'impact sur la santé et sur l'environnement a été réalisée au préalable. De même l'histoire industrielle du pays a créé des friches industrielles dont le réemploi nécessite une évaluation du risque pour la santé selon l'usage envisagé.

Ce texte a pour objectif de définir les principes de base d'une telle étude illustrés d'exemples.

⁽¹⁾ Ce qui se constate malheureusement tous les jours sous la pression des forces d'écolomarketing. Rappelons en particulier l'attaque contre les lessives au phosphate. Dix ans après, la Suède concluait à un meilleur profil écologique des lessives au phosphate par rapport aux lessives proposées en remplacement. La Suède ne les a pas interdites, mais déphosphate les eaux urbaines dans les stations d'épuration.

2. NOTIONS DE SOURCES, VECTEURS ET CIBLES

Le risque pour l'homme et l'environnement est fonction du danger intrinsèque présenté par les substances et de l'exposition directe ou indirecte éventuelle à ces substances, par voies d'ingestion d'inhalation ou par contact, y compris alimentaire.

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

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

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

Cette approche, actuellement universellement reconnue, souffre cependant de 2 limites :

- 1) **le niveau de détection analytique**, nécessairement limité car si on augmente exagérément la précision analytique, on risque de trouver de tout dans tout ! Cependant, ce niveau de précision dépend en principe du niveau massique de nuisance : par exemple, il est actuellement d'usage courant de rechercher les dioxines et furanes au niveau des nanogrammes, ce qui n'est pas nécessaire pour d'autres polluants. A priori, les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) nécessitent une précision analytique accrue. C'est depuis que l'on sait doser les substances œstrogènes et les résidus médicamenteux dans les rivières au niveau du nanogramme par litre que l'on a pu expliquer les désordres endocriniens constatés dans la faune sauvage des rivières, particulièrement celles proches des élevages bovins ou celles en aval des rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines.
- 2) **autre limite** : cette démarche ne tient pas compte des synergies possibles entre polluants.

Enfin, quid de la capacité d'identifier toutes les substances potentiellement dangereuses (ex : sous-produits) ?

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

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

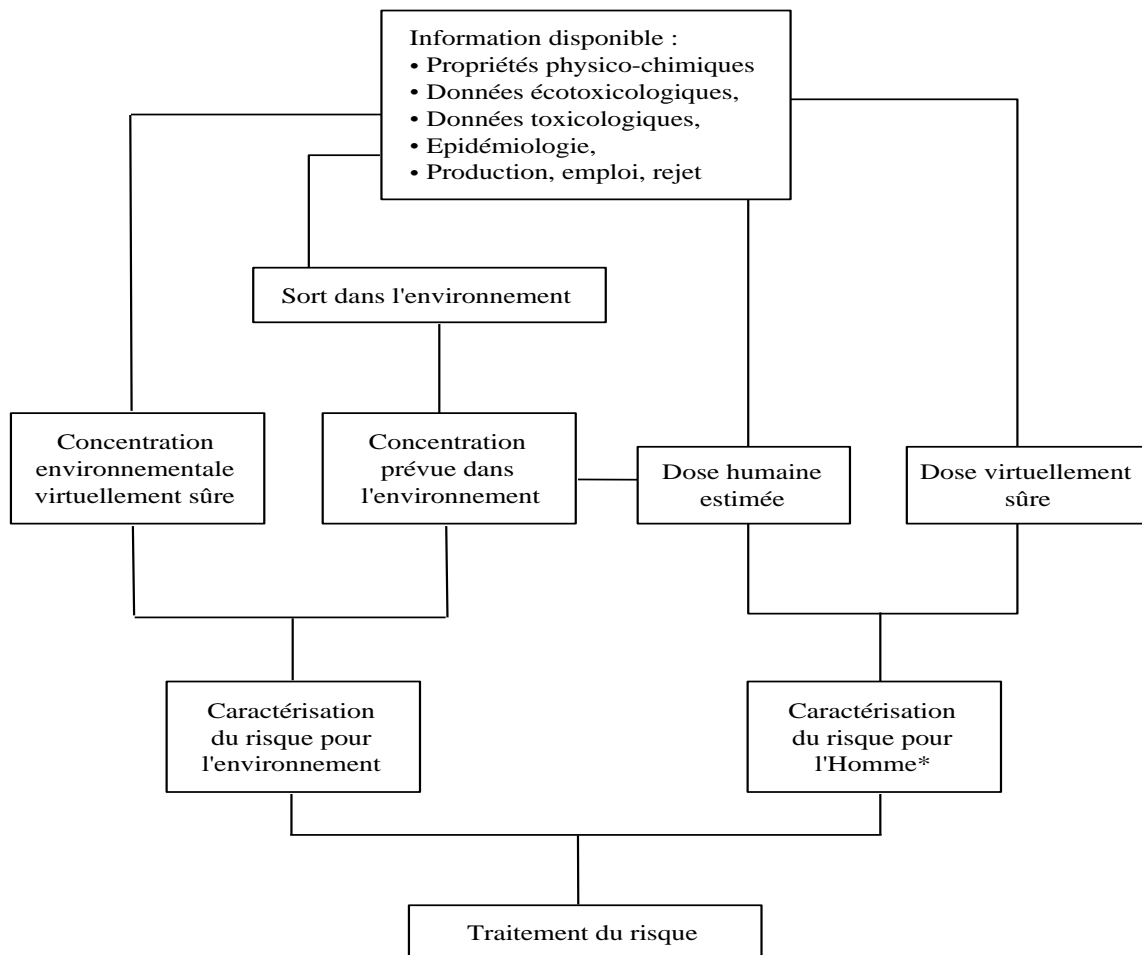
Il faut également noter que les études parallèles menées avec une démarche substance par substance et une démarche de méthodes globales, ne font pas apparaître de différences significatives quant aux conclusions et aux analyses de risques, ce qui relativise les limites indiquées de la méthode substance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

3. LA DEMARCHE SUBSTANCE PAR SUBSTANCE

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

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

Tableau 1 - L'analyse de risques des substances
Caractérisation du risque pour l'Homme et l'Environnement



* A réévaluer si une nouvelle information est obtenue. (note 2016 : A noter que par expérience, les scénarios d'exposition sont assez difficiles à concevoir et à faire valider par les DREAL / tiers experts).

Source : CMA

4. LE DEVENIR DES SUBSTANCES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les phénomènes de transport, les échanges entre compartiments de l'environnement

Suivant la nature de la source et les vecteurs retenus pour le transport du polluant, on peut estimer - ou mesurer- **les concentrations prévisibles** (PEC: Predicted Environmental Concentration). Pour des effluents d'usines rejetés en rivière, ces concentrations résultent de l'effet de dilution, augmenté éventuellement de la concentration existante en amont du rejet. Pour des émissions à l'atmosphère, c'est également la concentration prévisible en tenant compte de la dispersion atmosphérique.

Au-delà de ces concentrations prévisibles en un lieu donné, il faut se préoccuper de la **répartition de la substance entre les différents compartiments de l'environnement : air, eau, sols, sédiments**.

Ainsi, il n'est pas sans importance de savoir que telle substance passe de l'eau à l'air en quelques heures, ou au contraire qu'elle s'adsorbe sur les sédiments de la rivière.

Ces prévisions dites de « transport » sont calculables grâce aux propriétés environnementales de la substance (constante de Henry coefficient d'adsorption eau-sédiment K_{oc} ...), et à l'aide **des modèles de Mac Kay**⁽¹⁾ dont il existe 4 versions ou 4 classes. Le modèle de classe I, le plus simple, fournit la répartition finale de la substance à l'équilibre entre eau, air, sédiments, sols. Les modèles de classe III et IV font intervenir les cinétiques de transfert et de destruction et le temps. Ils permettent de déterminer la concentration dans l'eau, dans les sédiments de la rivière, et la fraction évaporée de la substance. Seuls ces modèles permettent de simuler une courbe de concentration dans une rivière en fonction de la distance parcourue depuis le point de rejet, dans l'eau et dans les sédiments.

Des modèles de classe IV existent dans les logiciels EXAMS II (origine US EPA_CEAM Center for Exposure Assessment Modelling) et EPIWIN en particulier le modèle LEV 3 EPI de la suite EPI Estimation Programme Interface 3.20, accessible sur :

<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

Ayant ainsi évalué les transferts entre compartiments, l'évaluation du devenir de la substance s'effectue dans chaque compartiment. Interviennent alors les phénomènes de décomposition, d'hydrolyse, de dégradation photochimique ou biologique, aérobie ou anaérobie. A noter que ceux-ci sont pris en compte dans les modèles de classe IV si on a introduit les données correspondantes. Il est aussi admis de calculer une constante cinétique globale en additionnant les constantes cinétiques des différents phénomènes qui interviennent dans la disparition de la substance (TGD 2003)⁽³⁾.

Dans l'atmosphère, les modèles d'Atkinson⁽⁴⁾ permettent d'évaluer la demi-vie de la substance sous l'influence des radicaux OH à une concentration de $9,5 \cdot 10^5$ radicaux par cm^3 et de la lumière solaire. On obtient une cinétique de décomposition (exemple : $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ pour l'hexachlorobenzène). Ce qui aboutit pour cette substance à une $\frac{1}{2}$ vie dans l'air de 1 an. Des $\frac{1}{2}$ vies de quelques heures peuvent indiquer un potentiel de création d'ozone troposphérique (Photochemical Ozone Creation Potential POCP) tandis qu'une durée supérieure à 1 an peut permettre le transfert vers la stratosphère avec des potentiels d'effets de serre ou d'appauvrissement de la couche d'ozone éventuels. L'Annexe 1 donne des exemples de calcul de demi-vies atmosphériques. (Annexe III dans le chapitre détaillé dans l'édition 2010)

⁽¹⁾ ou modèles de fugacité.

⁽³⁾ Le Technical Guidance Document (TGD) , publié en 1996 et réédité par l'ECHA en 2003, composé de 4 tomes, est toujours en vigueur (mai 2016)

⁽⁴⁾ basés sur la structure de la molécule. Voir Annexe 1.

Note : Les substances en cause dans ces derniers aspects de transfert vers la stratosphère sont listées par les protocoles de Montréal (ozone) et Kyoto (effet de serre).

Dans les milieux aqueux les modèles tels que EXAMS II ou EPIWIN sont susceptibles de fournir les concentrations en fonction du temps ou des distances à condition de pouvoir y introduire les cinétiques des différents phénomènes de décomposition, par exemple la dégradation biologique. Ces cinétiques sont calculables à partir des essais de biodégradation au moins sous la forme de « pseudo-cinétiques » qui rendent compte des observations globales.

Ces calculs n'ont d'intérêt que pour prévoir les concentrations loin des sources.

Ces calculs sont également importants pour les **substances persistantes, toxiques et bioaccumulables**, pour lesquelles la simple comparaison entre une concentration prévisible et une concentration « virtuellement sûre » n'est pas suffisante, du fait de la concentration possible le long de la chaîne alimentaire (cf. 5).

* *
*

Pour plus d'informations sur les phénomènes de transfert et le devenir des substances, on se reportera au texte du CNEEIC « Propriétés environnementales des substances ».

5. LES SUBSTANCES PERSISTANTES, BIOACCUMULABLES ET TOXIQUES (PBT)

La combinaison de 3 propriétés importantes :

- **la persistance (P)**, c'est-à-dire une durée de vie élevée dans l'environnement,
- **la bioaccumulation (B)** – y compris la biomagnification, c'est-à-dire la concentration dans la chaîne alimentaire,
- **la toxicité (T)**,

Rend certaines substances particulièrement sensibles pour l'homme et l'environnement. C'est en particulier le cas de certains pesticides organochlorés, du DDT, des PCB, du mercure, etc.

Notons que ces propriétés doivent être toutes réunies à la fois pour qu'une substance soit considérée comme PBT: une bouteille de verre est très persistante, mais ni bioaccumulable, ni toxique.

Certaines substances PTB ont en outre la particularité d'être **transportées par l'atmosphère**. On admet ainsi qu'une grande partie des polluants PTB des grands lacs américains ont une origine aérienne, principalement sous forme adsorbée sur des poussières, mais aussi par tension de vapeur. On admet ainsi que les PTB identifiés dans les pôles proviennent d'une condensation par effet de « puits froid » avec création d'un gradient de transport atmosphérique.

Lorsque les PTB ont la possibilité d'un transfert par l'atmosphère, on les appelle des POP's Persistent Organic Pollutants.

La limitation de leurs rejets nécessite donc une entente mondiale et a fait, à ce titre, l'objet de deux textes internationaux majeurs : le protocole d'Aarhus (ou « protocole POP »), signé en juin 1998 dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière longue distance sous l'égide de la Commission économique des Nations unies pour l'Europe (CEE-NU), ratifié par la

France/entrée en vigueur en 2003, et la Convention de Stockholm (ou « convention POP ») signée en mai 2001 dans le cadre du Programme des Nations unies pour l'environnement (PNUE) et ratifiée par la France/entrée en vigueur en 2004. Ces deux textes possèdent les mêmes objectifs : **contrôler, réduire ou éliminer** les émissions de ces substances dans l'environnement.

La convention POP et le protocole POP sont mis en œuvre au sein de l'Union Européenne via notamment le Règlement CE n°850/2004 (ou « règlement POP »).

L'ONU n'a pas été en mesure de publier des critères de définition des PTB et des POP's. Un projet de l'UN ECE basé principalement sur les travaux du groupe scientifique des Grands Lacs Canadiens, en avait cependant donné quelques éléments, qui tenaient compte des constatations faites pour les Grands Lacs. Ces éléments ont été repris par un document du CEFIC « **Definition identification and management of POP's/PTB's** (Octobre 1995) » et dans celui d'EUROCHLOR donné en Annexe 3 (Novembre 1995). Il faut noter que ces critères proposés par EUROCHLOR et le CEFIC ont été repris par la Chemical Manufacturers Association (USA) et la Japan Chemical Association (Japon) et, bien entendu, par la Canadian Chemical Manufacturers Association (Canada) qui y a retrouvé les propositions du groupe scientifique des Grands Lacs auquel elle avait participé. L'Union Européenne a défini des critères de classement **very persistent very bioaccumulable plus restrictifs**, ces critères sont extraits de l'annexe D de la convention de Stockholm (2001). L'Union Européenne a aussi adopté le règlement 1107/2009 relatif à la mise sur le marché des produits phytosanitaires. Il contient des critères d'exclusion a priori, sans étude de risque (principe de précaution) notamment pour les produits POP's, PTB et vPvB (très persistants et très bioaccumulables). L'Union Européenne liste encore une dizaine de difficultés (issues) dans un document de travail daté 25 septembre 2012, notamment sur les critères de persistance.

Les critères initialement retenus par le CEFIC en 1995, et modifiés et complétés réglementairement par REACH (voir annexe XIII) depuis sont les suivants :

Substances Persistantes P, et très Persistentes vP

Une substance est persistante lorsqu'elle résiste à des dégradations physiques, biologiques ou chimiques. **La persistance est mesurée par la demi-vie dans le milieu correspondant après détermination des transferts d'un compartiment à l'autre** (ex. : sol → air, eau → air, etc...). Peuvent être considérées comme persistantes, respectivement très persistantes, des substances ayant les ½ vies suivantes :

Milieu	P Demi-vie	vP Demi-vie
Eau de mer	> 60 jours	> 60 jours
Eau douce ou saumâtre	> 40 jours	> 60 jours
Sédiments marins	> 180 jours	> 180 jours
Sédiments eau douce ou saumâtre	> 120 jours	> 180 jours
sols	> 120 jours	> 180 jours

Il n'y a pas de tests disponibles et normalisés pour définir les ½ vies. Celles-ci doivent être estimées à partir des données de plusieurs tests représentatifs des différents phénomènes de dégradation pertinents ou par mesures directes dans l'environnement.

A noter que les critères de sélection de substances « à problèmes » pour l'OSPARCOM⁽¹⁾ et le processus de sélection DYNAMEC⁽²⁾ retient une ½ vie de 60 jours dans l'eau, mais il s'agit d'une sélection pour études plus approfondies. L'annexe D de la convention de Stockholm 2001, http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_fr.pdf

Retient les valeurs suivantes, plus favorables :

Milieu	Demi-vie
Eau douces et marines	> 60 jours
Sols et sédiments	> 180*

*Dans les sols et sédiments, de compositions extrêmement variables, cette durée de 180 jours n'a de sens que dans des conditions et nature standardisées, que le TGD ne précise pas.

Persistance dans l'atmosphère

Les substances qui ont été identifiées comme ayant un éventuel impact sur l'ozone stratosphérique ou l'effet de serre ont des ½ vies dans l'atmosphère supérieures à un an (environ 40 à 50 ans pour les CFC).

Les substances dont la durée de vie dans l'atmosphère est supérieure à 2 jours peuvent se retrouver loin des sources. Le risque de re-déposition dépend des propriétés physiques et chimiques de la substance.

Bioaccumulation

La bioaccumulation d'une substance est sa capacité à s'accumuler dans les tissus des organismes vivants, soit par exposition directe dans l'eau (bioconcentration), soit/et par exposition par la nourriture, la consommation d'eau ou de sédiments pollués (bioaccumulation). L'organisme vivant à une capacité d'élimination et la concentration constatée est le résultat de ces deux phénomènes. Lorsque la capacité d'élimination augmente le long de la chaîne trophique alimentaire, il y a peu de risque de biomagnification, c'est-à-dire d'augmentation de la concentration dans les tissus le long de cette chaîne. REACH distingue les substances bioaccumulables (B), et très bioaccumulables (vB).

L'évaluation de la bioaccumulation se fait par des tests normalisés qui définissent les facteurs de bioconcentration (BCF) et de bioaccumulation (BAF) et les résultats diffèrent selon les espèces. Les critères retiennent en général les BCF et BAF des poissons d'eau douce, bien qu'on n'observe que peu de différences entre espèces d'eau douce et espèces marines.

Selon REACH, sont considérées comme très bioaccumulables les substances ayant :

- ou bien un BCF ou BAF supérieur à 5 000 pour les poissons d'eau douce,

Sont considérées comme bioaccumulables les substances ayant :

- ou bien un BCF ou BAF supérieur à 2 000 pour les poissons d'eau douce,

Indépendamment de REACH, d'autres critères peuvent être pris en compte sans qu'ils soient officialisés par la réglementation européenne : en l'absence de BCF ou BAF **une valeur de K_{OW}** (coef. de partage eau-octanol) supérieure à **log K_{OW} > 4,5 pour les très**

⁽¹⁾ OSPARCOM : Convention Paris-Oslo pour la protection de la mer du Nord et de l'Atlantique Nord.

⁽²⁾ DYNAMEC : Dynamic Selection and Prioritisation Algorithm.

bioaccumulables, respectivement une valeur de un K_{OW} tel que $\log K_{OW} > 4$ pour les **bioaccumulables**.

Remarque, pour l'European Chemical Bureau (Pavau et Al. 2006) et Environment Canada la qualification de « très bioaccumulable » correspond à $\log K_{OW} > 5$. Dans le cadre du règlement REACH, un « facteur de biomagnification » BMF par défaut de 2 est appliqué entre 4.5 et 5 (10 au-delà jusqu'à 8) selon le TGD.

Les substances dont le poids moléculaire est plus élevé que 600 ou ayant un $\log K_{OW} > 7$ ont des structures moléculaires trop grandes pour traverser les membranes et s'y bioaccumuler. Les substances biomagnifiables sont en général parmi les substances ayant un $\log K_{OW}$ compris entre 5 et 7 comme le montre le graphique extrait de ⁽²⁾ où l'ordonnée représente l'effet de concentration prédateur-proie (supérieur à 1, il y a biomagnification) en fonction du $\log K_{OW}$ relevé pour une vingtaine de couples d'espèces des Grands Lacs Nord Américains. Le graphique est donné en Annexe 3 « Scientific Rationale for the selection of cut-off values for bioaccumulation ».

Toxicité

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

Les critères PTB de REACH pour la toxicité environnementale sont les suivants :

- NOEC (Concentration sans effet) chronique < 0.01 mg/l ou NOEC chronique pour les oiseaux < 30 mg/kg dans la nourriture, ou
- Substance classée selon les critères du CLP :
 - cancérogène 1A ou 1B
 - mutagène 1A ou 1B
 - toxique pour la reproduction 1A,1B ou 2
 - toxique pour un organe cible à doses répétées (STOT RE) 1 ou 2

ou

- évidence sérieuse de toxicité chronique telle que perturbation endocrinienne.

Le site http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/substances_en.htm propose un classement européen « endocrine disruptor », même si ce sujet reste très débattu, notamment du fait de l'absence d'une batterie reconnue de tests spécifiques réellement adaptés. Sur ce même site figure un rapport de janvier 2012, « state of the art assessment of endocrine disruptor ». http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/sota_edc_final_report.pdf

Dans la pratique, la recherche de substances PTB se fera par l'examen des valeurs de K_{OW} par extraction dans l'octanol. Puisqu'il existe une corrélation entre les valeurs de K_{OW} des substances d'un effluent et le temps de rétention de la substance en chromatographie liquide, on peut donc utiliser la HPLC pour déterminer dans un effluent la présence de substances éventuellement bioaccumulables en étalonnant le temps de rétention avec des substances à $\log K_{OW}$ connus. On trouvera en Annexe 3 une traduction en français du texte EUROCHLOR qui a servi de base à celui du CEFIC, et les bases sur lesquelles sont établis les critères de bioaccumulation (origine EUROCHLOR).

⁽²⁾ Thomann RV. Environ. Sci. Tech., 128, 694-707 (1989).

Enfin il n'y a pas d'étude de toxicité particulière sur les substances classées vPvB, car leur propension à s'accumuler indéfiniment dans les tissus et dans la chaîne alimentaire les rend de ce fait toxiques.

Les effets indirects

Parce que les PTB sont susceptibles de se retrouver dans la chaîne alimentaire, le schéma de caractérisation des risques du tableau I doit être complété pour les PTB par des effets indirects : les substances sont en effet présentes dans les poissons, les mammifères qui se nourrissent des poissons y compris l'homme, dans la nourriture en général. Le calcul des doses d'exposition doit donc en tenir compte.

A titre d'exemples les poissons de pêche maritime peuvent contenir 300 µg par kilogramme de mercure⁴ et jusqu'à 1 000 µg pour certaines espèces en bout de chaîne (thon, bar, raie, espadon...). La fumaison est une source importante d'ingestion de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)⁵. Le poisson fumé peut contenir plus de 50 µg/kg de HAP. C'est pourquoi la fumaison directe est aujourd'hui interdite en Europe du moins en principe.

L'étude d'éventuels effets indirects est nécessaire lorsque la substance a un Kow supérieur à 1000 ou qu'elle est adsorbée à plus de 10 % sur les sédiments, sauf si des phénomènes tels que l'hydrolyse, la photolyse ou l'évaporation réduisent sa demi-vie à quelques heures dans le compartiment. Par ailleurs, la taille de la molécule peut également entrer en jeu. (molécules à poids moléculaire important, molécules à longue chaîne).

A cause des effets indirects, les PTB sont particulièrement visées par les analyses de risques. Ils doivent donc être conservés lors de la sélection des substances en vue de quantification des risques.

6. LA SÉLECTION DES SUBSTANCES

Même si la rubrique du Tableau I « sort dans l'environnement » doit être étudiée de façon très exhaustive, une sélection des substances potentiellement les plus préoccupantes s'impose en vue de quantification des risques. Ainsi, l'US-EPA dans son règlement « superfund » admet de ne retenir que les substances représentant ensemble 95 % de l'impact.

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

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

On peut bien sûr utiliser aussi les doses de références (RfD) de l'US EPA par inhalation lorsqu'elles existent. Ce choix est plus pertinent et ces valeurs sont utilisables ultérieurement lors de l'étape de quantification des risques.

Pour les émissions dans l'eau le facteur de pondération sera la PNEC (Predicted No Effect Concentration, voir définition dans le texte « Détermination des normes de qualité environnementales » mais aussi une NOEC⁶ poisson, voire un résultat de toxicité chronique. Plus la

⁴ Norme européenne pour la commercialisation du poisson portée à 1 000 µg/kg pour certaines espèces.

⁵ Hydrocarbures polycycliques aromatiques.

⁶ No observed effect concentration.

PNEC est élevée, moindre est la dangerosité, on placera donc la PNEC au dénominateur. Même chose pour les NOEC ou tests de toxicité chronique. On peut aussi utiliser un test Microtox, une norme de qualité ou la dose valeur toxicologique de référence qui a été utilisée pour la déterminer.

Dans tous les cas les substances cancérigènes et/.ou génotoxiques seront conservées pour quantification. De même que les substances PTB. Pour les substances génotoxiques, le meilleur facteur de pondération est l'excès de risque unitaire ERU. La dangerosité augmentant avec le ERU, il sera donc placé au numérateur. On peut aussi utiliser les CR (carcinogenic risk) inhalation et ingestion publiés par le RIVM des Pays-Bas.

Une 2^{ème} méthode d'élimination est le bruit de fond (background level) et l'importance de la contamination attendue par rapport au bruit de fond. Ceci est particulièrement vrai pour les éléments traces dont on trouvera les valeurs de bruit de fond dans l'ouvrage de l'Académie des Sciences – Rapport n°42 - Contamination des sols par les éléments traces. Les risques et leur gestion – Lavoisier (1998). Une concentration double du « bruit de fond » est en général acceptée comme référence sans quantification du risque⁷.

La note d'information N° DGS/EA1/DGPR/2014/307 du 31 octobre 2014, relative aux modalités de sélection des substances chimiques et de choix des valeurs toxicologiques de référence pour mener les évaluations des risques sanitaires dans le cadre des études d'impact et de la gestion des sites et sols pollués, précise à l'attention des DASS et des DREAL et DRIEE :

« Dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires, il est recommandé de vérifier que la sélection des substances retenues pour l'analyse a été effectuée en suivant les étapes décrites ci-dessous :

- 1) la fourniture d'un inventaire qualitatif et quantitatif le plus complet possible des substances produites et émises par le site. ...*
- 2) L'identification des dangers...*
- 3) La prise en compte du potentiel d'exposition...*
- 4) Le Classement des substances restantes.*

Elle cite explicitement les bases de données à utiliser pour la recherche des VTR.

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

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

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

Cette approche est confirmée par la note d'information de 2014/307 déjà citée.

Il pourra également être utile de consulter la note méthodologique *les études locales autour d'un point source* . (InVS / ANSP, St Maurice, 2010)

Le problème de la sensibilité analytique

⁷ Remarque importante : compte tenu des marges souvent très élevées incluses dans les critères de toxicité (VTR) il n'est pas inutile de vérifier que le niveau de « bruit de fond » n'est pas jugé dangereux, ce qui peut mettre en doute la valeur du critère de toxicité.

Suivant la dangerosité des substances le besoin d'une plus grande sensibilité analytique apparaît. Mais en quantification des risques, la règle à appliquer est simple : on supposera que la substance non mesurable avec un seuil de détection de 10 µg/l de précision est présente à cette concentration de 10 µg/litre, même si la concentration réelle est inférieure. Dans ce cas l'analyse de risque peut montrer l'absence de risque, même à ce niveau en fonction de la PNEC établie pour la substance. Il n'est donc pas nécessaire d'affiner l'évaluation du risque. Dans le cas contraire on recherchera la concentration réelle en augmentant la sensibilité analytique.

7. L'ANALYSE DES RISQUES, METHODOLOGIE GENERALE. CARACTERISATION DU RISQUE POUR L'HOMME (VOLET SANTE DE L'ETUDE D'IMPACT)

7.1. Connaissances des substances et des rapports de dose ou de concentration avec les effets indésirables qu'elles sont susceptibles de provoquer sur les cibles (relations doses – effets)

Il s'agit d'un travail important de recherches bibliographiques, ou d'essais expérimentaux, qu'un site en activité aura initié pour les substances encore manipulées dans le site.

Le programme de l'Union Européenne « Existing Chemicals » et les banques de données HEDSET ont constitué la première étape de ce programme. A présent, ce sont les banques de données liées à la mise en œuvre du Règlement européen REACH qui seront une source utile de données, accessibles directement à partir du site internet de l'ECHA dans l'onglet « search for chemicals »: <https://echa.europa.eu/> Mais il existe d'autres sources, telles que les monographies de l'International Programme on Chemical Safety (UNEP, WHO, ILO) « Environmental Health Criteria », publiées par l'Office Mondial de la Santé à Genève, ainsi que les banques de données de l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis, accessibles sur Internet (voir annexe 2). Huit banques de données sont privilégiées par la Direction Générale de la Santé et la Direction Générale des Pollutions et des Risques. Ce sont dans l'ordre IRIS (ANSES), puis US EPA, ATDSR (US EPA) et l'OMS, puis IPCS, Health Canada et RIVM, puis OEHHA et EFS, enfin on peut considérer que California EPA (DEHHA)⁸ est également une source majeure liée à l'US EPA.

Pour les éléments en traces, le rapport de l'Académie des Sciences n° 42, déjà cité « Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion » (Editions Lavoisier, 1998) donne des informations intéressantes sur l'état des connaissances sur la toxicité et l'écotoxicité du mercure, du plomb, du cadmium, du cuivre, du zinc, de l'arsenic, du sélénium, du nickel et du chrome, ainsi que les relations dose-réponse, et les doses tolérables (WHO, US EPA).

La difficulté dans ce travail est de sélectionner des données fiables et d'éliminer celles - en général trop anciennes - qui n'ont pas de références sérieuses de protocoles expérimentaux.

Ainsi, dans la détermination des BCF facteurs de bioconcentration, à l'aide de carbone 14 de nombreuses études ont comptabilisé les métabolites avec la substance elle-même. Il en résulte des valeurs excessives pouvant excéder de 10 à 20 fois la valeur réelle. Pour les substances peu solubles, des ajouts excessifs de solvants ont faussé le résultat des mesures, en particulier pour la toxicité vis-à-vis de la faune aquatique, en augmentant apparemment celle-ci dans des grandes proportions. L'Annexe 2 indique quelques sources de données disponibles dont les sites internet utiles.

⁸ Voir références internet en annexe 2.

7.2. Connaissances des substances et de leurs normes de qualité environnementales

Les données relatives aux relations concentration ou dose et effets, permettent aux autorités en charge de l'environnement de définir des « normes de qualité environnementales » ou des normes de qualité pour l'eau potable, ou l'air ambiant. De telles normes sont publiées par l'Office Mondial de la Santé⁹ mais aussi par différents pays et par l'Union Européenne¹⁰.

L'UE établit des normes environnementales pour les eaux de surface (NQE) en application de la Directive 2008/105/CE¹¹.

La combinaison des listes I et II de l'ex directive 76/464/CEE désormais abrogée et de la directive cadre eau 2000/60/CE modifiée par la directive 2013/39/CE a été utilisée pour déterminer les substances faisant l'objet de normes de qualité environnementale au niveau de l'UE. Ces normes sont accompagnées d'une obligation d'établir des inventaires des rejets, émissions et pertes de ces substances afin de vérifier si les objectifs de réduction ou d'arrêt sont atteints. La directive 2013/39/UE actualise les NQE pour sept des 33 substances prioritaires d'origine de façon à tenir compte des connaissances scientifiques et techniques les plus récentes en ce qui concerne les propriétés des substances. La DCE comporte en annexe une liste de 45 substances prioritaires dans le domaine de l'eau, assortie de normes de qualité pour les substances prioritaires et certains autres polluants. D'autre part l'application de la Directive IED (*Industrial Emissions Directive*) (ex IPPC, *Integrated Prevention Pollution Control*) 2010/75/UE au J.O. de l'UE du 17 décembre 2010, donne la possibilité dans son article 18 de prescrire des valeurs limites plus contraignantes que celles définies dans les conclusions sur les MTD « *Si une norme de qualité environnementale requiert des conditions plus sévères que celles pouvant être atteintes par l'utilisation des meilleures techniques disponibles, des mesures supplémentaires sont ajoutées dans l'autorisation, sans préjudice d'autres mesures pouvant être prises pour respecter les normes de qualité environnementale* ». Lesquelles « normes de qualité » sont définies à l'Article 3, 6, comme « une série d'exigences devant être satisfaites à un moment donné par un environnement donné ou une partie spécifique de celui-ci, telles que spécifiées dans le droit de l'Union ».

L'arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme d'action national contre la pollution des milieux aquatiques de certaines substances (JO du 13 juillet 2005) fournit des normes de qualité des eaux pour ces substances prioritaires qui, bien sûr, seront particulièrement recherchées lors du réexamen des conditions d'autorisation à la suite de la publication des conclusions sur les MTD relatives à l'activité principale (voir chapitre II).

7.3. Recherche des valeurs d'exposition des cibles

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

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

⁹ Guidelines for drinking Water Quality, Vol. 1, Recommendations WHO 1211 Genève (1993, 4th edition 2011). Air Quality Guidelines for Europe (1987, update 2011) WHO Regional Publications European Series n° 23 WHO Copenhagen. Updating and revision of the Air quality Guidelines (1996) WHO Copenhagen.

¹⁰ EU Air Quality Policy and WHO guidelines values for Health, European Parliament 2014.

¹¹ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV:I28180>

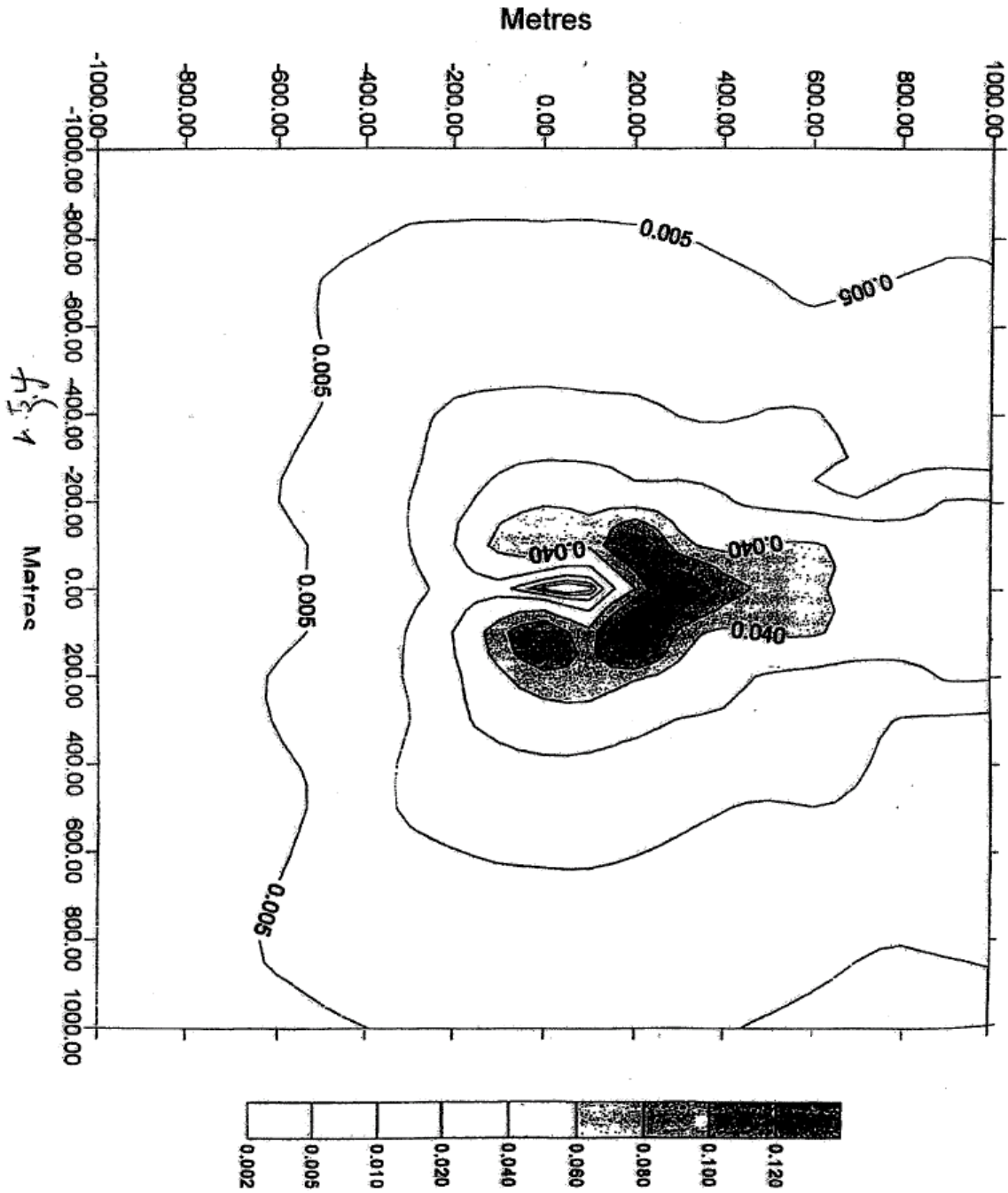
Le modèle permet de déterminer pour chacune des substances émises à l'atmosphère et pour chaque débit d'émission, sur chaque direction de la rose des vents de site, la dispersion de la substance en tenant compte de la ou des vitesses, et des conditions de stabilité sur chaque direction. On obtient ainsi des courbes d'iso concentration sous forme de pétales que l'on superpose à la carte de l'environnement des sites, les pétales étant de plus en plus larges lorsque la concentration diminue. La figure 1 donne un exemple de cette étude.

Pour les eaux souterraines et les eaux de surface, les mesures directes sont préférables. Dans le cadre d'un projet nouveau, on utilisera le taux de dilution effectif des effluents dans les conditions les plus défavorables. Les concentrations dans une rivière peuvent être étudiées par un modèle de Mac Kay de classe 4, pour tenir compte de l'évaporation ou de la fixation sur les sédiments et plus difficilement de la biodégradation éventuelle qui peuvent intervenir avant le point du prélèvement de la cible.

Pour les émissions de poussières, le plus efficace est d'exécuter une campagne de mesures sur les 100 mm de sols supérieurs autour du site dans un rayon déterminé par les analyses (Norme US EPA). En France le BRGM recommande un échantillonnage sur une profondeur de 300 mm.

Figure 1

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



7.4. Caractérisation du risque pour l'homme - utilisation des VTR (Valeurs Toxicologiques de Référence)

7.4.1 - Au chapitre 7.1 on aura recherché

Les « **doses acceptables** » pour l'homme, soit par voie orale, soit par inhalation, soit par toutes les voies de pénétration, doses exprimées en général en milligrammes par kg de poids corporel et par jour mg/kg/j).

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

- **TDI** : Tolerable Daily Intake pour l'Office Mondial de la Santé ou PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake).
- **ADI** : Acceptable Daily Intake (US EPA).
- **RfD** : « Reference dose » pour l'US EPA (oral et inhalation).
- **MRL** : Minimal Risk Level (Agency for toxic substances and disease registry USA).
- **DVS** : Dose virtuellement sûre (RIVM)

Les valeurs sont extrapolées à l'homme à partir d'essais toxicologiques chez l'animal destinés à déterminer les doses sans effet néfaste pour l'animal (No Observed Effect Concentration NOEC). Plus rarement ces valeurs sont déduites d'études épidémiologiques chez l'homme, source à privilégier, en particulier pour les substances génotoxiques.

Ainsi, pour le toluène, la RfD par ingestion (US EPA) est de 0,08 mg/kg.j.(2005)

Pour le mercure, le PTWI est de 112 µg de méthylmercure soit 1,6 µg/kg et par semaine et de 4,2 µg/kg et semaine pour le mercure total (2003).

Ces notions de doses sans effet sont contestables dans le cas de substances génotoxiques.

Pour ces substances, il est nécessaire de passer à un calcul probabiliste basé sur l'utilisation de modèles tels que le modèle linéaire multi-étapes (Linear Multistage Model LMS) de l'US EPA qui admet une relation linéaire entre la dose de substance reçue et la probabilité de développement d'un cancer, la probabilité nulle n'étant obtenue que par une dose nulle, même si cette notion est progressivement remise en cause sur le plan théorique.

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

Ce modèle « sans seuil » néglige également le fait que l'organisme dispose de moyens de défense, notamment pour la réparation de l'ADN et qu'il est clair aujourd'hui que, sauf exceptions, la cancérogénèse ne se limite pas à une mutation ponctuelle sur un seul gène.

(DEPLACE :)

Dans une étude¹² de 1999, la Commission santé publique épidémiologie – Environnement de l'Académie Française de Médecine conteste – au moins pour les rayonnements ionisants – la notion de modèle linéaire sans seuil pour évaluer le risque d'exposition. On peut y lire :

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

La même remarque est faite dans le Guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact¹³ qui écrit « *la distinction faite entre effets toxiques à seuil et sans seuil est opérationnelle mais relève plutôt de la précaution que de la Science* ».

Enfin, ce modèle n'emploie qu'une partie des données expérimentales disponibles sur la substance. Sont souvent seulement retenus les résultats des études qui ont montré un effet cancérogène sur une espèce animale. Les études qui ont montré une absence d'effet sur d'autres espèces animales ne sont pas prises en compte. Or, des différences de métabolisme de la substance testée peuvent faire que l'espèce qui s'est montrée sensible n'est pas nécessairement la plus représentative de l'homme. C'est ainsi, par exemple que le DEHP n'est pas classé comme cancérogène pour l'homme par l'UE.

Aux Etats-Unis la révision récente par l'EPA de la dose journalière de référence pour les dioxines a entraîné des débats du même type, et les excès du modèle LMS ont été soulignés par de nombreux scientifiques qui reprochent également à l'EPA de ne pas tenir compte par ailleurs de la différence importante de sensibilité aux effets de la dioxine constatée entre les espèces animales et l'homme.

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

Pour toutes ces raisons, le modèle LMS conduit à une surestimation systématique importante du risque, que l'on doit garder à l'esprit lorsqu'on considère le niveau chiffré de probabilité.

D'autres modèles utilisant plus complètement les informations existent, en particulier ceux qui intègrent les phénomènes de métabolisation. Mais leur développement, actuellement insuffisant amène nécessairement à l'utilisation des LMS et des « Cancer Potency Factors » CPF qui sont les pentes des modèles LMS (Excès de risque Unitaire ERU en français).

Les CPF sont publiés par l'US EPA dans une base de données, appelée IRIS (Integrated Risk Information System) qui est mise à jour chaque mois, disponible sur Internet (références en Annexe 2). Le RIVM publie également sur son site des CR « Carcinogenic risk » inhalation ou ingestion qui sont respectivement la concentration en mg/m³ et la dose en mg/kg j qui induisent un ERI (excès de risque individuel) de 10⁻⁴ (facteur à vérifier).

¹² Rapport « Energie Nucléaire et Santé » Guy de Thé Académie de Médecine 16, rue Bonaparte 75272 Paris Cedex 06, 22 juin 1999.

¹³ Institut de Veille Sanitaire – Guide pour l'analyse du Volet Santé des Etudes d'Impact (Janvier 2000).

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

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

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

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

Où :

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

Paramètres relatifs aux substances

C : Concentration de la substance, c'est-à-dire concentration moyenne pendant la période d'exposition (ex. mg/l eau, mg/m³ air).

Paramètres relatifs à l'exposition

CR : La quantité de médium contaminé au contact pendant la période d'exposition
Exemples : Litres d'eau par jour ingérés ou m³ d'air par jour inhalés

EFD : Durée et fréquence d'exposition
Durée ED en années et Fréquence EF jours par an

BW : Poids corporel (kg)
AT : Durée moyenne d'exposition en jours

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

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

La durée d'exposition rapportée à la moyenne de durée d'exposition est en général égale à 1. Ce ne serait pas le cas si la cible n'était exposée que 8 heures par jour par exemple. Le rapport entre la dose d'exposition et la dose journalière acceptable doit être inférieur à 1.

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

Probabilité (ERI) = Dose moyenne journalière d'exposition la vie durant (DJE) x (ERU)

ERI = DJE x ERU

- ERI est l'excès de risque individuel
- DJE : dose moyenne journalière d'exposition la vie durant (70 ans selon l'US EPA)
- ERU excès de risque unitaire (CPF de l'US EPA).

En cas d'utilisation des CR inhalation (en mg/m³) du RIVM correspondant à un ERI de 10⁻⁴ en général, on remarquera que l'ERI est proportionnel à la dose donc à la concentration pour une durée d'exposition identique.

Tableau 2 - Données d'exposition (US EPA) ⁽¹⁾

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

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

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

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

Exemples

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

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

Calcul de la dose journalière d'exposition DJE :

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

à comparer à la dose RfD ingestion de 0,3 mg/kg.j (source US EPA)

Le même calcul peut être effectué pour une cible non adulte (enfant) de poids 15 kg qui consomme 1 litre d'eau/jour :

$$I = \frac{3,510^{-3} \times 1}{15} = 2,310^{-4} \text{ mg/kg.j}$$

Des considérations de saveur et d'odeur peuvent évidemment être mises en avant. Cependant, on peut ici caractériser le risque comme négligeable (facteur de sécurité de l'ordre de 1000).

7.4.3 - Calcul du risque pour une substance génotoxique (substance sans effet de seuil)

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

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

Ayant calculé la dose en mg/kg.j, la probabilité de développer un cancer ou excès de risque individuel (ERI) est donnée par le produit Dose x CPF ou DJE x ERU.

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

Exemple

Supposons que l'eau de nappe au point de prélèvement contienne 3 µg/l de benzène dont le ERU est de 0,026 (mg/kg.j)⁻¹ et que l'exposition soit de 30 ans.

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

$$I = \frac{3 \times 10^{-3} \times 2 \times 30}{70 \times 70} = 3,6710^{-5} \text{ mg/kg.j}$$

$$\text{Risque} : 3,67 \cdot 10^{-5} \times 0,026 = 0,95 \cdot 10^{-6}$$

Le risque est additif pour toutes les voies d'exposition, de même que sont additionnés les risques des différentes substances génotoxiques rencontrées simultanément ayant le même mécanisme de toxicité et le même organe cible. On ne peut donc conclure définitivement qu'en fin d'exercice, après avoir étudié toutes les voies d'exposition de la cible et toutes les substances sans effet de seuil.

L'interprétation du chiffre obtenu doit tenir compte des remarques formulées sur le modèle LMS utilisé. Pour les études effectuées dans le cadre du Superfund Act, l'US EPA retient une fourchette acceptable de risque de 10⁻⁴ à 10⁻⁵. Il n'est pas inutile de répéter que l'interprétation du chiffre obtenu pour le niveau de risque dépend de la méthode de calcul et du modèle utilisé. Dans la méthodologie française (circulaire du 8 février 2007, sites et sols pollués), Etude Quantitative de Risque Sanitaire, un risque supérieur à 10⁻⁴ est inacceptable, un risque inférieur à 10⁻⁶ est acceptable, et une valeur située entre ces deux limites requiert une étude plus approfondie et une comparaison à la valeur 10⁻⁵

Le cas des mélanges

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

Cette procédure est reprise dans deux Circulaires du Ministère de l'Environnement du 08/02/2007 relative aux réhabilitations de sols pollués.

L'OMS¹⁴ est plus nuancée. Elle fait remarquer que si les valeurs guides sont calculées séparément, sans tenir compte de considération de potentiel d'interaction avec d'autres substances présentes « *la grande marge de sécurité incorporée dans ces valeurs guides est suffisante pour permettre de tenir compte de telles interactions potentielles. En outre, la grande majorité des contaminants ne seront pas présents à des concentrations voisines de ces valeurs guides.*

Il peut se trouver des cas particuliers avec des contaminants ayant des effets toxiques identiques et dont les concentrations sont proches des valeurs guides où de telles interactions potentielles peuvent être prises en compte¹⁵».

On retiendra de la position de l'OMS que des effets additifs ne sont à prendre en compte que pour des substances ayant le même mécanisme toxicologique et proches des doses maximales acceptables.

Cas particulier des émissions de poussières

Si le vecteur émissions de poussières doit être étudié, cela signifie que des polluants auront été déposés sur les terrains autres que celui du site industriel.

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

Dans le cas d'émissions de poussières contaminantes, la pollution concerne principalement la surface des sols. L'US EPA considère que la concentration en contaminants est à rechercher dans les 100 mm de sols supérieurs. En France, on considère les 300 mm de sols supérieurs.

Cette contamination, suivant le degré de mobilisation, peut se transmettre aux sources identifiées, par différents vecteurs. Dans certains cas (les substances ayant un haut Koc, comme les dioxines en particulier), des polluants peuvent être adsorbés par des poussières par ailleurs inertes. S'il s'agit d'un sol cultivé, une certaine contamination des plantes peut-être observée par des analyses.

Il faut signaler que faute d'analyses, de nombreux évaluateurs vont utiliser les modèles en général assez simplistes et donc peu représentatifs des phénomènes réels.

Citons parmi ces modèles, celui qui est proposé par le Technical Guidance Document de l'Union Européenne (TGD 1996 revised 2003).

$$C_{\text{racines}} = \frac{K_{\text{plante/eau}} \times C_{\text{conc.eau}}}{RHO_{\text{plante}}}$$

Où :

¹⁴ Drinking Water Quality Guidelines, 2e ed., 1993, OMS Genève.

¹⁵ On trouve de tels cas dans Krewski et Thomas Carcinogenic mixtures Risk Analysis 12, 105-113 (1992).

C racines : est la concentration dans le tissu de la plante mg/kg

c : concentration de la substance dans l'eau des pores du sol mg/m³ ou µg/l

RHO : est la densité des tissus de la plante kg/m³

K_{plante/eau} : est un coefficient de partage entre l'eau et la plante calculé d'après le K_{ow} coefficient de partage eau-octanol

D'autres modèles ont été développés, comme par exemple les modèles d'ECETOC :

<http://www.ecetoc.org/publication/use-environmental-fate-models-risk-assessment-substances/>

<http://www.ecetoc.org/publication/workshop-report-no-31-advances-consumer-exposure-science-data-modelling-aggregate-exposure-assessment-26th-january-2016-brussels/>

Tableau 3 - Valeurs types de consommations journalières pour l'homme IPCS* 1993 en g/personne/jour

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

* International Programme on Chemical Safety (United Nations Environment Programme OMS Bureau International du Travail) OMS Genève.

* L'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), désormais ANSES, a publié en 2000 le résultat d'une enquête dite INCA disponible au CREDOC et qui donne un tableau de valeurs types différent. Le tableau 4 (EPA) est également intéressant car il donne des consommations spécifiques du jardin ou de la pêche de loisir.

Le tableau 3 donne les principales valeurs publiées par l'enquête INCA¹⁶

Exemple :

Pour un log K_{ow} de 6,27 K_{plante/eau} est égal à 9050 m³/m³. La plante est une pomme de terre.

avec :

c = 0,1 µg/l

RHO = 700 kg/m³

$$C_{\text{pdt}} = \frac{9050 \times 0,1}{700} = 1,29 \text{ mg / kg}$$

¹⁶ Enquête INCA : enquête individuelle et nationale sur les consommations alimentaires. Editions Techniques et documentation – 11, rue Lavoisier – 75384 PARIS CEDEX 08.

Sur la base d'une consommation de 225 g de pomme de terre par personne et par jour (IPCS 1993 - voir Tableau 3) la dose journalière de contaminant absorbée est de :

1,29 mg x 0,225 = 0,29 mg/j
ou 0,004 mg/kg.j (personne de 70 kg)

Ce calcul repose sur la valeur de K_{ow} qui n'est pas nécessairement représentative du transfert vers une plante et ne vaut que pour les composés organiques. Mais, selon Denis Baize de l'INRA, ce calcul est trop simpliste pour refléter la réalité (la Recherche 339 Fév. 2001 p. 90) :

« Il n'y a aucune corrélation entre la teneur totale d'un élément trace métallique dans le sol et sa phytodisponibilité (capacité d'absorption par les racines d'une plante) ».

En fait cette phytodisponibilité dépend de très nombreux paramètres : pH¹⁷, température, potentiel d'oxydo-réduction, quantité de matières organiques disponibles : nature des fertilisants etc. En outre l'accumulation d'un métal dans la plante varie selon les espèces végétales. Les céréales par exemple se révèlent à sol égal bien moins contaminées que les carottes. De plus, les plantes ne réagissent pas de la même façon aux éléments traces. La laitue accumule fortement le cadmium et le zinc mais n'a aucune affinité pour le chrome et le plomb.

On aura compris que les résultats obtenus par le calcul sont peu fiables et en général excèdent largement les valeurs mesurées qui sont à privilégier (plusieurs sociétés ont à cet effet créé des jardins potagers susceptibles d'apporter des réponses à ce problème).

Le constat peut-être fait pour tous les modèles contenus dans le programme de simulation « EUSES¹⁸ ». L'intention des auteurs du modèle était de proposer un calcul par excès qui pouvait, par chance, démontrer l'absence de risque et arrêter les investigations. Mais l'utilisation systématique de « valeurs par défaut », en cas d'absence de données aggrave la situation, fâcheusement, car le modèle EUSES est largement et officiellement utilisé dans l'Union Européenne. L'ennui est que l'on a oublié cet objectif et que l'on a tendance à considérer les résultats des modèles comme véritables, déviation observée lors des discussions du programme européen « Existing Chemicals » pendant lesquelles des résultats de campagnes de mesure ont été contestés parce que trop différents des résultats des modèles !

Pour pallier à ces limites des analyses sur le terrain devaient être pratiquées en ciblant notamment les échantillonnages en fonction des anticipations faites par ces modèles.

7.5 - Problèmes liés aux substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PTBs) en milieu aquatique – effets indirects

Ces substances sont définies en Annexe 3. Le critère $\log K_{ow} > 5$ est souvent abaissé à $\log K_{ow} > 4$ et pour l'UE, la valeur retenue est 4,5.

Ces substances, du fait de la possibilité de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire peuvent présenter des risques éventuels pour les poissons, les oiseaux et mammifères se nourrissant des poissons et finalement pour l'homme via son alimentation (voir Tableau 3).

L'analyse des risques pour les poissons utilise le concept de « Critical Body Burden » ou « charge corporelle critique » (voir ci-dessous) faisant intervenir la valeur du NOEC et du BCF de l'espèce en

¹⁷ Particulièrement pour les métaux.

¹⁸ European Union System for the Evaluation of Substances (calcul des PEC et Exposition aux polluants.)
<https://ec.europa.eu/jrc/en/scientific-tool/european-union-system-evaluation-substances>

cause. Le risque pour l'homme se calcule à partir de la dose d'exposition du fait de la nourriture, ajoutée aux autres voies d'exposition, et par comparaison avec la dose moyenne journalière admissible. Pour les substances génotoxiques, le calcul probabiliste utilisant la dose moyenne journalière la vie durant, utilise la valeur du ERU suivant la relation $ERI = ERU \times DJE$ comme indiqué plus haut.

7.5.1 Effets indirects – toxicité liée à la bioaccumulation pour les poissons. Le concept de « Critical Body Burden »

La caractérisation du risque pour les substances bioaccumulables ($BCF > 500$) ne peut se faire par comparaison des concentrations dans l'eau à la valeur de la PNEC puisque le risque provient d'une accumulation possible dans le poisson.

Le concept de « Critical Body Burden » ou « charge corporelle critique » a été défini comme la concentration maximale dans le poisson qui soit sans effet pour lui : cette concentration CBB est définie par le produit $NOEC \times BCF$:

$$CBB = NOEC \times BCF$$

Pour le poisson considéré.

Si en effet on a effectué un test de toxicité chronique pour le poisson et défini une dose sans effet NOEC (Non Observed Effect Concentration), la concentration dans les tissus du poisson est donnée par le produit de cette concentration dans l'eau en $\mu\text{g/l}$ par le BCF, en supposant l'équilibre de concentration atteint.

Ainsi pour une concentration de $0,05 \mu\text{g/l}$ (NOEC) et un BCF de 45.000, on a :

$$CBB = 0,05 \mu\text{g/l} \times 45.000 \times 10^{-3} = 2,25 \text{ mg/kg}$$

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

La difficulté provient de ce que les BCF de poissons sont parfois assez différents, de même que les valeurs de NOEC.

Une approche conservatrice consiste à rechercher la plus faible valeur de NOEC observée chez le poisson et calculer sur cette base la moyenne géométrique des BCF poisson.

Attention, on ne peut pas marier les espèces de niveaux trophiques différents entre elles : le produit d'une NOEC d'une espèce d'un niveau trophique par le BCF d'une autre n'a pas de signification.

7.5.2 Effets indirects – caractérisation du risque pour les oiseaux ou mammifères se nourrissant des poissons

Pour caractériser ce risque, il faut disposer d'une valeur de PNEC par ingestion (PNEC food/oral) exprimée en $\mu\text{g/kg.jour}$, et de comparer cette dose journalière à la valeur obtenue en considérant la quantité journalière de poisson ingérée et la concentration en polluant du poisson, que le TGD¹⁹ admet au plus égale à 50 % de la valeur d'équilibre du fait de la concentration en polluant de l'eau : $0,50 \times C_{\mu\text{g/l}} \times BCF$.

¹⁹ TGD : Technical Guidance Document associé aux Directives Européennes 93/67 EEC, 94/1488/EEC et 98/8/EC.

Exemple

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

En supposant que la concentration dans le poisson soit de 3 µg/kg, la dose journalière est de :

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

Ainsi pour le lindane, Romijn et al.²⁰ (RIVM) propose une valeur de NOEC de :

0,16 mg/kg food pour les oiseaux,
2,50 mg/kg food pour les mammifères,

ce qui correspond, avec les doses journalières indiquées ci-dessus à des doses journalières sans effet de :

$$2,5 \times 0,15 = 0,375 \text{ mg/kg.j pour la martre}$$

$$0,16 \times 0,11 = 0,0176 \text{ mg/kg.j pour l'aigle}$$

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

$$\frac{3 \times 10^{-3}}{0,16} = 0,018 \text{ pour les oiseaux}$$

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

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

La caractérisation du risque pour l'homme s'obtient de la même façon en comparant la dose journalière admissible à la dose d'exposition obtenue en additionnant tous les vecteurs et toutes les sources d'exposition. Celles-ci peuvent être nombreuses (tableau 2 – usages industriel et commercial, résidentiel, agricole...) pour les terrains.

Pour les substances à seuil la comparaison entre la somme des doses journalières d'exposition et la dose journalière admissible (TDI, RfD, ...) caractérise le risque qui doit être inférieur à 1.

Pour les substances génotoxiques le niveau de probabilité du risque se calcule en multipliant ERU par la dose comme indiqué plus haut. Mais le risque est considéré comme additif pour toutes les voies d'exposition, de même que sont additionnés les risques des différentes substances génotoxiques rencontrées simultanément, si elles ont le même mécanisme de toxicité et le même organe cible. On ne peut donc conclure qu'en fin d'exercice, après avoir étudié toutes les voies d'exposition, y compris indirectes, et toutes les substances génotoxiques – émises par le site.

²⁰

Ecotoxicology and env. Safety 26, 61.85 (1993).

8. ANALYSE DES RISQUES POUR LE MILIEU AQUATIQUE

8.1. Le rapport PEC/PNEC

1. La caractérisation du risque pour une rivière (ou un lac, un milieu côtier) peut se faire en comparant les concentrations mesurées ou prévisibles (PEC) à des normes de qualité environnementales ou à une PNEC « Predicted No effect Concentration » suivant le rapport PEC/PNEC qui doit être inférieur à 1.
2. Théoriquement, la détermination d'une PNEC pour un milieu eau-douce n'est pas directement transposable au milieu marin. Mais, de fait, les écarts eau douce/eau de mer sont faibles et l'utilisation d'une PNEC eau douce en milieu marin est possible si le rapport PEC/PNEC est très inférieur à 1 (voir le texte détermination des normes de qualité environnementales pour la détermination des PNEC – chapitre II.3).

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

Dans ce dernier cas, on calculera une PNEC benthique pour les substances qui s'adsorbent significativement sur les sédiments (par exemple plus de 5 %) (voir 8.3).

8.2. Utilisation des normes de qualité environnementales

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

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

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

A défaut de normes de qualité reconnues (annexe de l'arrêté du 30 juin 2005, et circulaire du 7 mai 2007 sur les NQE), on pourra utiliser la notion de PNEC « Predicted Non Effect Concentration » telle que définie par le Règlement Européen 94/1488/EEC qui précise les principes d'évaluation des risques pour l'homme et l'environnement des substances chimiques existantes, en conformité avec le Règlement REACH N° 1907/2006. Un Guide Technique (Technical Guidance Document) publié en 1996 et mis à jour en 2003 permet l'application du règlement (édité pour le règlement précédent).

Les valeurs de PNEC pour une substance sont définies par des tests toxicologiques aigus et long terme sur au moins 3 niveaux trophiques d'espèces aquatiques, en général algues, daphnies, poissons. Le facteur d'incertitude à appliquer dépend des données disponibles (voir le texte : Détermination des normes de qualité environnementales – chapitre II.3).

Ces valeurs servent de référence à l'établissement des normes de qualité pour les eaux de surface. Elles sont donc directement utilisables. Il est cependant préférable d'utiliser les PNEC car les normes

de qualité mélangent souvent les risques pour la faune aquatique et les risques pour l'homme, par l'intermédiaire de l'eau potable. Les PNEC sont donc plus appropriées. Leur utilisation est d'ailleurs recommandée par le Ministère de l'Environnement dans son arrêté du 13 juillet 2005.

8.3. Définition d'une PNEC sédiment

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

1 - A partir de tests

Des tests destinés à évaluer les NOEC de différents organismes benthiques sont disponibles.

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

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

En conservant la valeur la plus basse et avec un « Assessment Factor » de 10, on trouve :

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

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

2 - A partir de la $PNEC_{eau}$

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

Le calcul utilise la méthode dite de « partage à l'équilibre » qui fait les hypothèses suivantes :

- les espèces benthiques et ceux de la colonne d'eau sont également sensibles au polluant,
- les concentrations dans les sédiments et l'eau interstitielle et les espèces benthiques sont en équilibre, et peuvent donc être prévues par les coefficients de partage.

Dans ces conditions, la formule suivante s'applique :

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

Où :

RHO : est la densité du sédiment humide (kg/m^3)

$K_{\text{sed.water}}$: est le coefficient de partage sédiment-eau (m^3/m^3)

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

$$K_{\text{SW}} = F_{\text{OC}} \times K_{\text{OC}} \times F_{\text{Solid}} \times \text{RHO}_{\text{Solid}} \times 10^{-3}$$

Où :

F_{Solid} : est la fraction volumique du solide dans le sédiment m^3/m^3

F_{OC} : est la fraction poids de carbone organique du sédiment.

Cette valeur est standardisée à 5 % dans l'évaluation du TGD pour les sédiments, chiffre abaissé à 2 % dans la dernière révision du TGD.

$\text{RHO}_{\text{Solid}}$: est la densité de la phase solide (kg/m^3)

K_{OC} : est le coefficient de partage eau-sédiment de la substance.

Exemple

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

Le $\text{RHO}_{\text{Solid}}$ est de 2500 d'où $\text{RHO}_{\text{sed}} = 1300 \text{ kg/m}^3$

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

$$\text{PNEC}_{\text{sed}} = \frac{11950}{1300} \times 20 \times 10^{-3} \times 10^3 = 183,5 \text{ mg/kg w.w. (wet weight)}^{21}$$

à comparer à la valeur de 324 mg/kg déduite des tests.

3 - Caractérisation du risque

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

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

Le rapport $\frac{\text{PEC}}{\text{PNEC}}$ est donc compris entre $0,0002$ et $0,0014$.

Autres risques à considérer

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

²¹ Pour calculer en $\text{mg/kg dry weight (d.w.)}$, on remarque que le sédiment à 1300 kg par m^3 est constitué de 800 kg d'eau et de $500 \text{ kg de sédiment sec}$ à 2500 kg/m^3 . Le rapport est donc de $1300/500 = 2,6$. $183,5 \text{ mg/kg w.w}$ correspond donc à $477,1 \text{ mg/kg.d.w}$.

ANNEXE 1 - DUREE DE VIE ATMOSPHERIQUE

Les durées de vie des substances émises dans l'atmosphère sont d'importants paramètres. Les CFC, avec des durées de vie supérieures à 1 an, sont susceptibles d'atteindre la stratosphère et des mécanismes de réaction de ces substances avec l'ozone stratosphérique ont été proposés.

Certaines substances ont au contraire des vies courtes et sont susceptibles de réagir avec les ions OH et NO_x pour créer de l'ozone troposphérique.

On considère que la voie prédominante de dégradation de la substance est la réaction avec les radicaux OH ou hydroxyles, réaction supposée de 1^{er} ordre.

R H + OH*

La constante de vitesse de cette réaction K_{OH} permet de calculer la demi-vie pour une concentration donnée en radicaux OH*. Le programme AOP (Atmospheric Oxidation Rate Programme) développé par R. Atkinson à partir de la structure de la molécule⁽¹⁾ et Meylan et Howard (Atmospheric Oxidation Programme version 1.5.1, March 13, 1993 (Syracuse Research Corp. Syracuse N.Y., USA)⁽²⁾ permet de calculer cette constante de vitesse et donc la durée de ½ vie, correspondant à la diminution de moitié de la concentration de la substance dans l'air, sous l'influence des radicaux OH*, par dégradation photochimique. On admet que cette cinétique est prépondérante, on admet également une concentration en radicaux OH* de l'atmosphère (moyenne de 24 heures) de 5.10⁵ rad. par cm³ alors que la moyenne de 12 heures de jour est de 1.5 10⁶ rad. par cm³.

La durée de vie est définie par l'expression :

$$\tau \leq \frac{1}{K_{OH} \cdot 1.510^6} \text{ sec}$$

et la demi-vie :

$$t_{1/2} \leq 0,69 \tau \text{ (sec)}$$

La mesure directe de K_{OH} est difficile pour les produits à faible tension de vapeur. Des valeurs expérimentales existent cependant dans la littérature.

Mais on utilise le plus souvent le modèle AOP version 1.5.1 de Mars 1993 de Meylan et Howard.

Le tableau suivant donne les résultats comparés du calcul modèle AOP et des résultats expérimentaux pour quelques substances.

(1) Atkinson R. Reactions of the hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 85, 69-201, 1985. *Env. Tox. Chem.*, 7, 435 (1988).

(2) Meylan W. et Howard P., Atmospheric Oxidation Programme *Int. J. Chem. Kin.* 19, 799-828 (1987). *Env. Toxic. Chem.* 7, 435-442 (1988).

**Tableau 1 - Comparaison entre les valeurs de K_{OH} (AOP)
et les mesures ($\times 10^{-12}$ cm³/mol sec)**

	AOP	Experimental
Méthane	0,0084	0,00836
Ethane	0,288	0,268
n Hexane	5,32	5,61
Cyclohexane	8,37	7,49
1-2 Dichloroéthane	0,363	0,220
Acétaldéhyde	16,2	15,8
Acétone	0,219	0,226
Ethanol	3,07	3,27
Méthanol	0,526	0,932
Oxyde d'éthylène	0,224	0,076
Oxyde de propylène	0,543	0,52
Ethylène	8,52	8,52
Propylène	26,4	26,3
Chlorure de vinyle	5,26	6,60
Trichloroéthylène	0,695	2,36
Tétrachloroéthylène	0,176	0,167

Exemples de calcul

On se propose de calculer la demi-vie atmosphérique du Chlorure de vinyle

La constante K_{OH} expérimentale, d'après le Tableau 1 est de : $6,60 \times 10^{-12}$ cm³/mol sec

La durée de vie est de :

$$\tau < \frac{1}{6,60 \times 10^{-12} \times 1,5 \times 10^6} \text{ (sec)}$$

$$< 0,101 \times 10^6 \text{ secondes}$$

$$< 27,7 \text{ heures}$$

Temps de ½ vie :

$$t_{1/2} < 27,7 \times 0,69$$

$$< 19,1 \text{ heures}$$

La littérature donne des durées de ½ vies de 3 à 36 heures (Howard 1991, Handbook of Environmental Degradation Rates, Lewis Publishers). Les produits de décomposition sont l'acide chlorhydrique et le chlorure formique. Ce dernier est lui-même décomposé en HCl et CO₂, avec une ½ vie de 20 minutes (Hisatsumé 1978, Can. J. Spectroscop 18, page 77).

ANNEXE 2 – DONNEES DISPONIBLES - SITES INTERNET UTILES

ECHA Source d'informations unique sur les substances chimiques fabriquées et importées en Europe. Vous y trouverez leurs propriétés dangereuses, leur classification et leur mode d'étiquetage, ainsi que des informations sur la façon de les utiliser en toute sécurité.
<https://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals>

IPCS –OMS International Programme on Chemical Safety (IPCS) :
<http://www.who.int/ipcs/fr/>
Environmental Health Criteria : <http://www.inchem.org>

EPA (USA) Banque de données IRIS Integrated Risk Information System Internet :
<http://www.epa.gov/ncea/iris/htm> -

TERA Les données toxicologiques des substances (VTR) peuvent être trouvées sur le site de TERA, *Toxicology Excellence for Risk Assessment*, <http://tera.org/iter> database qui fournit avec le n°CAS les données de IRIS, ATSDR, (USA), RIVM (Pays Bas) Health Canada
<http://iter.ctcnet.net/publicurl./pub.search1cfm>

IRIS sur <http://www.epa.gov/ncea/iris/htm>

ESIS (*European chemicals Information System*) L'European Chemicals Bureau d'ISPRa publie sur le site <http://ecb.jrc.it/esis> Les dossiers des substances produites à plus de 1000 tonnes par an (dernière mise à jour en 2013 !) Les Risk Assessment Reports sont accessibles sur ESIS.

UE Normes environnementales pour les eaux de surface (NQE) en application de la Directive [2008/105/CE](#). La directive 2013/39/UE actualise les NQE pour sept des 33 substances prioritaires d'origine de façon à tenir compte des connaissances scientifiques et techniques les plus récentes en ce qui concerne les propriétés des substances.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV:l28180>

OMS Guidelines for drinking water quality 4th edition 2011.
http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/

OMS Air Quality Guidelines for Europe (last update 2005) :
http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/
Factsheet (sept 2016) : <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/>

EUROCHLOR G.B. Wiersma, Monographies sur Chloroforme, 1-2 Dichloroéthane, 1.1.2 Trichloroéthane, Trichloroéthylène, Tétrachloroéthylène dans Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 53, N°3, Déc. 1998. Editeur Kluwer Academic Publ. (Hollande).

ECETOC Les Rapports techniques et les Monographies d'ECETOC (*European Centre For Ecotoxicology and toxicology of Chemicals*, organisation de l'industrie chimique européenne) portent sur des évaluations des dangers et risques des produits chimiques pour la santé humaine et l'environnement. (> 125 rapports disponibles)
<http://www.ecetoc.org/publications/technical-reports/>

Union Européenne - Directives prises en application de la Directive Cadre 76/464/CEE

92/176/CEE Mercure
83/513/CEE Cadmium
84/491/CEE Hexachlorocyclohexane (Lindane)
86/280/CEE DDT – Tetrachlorure de carbone
86/347/CEE Drines (aldrine, dieldrine, etc)
86/280/CEE Pentachlorophenol
90/415/CEE Trichlorobenzène – Dichlorométhane – Tetrachloroéthylène
88/347/CEE Hexachlorobenzène – Hexachlorobutadiène – Chloroforme
(Normes d'émission et objectifs de qualité des eaux de surfaces et côtières).

Académie des Sciences, Rapport n° 42 – Contamination des sols par les éléments traces, les risques et leur gestion (1998), Ed. Lavoisier.

Direction Générale de la Santé Circulaire DGS/VS3/98 du n° 48 du 26.01.1998 relative aux valeurs de référence recommandées pour le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, le benzène et les HAP.

United Nations Economic Commission for Europe (UN ECE) (1994), Protocol concerning the control of VOC. Annexe IV Classification of VOC's based on their photochemical ozone creation potential (POCP) UN Genève 92 pages. Repris par le décret 98 373 du 11 Mai 1998 du Ministère des Affaires Etrangères (France).

Sites Internet :

Liste des sites privilégiés par l'administration française pour les études d'impact sanitaire, dans l'ordre :

ANSES, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail : <http://www.anses.fr/> Les VTR sont disponibles sur le site internet *via* le lien VTR

US EPA IRIS (<http://www.epa.gov/ncea/iris/htm>)

ATSDR Agency for toxic substances and disease Registry (USA)

<http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/>

OMS/IPCS (<http://www.who.int/pcs/>) (Organisation Mondiale de la Santé)

IPCS : International Program on Chemical Safety - <http://www.inchem.org>

Santé Canada :

<http://www.hc.sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/index-fra.php>

RIVM (Holland) (<http://www.rivm.nl/>)

OEHHA (California Environmental Protection Agency)

<http://www.oehha.ca.gov/risk/chemicalDB/index.asp>

EFSA : European Food Safety Authority – <http://www.efsa.europa.eu/fr/>

Autres bases de données :

Base de MRL Minimal Risk Levels pour les substances à Seuil.

TERA sous google ITER database fournit avec le CAS de la substance les données ATSDR, IRIS, RIVM et Health Canada et peut donc être consultée en premier.

Autre adresse : www.tera.org/iter (ITER database)

Le Site Furetox permet aussi de rechercher l'existence d'une VTR qu'il faudra confirmer par une vérification sur le site source – <http://www.furetox.fr/>

ANNEXE 3 – DEFINITION D’EUROCHLOR CONCERNANT LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POP) ET LES SUBSTANCES PERSISTANTES, TOXIQUES ET BIOACCUMULATIVES (PTB)

Many POPs were widely used during the boom in industrial production after World War II, when thousands of synthetic chemicals were introduced into commercial use. Many of these chemicals proved beneficial in pest and disease control, crop production, and industry. These same chemicals, however, have had unforeseen effects on human health and the environment.

Many people are familiar with some of the most well-known POPs, such as PCBs, DDT, and dioxins. POPs include a range of substances that include:

1. Intentionally produced chemicals currently or once used in agriculture, disease control, manufacturing, or industrial processes. Examples include PCBs, which have been useful in a variety of industrial applications (e.g., in electrical transformers and large capacitors, as hydraulic and heat exchange fluids, and as additives to paints and lubricants) and DDT, which is still used to control mosquitoes that carry malaria in some parts of the world.
2. Unintentionally produced chemicals, such as dioxins, that result from some industrial processes and from combustion (for example, municipal and medical waste incineration and backyard burning of trash).

Convention de Stockholm

Adoptée le 22 mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004.

<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/tabid/3351/Default.aspx>

Depuis, elle a été amendée, ainsi que ses annexes, à différents reprises, le dernier amendement datant de 2013. Ces amendements sont disponibles à l’adresse indiquée ci-dessus. Y ont notamment été ajoutés :

alpha hexachlorocyclohexane;
beta hexachlorocyclohexane;
chlordecone;
hexabromobiphenyl;
hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether;
lindane;
pentachlorobenzene;
perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride; and
tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether.

Enfin, des guides d’application sont également proposés :

<http://chm.pops.int/Implementation/Publications/Guidelines/tabid/3071/Default.aspx>

.....