

CNEEIC

**Collège National d'Experts
en Environnement de l'Industrie Chimique**

Secrétariat : Le Diamant A - 92909 PARIS LA DEFENSE CEDEX

☎ : 01.46.53.11.14 - Fax : 01.46.53.11.04

LES PROPRIÉTÉS ENVIRONNEMENTALES DES SUBSTANCES

Version révisée - juillet 2010

Rédigé par : Roger PAPP, Président du Comité Scientifique et Technique du CNEEIC. Professeur honoraire de l'Ecole Centrale de Paris.

**Les Propriétés Environnementales des Substances Rév 1– Roger Papp © CNEEIC –
Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneec.org**

LES PROPRIÉTÉS ENVIRONNEMENTALES DES SUBSTANCES

SOMMAIRE

I – INTRODUCTION

II – LES PROPRIÉTÉS DE RÉPARTITION ET DE TRANSPORT

2.1 / LA VOLATILISATION À PARTIR DU MILIEU AQUATIQUE

2.2 / L'ADSORPTION SUR LES SOLS ET LES SÉDIMENTS

**III – LA BIOCONCENTRATION DANS LES ESPÈCES AQUATIQUES
BIOACCUMULATION – BIOMAGNIFICATION**

IV – L'HYDROLYSE DES SUBSTANCES

V – LA BIODÉGRADATION

**VI – LES PROPRIÉTÉS ÉCOTOXICOLOGIQUES DES SUBSTANCES
ESSAIS D'ÉCOTOXICITÉ AQUATIQUE
LES CLASSEMENTS DE L'UNION EUROPÉENNE**

**VII – LA PHOTOLYSE ET LA PHOTO OXYDATION DES SUBSTANCES
(dans l'atmosphère et dans l'eau)**

REFERENCES

ANNEXE 1 : Définitions

ANNEXE 2 : Sources de données. Exemples de recherche sur Environmental Fate Data Base (EFDB)

ANNEXE 3 : Distribution ultime d'une substance dans l'environnement suivant modèle de Mac Kay de niveau I – exemple

ANNEXE 4 : Critères de persistance et de bioaccumulation d'après le Règlement REACH

ANNEXE 5 : Les essais normalisés de produits chimiques biodégradation et accumulation

ANNEXE 6 : Rappels de cinétique chimique

ANNEXE 7 : Les food chain multipliers FCM, selon US EPA

oooooooooooooooooooo

I – INTRODUCTION

Toute émission d'une substance dans l'environnement –air, eau, sol- est susceptible d'avoir un impact sur l'homme et l'environnement.

L'analyse des risques environnementale a pour objet de caractériser l'impact sur l'environnement et d'évaluer de tels risques.

Pour effectuer ces études et pour chaque substance émise, il est nécessaire de disposer des propriétés environnementales de cette substance.

Ces propriétés permettent de prévoir :

- **la répartition** de la substance dans les compartiments de l'environnement (air, eau, sol, sédiments).

Cette étude de répartition fait appel à des propriétés physico-chimiques : volatilité, solubilité, adsorption, coefficient de partage eau-octanol, etc... qui permettent d'évaluer la concentration de la substance dans les compartiments. On parle alors de propriétés de transport.

Ainsi, le chlorure de vinyle, fortement volatil, s'évapore rapidement du milieu aqueux. Une émission de chlorure de vinyle dans l'eau se retrouvera à 99 % dans l'air atmosphérique. Au contraire, les hydrocarbures aromatiques polycycliques à plus de 5 noyaux benzéniques se retrouveront à 99% dans les sols et les sédiments

Cette étude de répartition est fondamentale puisque le risque dans un compartiment donné est lié à la concentration de la substance dans ce compartiment.

- **le devenir de la substance** dans un compartiment considéré.

De nombreux phénomènes tendent à transformer la substance dans l'environnement. Par exemple :

- La biodégradation, aérobie ou anaérobie.
- L'hydrolyse.
- La photolyse directe, la photo minéralisation.
- La décomposition.
- L'oxydation.
- La photo-oxydation dans l'atmosphère et dans l'eau, ou photolyse indirecte

Il est nécessaire pour effectuer une prévision correcte du devenir des substances dans l'environnement, de connaître l'importance de ces phénomènes et leur cinétique, processus qui vont transformer la substance.

Évidemment, il faudra s'intéresser aux produits secondaires obtenus (par exemple, les radicaux peroxyacétyl, produits par la photo-oxydation de l'acétone, peuvent réagir avec les oxydes d'azote pour former du peroxyacétylnitrate -- PAN, nocif pour l'environnement et la santé, de même que l'ozone). En biodégradation, certains métabolites peuvent poser problème, par exemple, le DDE métabolite du DDT, est aussi persistant et bioaccumulable.

- enfin la connaissance des **propriétés toxicologiques et écotoxicologiques** de la substance est indispensable à l'évaluation des risques :
 - Toxicologiques : effets sur l'homme et les animaux supérieurs.
 - Écotoxicologiques : effets sur la faune et la flore.

Les effets toxicologiques sont en général assez bien connus, bien que les problèmes d'extrapolation des essais de laboratoire soient importants (métabolisme, effets de concentration –« threshold value »). En outre les critères de cancérogénèse, de toxicité pour la reproduction et d'effets perturbateurs endocriniens sont souvent imprécis. Mais le problème est beaucoup plus complexe pour la faune aquatique très diversifiée : bactéries, algues, crustacés, poissons ne réagissant pas de la même façon. De grandes différences sont constatées suivant les espèces. La réglementation aura tendance à ne considérer que les effets les plus importants et les espèces les plus sensibles.

- **Bioaccumulation et biomagnification. Persistance.**

Les effets toxicologiques peuvent se manifester à travers la chaîne alimentaire. Ainsi le DDT, le mercure, se concentrent à travers la chaîne des poissons prédateurs et peuvent ainsi être ingérés par l'homme. Les dioxines se concentrent à travers les poissons, mais aussi les ruminants, le lait, les œufs...

Pour aboutir à ce résultat la substance doit être **bioaccumulable** c'est-à-dire que la substance doit franchir les barrières biologiques et se concentrer dans les graisses du poisson. La bioaccumulation est une propriété possible des substances lipophiles et peu solubles, appelées aussi hydrophobes.

Ainsi le DDT se concentre 39 000 fois dans le poisson, ce qui signifie qu'une concentration de 0,01 microgramme par litre suffit pour faire apparaître des concentrations de 0,39 mg par kg dans le poisson, en supposant l'équilibre et le renouvellement du milieu pour que la concentration dans l'eau soit constante.

Il faut également que la substance ne soit pas **éliminée** par l'animal ou **métabolisée** en d'autres substances. La métabolisation est une forme de dégradation de la substance.

La combinaison de facteurs de bioaccumulation élevés et de l'absence de dégradation – que ce soit dans la nature ou dans l'organisme de l'espèce biologique- ou d'une vitesse d'élimination insuffisante, aboutit à un phénomène de **biomagnification**. (Voir en III et en Annexe 1 les définitions de ces termes). Le Canada parle de **bioamplification**, terme plus adapté car biomagnification est un anglicisme.

Des substances particulièrement connues à cet égard sont les dioxines et furanes. La concentration de 6 picogrammes par gramme de crème retrouvée dans le lait de vache dans les années 1990 provenait de la contamination de l'herbe autour des sites émetteurs (incinérateurs). Par le lait mais aussi d'autres aliments, poissons, viande, œufs, les dioxines atteignent l'homme, qui en « ingère » à peu près 1 picogramme par kilogramme de poids corporel et par jour (L'OMS estime à 4 pg/kg jour la dose acceptable et L'Union Européenne a fixé cette dose à 1 pg/kg jour.) les dioxines ne sont pas génotoxiques, et il existe donc une dose sans effet (CSHPF)

L'estimation de la « dose acceptable » est souvent sujet de controverse. Ainsi la dose OMS pour la dioxine 2, 3, 7, 8 polychlorodibenzodioxine (PCDD)¹ n'est pas acceptée par l'EPA aux USA qui a fixé cette dose de façon assez irréaliste à 0,07 pg par kg et par jour !, chiffre non accepté par d'autres instances réglementaires aux États-Unis, et donc non publié.

Il est clair qu'une substance biomagnifiable est susceptible d'avoir un impact important sur l'environnement et sur l'homme, en particulier par sa nourriture. S'y ajoute la notion « d'accumulation » de la substance si celle-ci se dégrade peu dans l'environnement (notion de persistance).

Il faut cependant faire une différence entre biomagnification et bioaccumulation. Toutes les substances susceptibles de se bioaccumuler ne sont pas nécessairement persistantes et biomagnifiables. Ainsi le cuivre, bioaccumulable, est suffisamment éliminé par les espèces pour que la biomagnification n'ait pas lieu, ce qui n'est pas le cas du mercure. En outre, la vitesse d'élimination peut augmenter moins vite dans la chaîne trophique que les besoins en nourriture pour satisfaire les besoins en énergie, et la concentration en substance lipophile dépend de la teneur en lipides de l'espèce : la concentration en substance dans les prédateurs peut donc augmenter sans qu'il y ait biomagnification (Le Blanc 1995) Finalement la biomagnification est un phénomène assez rare.

oooooooooooooooooooooooooooo

¹ Cette dose est en général exprimée en Toxic Equivalent (ITEQ) à la dioxine 2, 3, 7, 8, grâce à des facteurs d'équivalence définis pour les différents isomères de la famille des dioxines et des furanes. Il existe également des facteurs d'équivalence pour les 12 congénères PCB classés « dioxine like »

II – LES PROPRIÉTÉS DE RÉPARTITION OU DE TRANSPORT

Une substance émise dans le milieu naturel se « répartit » entre les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol, sédiments...).

Les clés de cette répartition sont des données importantes car elles commandent les concentrations de la substance dans les différents compartiments. On appelle les propriétés correspondantes, **propriétés de transport**.

Les « clés » sont étudiées dans ce qui suit :

II.1 / LA VOLATILISATION À PARTIR DU MILIEU AQUATIQUE

La volatilisation d'une substance en solution dans l'eau dépend de nombreux facteurs liés à la turbulence et à l'action de l'air. Ainsi la volatilisation sera plus active dans une cours d'eau à faible profondeur et de courant rapide, du fait d'une meilleure aération et d'un coefficient global d'échange eau-air plus important.

La propriété intrinsèque de la substance à considérer est la **constante de Henry**.

La constante de Henry est la valeur adimensionnelle du rapport des concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. Cette relation s'écrit :

$$y = Hx$$

y concentration de la substance dans la phase gaz
x concentration de la substance dans l'eau

et s'exprime généralement sous la forme : **non adimensionnelle** :

$$H = \frac{P_{vp}}{S}$$

P_{vp} : Tension de vapeur en atm. (Équivalent à la fraction molaire) à 20°C.

S est la solubilité de la substance en mole/. m³ de solution à la même température.

H est alors exprimé en atm – m³/mole, pour une température donnée. Lorsque la tension de vapeur est exprimée en Pascals, la constante est en Pa-m³/mole. (un atmosphère est égal à 10⁵ Pascals) Ce calcul suppose que la solution suive la loi des gaz parfaits. Si tel n'est pas le cas on utilisera le logiciel HENRYWIN de la suite EPI 3.20 (voir annexe 2) Mais en général les concentrations faibles que l'on rencontre dans l'environnement permettent l'hypothèse d'une activité constante des solutions dans la gamme de concentration rencontrée en pratique.

La figure 1 donne quelques valeurs de constantes de Henry classées en fonction des solubilités et des tensions de vapeur.

Exemple : on calcule la constante de Henry pour l'éthylbenzène à 20°C à partir de la tension de vapeur et de la solubilité :

$$\begin{aligned} P_{vp} &= 10^{-2} \text{ atm.} \\ S &= 1.18 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

$$H = \frac{10^{-2}}{1.18} = 0,00847 \quad \text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$$

La volatilisation est un phénomène complexe qui obéit sensiblement à la théorie du double film liquide-gaz

Le flux transféré N peut s'écrire sous la forme :

$$N = k_g (C_g - C_{sg}) = k_l (C_{sl} - C_L) \quad (1)$$

où k_g et k_l sont les coefficients partiels de transfert de masse dans la phase gaz et liquide.

$(C_g - C_{sg})$ et $(C_{sl} - C_L)$ les différences de concentration créant le transfert de masse

H étant le rapport $\frac{C}{C_{sl}}$ (Rapport des concentrations de la substance dans l'air et dans l'eau à l'interface)

L'équation (1) peut s'écrire :

$$N = \frac{C_g - H C_L}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} \quad (2)$$

avec $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H k_g / RT}$ (*)

(*) passage de H en adimensionnel : $RT = 0.024$ à 20°C

ou $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{K_L}$

En introduisant les coefficients globaux d'échange de matière K_L et K_G

L'équation (2) devient :

$$N = K_G (C_g - H C_L) = K_L \frac{(C_g - C_L)}{H} \quad (3)$$

Lorsque la concentration dans la phase gaz est négligeable l'équation (3) se simplifie et devient indépendante de H

$$N = K_L C_L$$

N est donné en général en $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$

K_L en cm/sec (ou cm/h)

C_L en g/cm^3

Banques de données de la constante de Henry

La plupart des banques de données fournissent les constantes de Henry des substances. Par exemple : **PHYSPROP** de la Syracuse Research Corporation, **CHEMFATE**, (voir annexe 2)

Le programme **HENRYWIN** de la suite EPIWIN appelée aujourd'hui EPI 3.20 (U.S.EPA et SRC) calcule les constantes de Henry.

Mesure des constantes de Henry

Trois méthodes sont utilisées : l'utilisation de la solubilité et de la tension de vapeur à la même température, comme indiqué plus haut. Cette méthode suppose que la substance étudiée obéisse à la loi des gaz parfaits, ce qui est possible compte tenu des faibles concentrations rencontrées dans l'environnement

Une méthode de mesure au laboratoire dite « Partage à l'équilibre dans un système clos » mesure les concentrations à l'équilibre des deux phases liquide et vapeur (EPICS equilibrium partitioning in closed systems)

Une 3^e méthode utilise un système de stripping par l'air et la mesure des concentrations dans les deux phases.

Le tableau I montre les différences obtenues par les trois méthodes pour un certain nombre de substances.

Compound	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e
p-xylene	7.52 x 10 ⁻³	7.44 x 10 ⁻³	6.92 x 10 ⁻³		1.17 x 10 ⁻²
propylbenzene		1.08 x 10 ⁻²	7.06 x 10 ⁻³		8.51 x 10 ⁻³
Toluene		6.42 x 10 ⁻³	6.45 x 10 ⁻³		8.13 x 10 ⁻³
Benzene	5.80 x 10 ⁻³	5.28 x 10 ⁻³	5.50 x 10 ⁻³		5.45 x 10 ⁻³
1,1,2 trichloroethane	1.12 x 10 ⁻³	9.10 x 10 ⁻⁴	1.20 x 10 ⁻³		1.53 x 10 ⁻³
cis-dichloroethene		4.54 x 10 ⁻³	7.51 x 10 ⁻³	4.09 x 10 ⁻³	4.09 x 10 ⁻³
trans-dichloroethene		9.45 x 10 ⁻³	6.60 x 10 ⁻³	9.38 x 10 ⁻³	9.38 x 10 ⁻³
tetrachloroethene	1.86 x 10 ⁻²	1.71 x 10 ⁻²	2.12 x 10 ⁻²	1.77 x 10 ⁻²	1.88 x 10 ⁻³
trichloroethene		1.02 x 10 ⁻²	1.12 x 10 ⁻²	9.58 x 10 ⁻³	2.23 x 10 ⁻³
vinyl chloride		2.65 x 10 ⁻²	2.32 x 10 ⁻²	2.78 x 10 ⁻²	2.05 x 10 ⁻²

a Ashworth *et al.*, (1988) – batch air stripping
 b Ashworth *et al.*, (1988) – EPICS
 c Mackay and Shiu (1981) – vapour pressure and solubility

Tableau I : Comparaison entre les résultats des trois méthodes de détermination de la constante de Henry au laboratoire.

Source : UK Env. Agency Technical Report P2-245/TR

La notion de Koa - Coefficient de partage octanol/air

La constante de Henry intervient dans le calcul d'un coefficient de partage d'une substance entre l'eau et l'air : $K_{aw} = S_a/S_w$ rapport des concentrations à l'équilibre entre la solution et l'air. De cette définition on déduit que $K_{aw} = H / RT$

$$R = 8,3145 \text{ Pa m}^3 / \text{mole } ^\circ\text{K} \quad T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

Par analogie avec le coefficient de partage eau/octanol, qui est censé représenter l'aptitude d'une substance à franchir les membranes biologiques dans l'eau, on définit un coefficient Koa de répartition entre l'air et l'octanol, qui est censé représenter l'aptitude d'une substance présente dans l'atmosphère à l'absorption sur les aérosols organiques et à la bioaccumulation dans les plantes au dessus du sol.

Le coefficient Koa est le rapport entre la solubilité maximale de la substance S_o dans l'octanol, divisé par la concentration dans l'air S_a , représentée par sa tension de vapeur.

Le coefficient Koa peut aussi être calculé par le rapport entre les coefficients K_{ow} et K_{aw}

$$K_{oa} = K_{ow} / K_{aw} = K_{ow} \times RT / H \quad (\text{Koa est sans dimension})$$

Exemple : on calcule le Koa du naphthalène

Le Log K_{ow} du naphthalène est de 3,37 ($K_{ow} = 2344$)

La constante de Henry est de 43,01 Pa m³/mole

$$R = 8,3145$$

$$K_{oa} = (2344 \times 8,3145 \times 298) / 43,01 = 135033$$

Le Log Koa est donc de 5,13

La notion de Koa est utilisée pour la prévision de la fraction de substance associée aux particules d'aérosols dans l'atmosphère. (Voir plus loin)

On trouve aussi une certaine corrélation entre le Koa et la concentration de la substance dans la végétation. (Paterson 1991)

Le modèle **Koawin** de la suite EPI 3.20 calcule le Koa à partir de K_{ow} et de la constante de Henry. Le coefficient peut aussi être mesuré au laboratoire. Les résultats des mesures sont parfois très différents des résultats du calcul.

Coefficient de partage d'une substance entre les aérosols et l'air

Le coefficient de partage K_p est défini comme le rapport des concentrations de la substance dans les particules et dans l'air ;

T.Harner et al (1999), et Pankow, proposent la relation suivante pour K_p en fonction de Koa et de f_{oc} fraction organique des aérosols

$$\text{Log } K_p = \text{Log } K_{oa} + \log f_{oc} - 11,9$$

Il faut cependant noter que cette équation est obtenue avec beaucoup de simplifications.

Il y aurait donc une relation linéaire entre le log de K_p et de Koa, comme le vérifie la figure ci-dessous pour les PCB

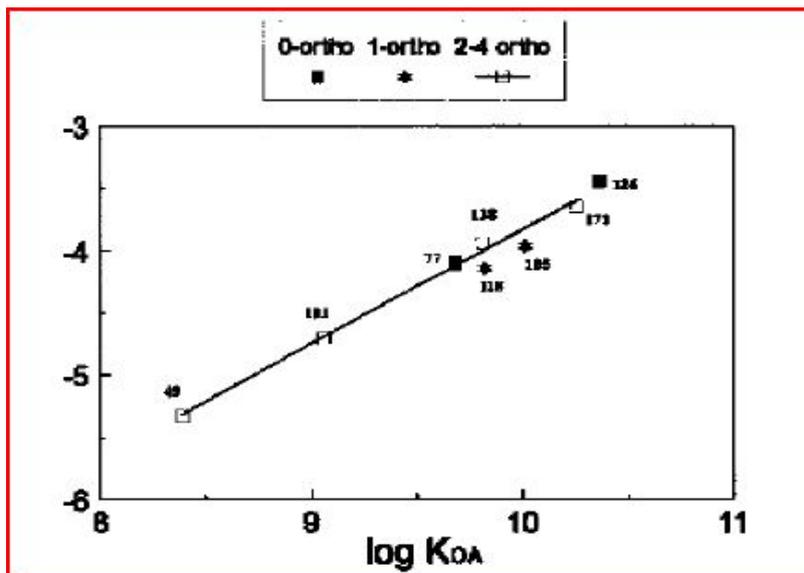


Figure 1 : Relation entre log Koa (en abscisse) et Log Kp (en ordonnée) pour les PCB
Source : T.Harner et al. 1999

La connaissance de Kp permet de calculer la quantité de substance associée aux aérosols de l'atmosphère. (Voir plus loin au chapitre Adsorption)

Le Log de Koa obéit à une relation Log linéaire en fonction de $1/T$ °K

Le modèle de la suite EPI 3.20 appelé Aerowin calcule la fraction de substance adsorbée sur les aérosols, en utilisant le coefficient Koa.

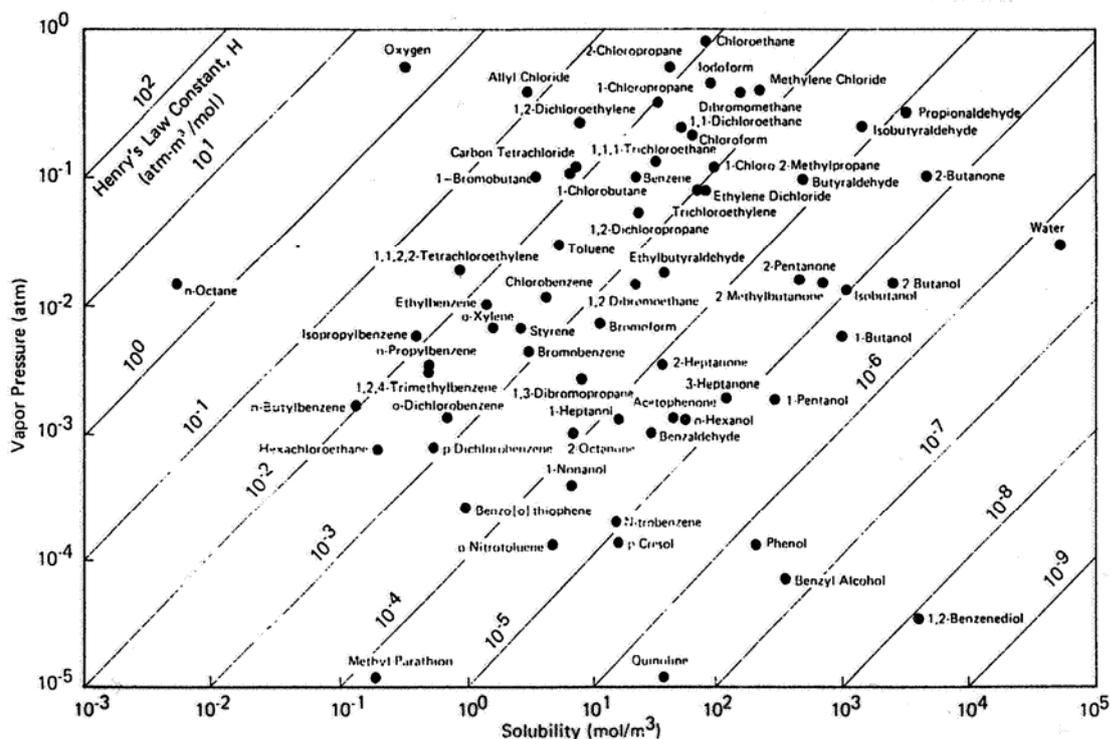


Figure 2 : Solubilités, tensions de vapeur et constantes de Henry pour une sélection de substances chimiques.

Source: Handbook of Chemical property estimation methods Lyman et al. p 15-12 (1)

SIGNIFICATION DES VALEURS de la constante de Henry

Les constantes de Henry supérieures à 10^{-5} atm·m³/mole permettent de prévoir une volatilisation de la substance à partir des rivières, volatilisation rapide à partir de 10^{-3} . Au dessous de la valeur de $3 \cdot 10^{-7}$ la substance est essentiellement non volatile. Entre les valeurs de 10^{-5} à 10^{-7} la volatilisation est lente

Pour les pesticides dans les sols, Jury et al. (1983) ont défini un modèle de comportement de la volatilisation (Behaviour Access Model) La constante de Henry charnière est à $2,65 \cdot 10^{-5}$. Pour des valeurs inférieures, le flux émis diminue avec le temps, mais il n'y a pas accumulation dans le sol. Pour des valeurs supérieures de la constante de Henry, le flux émis augmente avec le temps, et il y a risque d'accumulation.

L'UNEP IPCS (Training module n°3) indique des valeurs critiques de la constante de Henry pour la pollution de l'air :

Avec H en Pascals m³/mole (1 atm = 10^5 Pascals)

Risque élevé H > 10

Moyennement élevé : entre 0,1 et 10

Moyen : 0,01 à 0,1

Moyennement bas : entre 0,01 et 10^{-4}

Risque faible < 10^{-4}

Wania et MacKay (1996) proposent 4 classes de volatilité qui font intervenir la tension de Vapeur P à 25°C et le coefficient Koa pour caractériser le risque de redéposition lointaine.

Valeur de P pascals	Log Koa	Température de condensation	Lieu de déposition
P < 0,0001	>10	Faible évaporation	Proche de l'émission
0,0001 < P < 0,01	8 à 10	Au dessus de 0°C	Latitudes intermédiaires
0,01 < P < 1	6 à 8	Vers -30°C	Régions polaires
P > 1	<6	Peu de condensation	Faible déposition

Ce tableau indique que pour des tensions de vapeur à 25°C supérieures à 1 pascal, et pour des Log Koa inférieur à 6, il y a peu de risques de redéposition lointaine (critères POP).

Exemple : DDT : P = $2 \cdot 10^{-5}$ à 20°C, Koa = 10,09

Il semble évident que d'autres critères interviennent également, en particulier le coefficient Koc qui mesure l'affinité avec les particules organiques de l'atmosphère.

TEMPS DE DEMI-VIE D'UNE SUBSTANCE DANS L'EAU

La concentration dans l'eau en fonction du temps peut s'écrire, en supposant la concentration dans l'air négligeable, et en ne considérant que la volatilisation

$$C = C_0 e^{-K_L T/Z}$$

où :

C₀ est la concentration initiale (g/cm³)

K_L le coefficient global de transfert de masse liquide (cm/sec)

T : temps (Secondes)

Z : hauteur de l'eau en cm

Pour $\frac{C}{C_0} = 0,50$ l'équation définit un temps t ($\tau_{1/2}$) appelé temps de demi-vie, correspondant à la disparition de 50 % de la concentration.

$$\tau_{1/2} = 0.69 Z/K_L \text{ en résolvant l'équation } \frac{C}{C_0} = 0,50 = e^{-K_L T/Z}$$

EXEMPLE

On cherche le temps de demi-vie du trichloréthylène à 20°C dans une rivière de 1 m de profondeur coulant à 1 m/sec avec un vent de 3 m/sec.

Tension de vapeur à 20°C 0.08 atm.

Solubilité 1.1 g/l ou 8.4 mole/m³

o Calcul de la constante de Henry

$$H = \frac{0.08}{8.4} = 0,01 \text{ atm. m}^3/\text{mole}$$

o Le coefficient K_L est choisi en valeur moyenne

$$K_L = 20.4 \text{ cm/h}$$

(Vitesse du vent non précisée)

o Le temps de demi-vie s'écrit pour $Z = 100 \text{ cm}$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.69 \cdot 100}{20.4} = 3.4 \text{ heures}$$

Différentes méthodes de calcul ont été proposées pour calculer K_L en supposant des cinétiques de 1^{er} ordre.

J.H.Smith et al. (1980) proposent une méthode semi-expérimentale basée sur le coefficient d'oxygénation en admettant que le rapport K_L^C/K_L^O pour la substance et l'oxygène est dans le rapport des diffusivités D_c/D_o (valable pour les substances très volatiles).

Ainsi le rapport K_L^C/K_L^O pour le trichloréthylène a été mesuré au laboratoire à 0.57 alors que le rapport des diffusivités est de 0.44.

Une correction est cependant nécessaire pour passer des essais de laboratoire au milieu naturel (influence de Z , du vent et du courant...).

En général, les valeurs mesurées au laboratoire sont plus faibles que celles mesurées dans l'environnement.

o Calcul approché de Cohen (1978) et Liss (1974)

Y.Cohen définit 3 zones et 3 ordres de grandeur de K_L :

1/ Vitesse du vent < 3 m/sec

Eaux calmes.

K_L est de l'ordre de 2 à 3 cm/heure.

Peu d'influence du vent.

2/ V compris entre 3 et 10 m/sec.

K_L peut passer de 3.5 à 30 cm/h du fait de la turbulence de surface.

3/ Au-dessus de 10 m/sec, K_L peut atteindre des valeurs de 70 cm/h.

P.S.Liss (1974) propose pour la surface de la mer des valeurs de K_L de l'ordre de 20 cm/h pour des valeurs de M (masse molaire) de l'ordre de 15 à 65. Au-delà, une correction est proposée dans le rapport 44/M des masses molaires.

Ex. : Trichloréthylène

$$M = 131$$

$$M(O_2) = 32$$

$$K_L^T = K_L^o \times 44/131 = 0,57 K_L^o$$

à comparer à la valeur donnée par Smith de 0,57 d'après des mesures de laboratoire.

Modèles de calcul de l'évaporation d'une substance à partir de l'eau :

Le modèle EWAV de la suite CHEMFATE calcule l'évaporation à partir de l'eau. Les modèles EXAMS II et LEV3EPI (suite EPI 3.20) qui sont des modèles de Mac Kay, simulent l'évaporation à partir d'une rivière. (voir plus loin). Le modèle WVOLWIN de la suite EPI 3.20 calcule la vitesse de volatilisation d'une substance à partir de rivières et de lacs, et en déduit les demi-vies, avec certaines hypothèses de calcul sur la vitesse du vent et la profondeur de l'eau, qui ne sont pas nécessaires si on utilise les modèles de Mac Kay, ces paramètres étant des données d'entrée du programme ;

les modèles de fugacité ou modèles de Mac Kay

Il est clair que la substance volatilisée n'a plus d'impact sur le milieu aquatique. Son impact est à analyser dans l'atmosphère où d'autres phénomènes peuvent se produire comme la photolyse, la photo-oxydation ou réactions avec les radicaux hydroxyles (voir Ch. VII). Les modèles de comportement des substances en rivière, tels EXAMS II ou EPIWIN, tous deux d'origine US EPA, utilisant les corrélations précédentes et plus exactement les modèles de Mac Kay, rendent bien compte du phénomène et permettent de tracer la courbe de concentration en fonction de la distance au point d'émission, telle que celle de la figure 3, qui montre une bonne concordance entre la prévision et les mesures.

Les modèles de Mac Kay appelés aussi modèles de fugacité existent en différentes versions :

Le modèle de Classe I, le plus simple, fournit la répartition finale à l'équilibre de la substance entre eau, air, sédiments, sols (voir modèle de résultat en annexe 3). Ce type de modèle est appelé EQC pour « equilibrium criterium model ». Le modèle de classe II permet d'introduire des phénomènes réactionnels

Le niveau I décrit une situation dans laquelle est introduite une quantité de 100 000 kg d'une substance chimique dans un système fermé sous des conditions d'équilibre. Le modèle prend en compte une superficie de 100 000 km², avec 10% d'eau, 90% de sol et une altitude de 1 000 m. Le milieu aquatique a une profondeur de 20 m avec une couche de sédiment de 1 cm à 4% de carbone organique, le sol est considéré sur 10 cm. Mais ces données peuvent varier d'un modèle à l'autre.

La répartition de la substance dans les différents compartiments selon le modèle de Mackay niveau I est à utiliser avec précaution. Cette représentation permet de visualiser le comportement de la substance en situation d'équilibre, elle ne prend en compte ni les déplacements entre les compartiments (advection), ni la dégradation de la substance. Par ailleurs, le pourcentage de sédiment n'est pas représentatif de l'environnement. En effet, il est calculé à partir du pourcentage du sol et ne tient donc pas compte des quantités présentes dans l'eau. (Ifremer 2005)

Les modèles de Classes III et IV font intervenir les cinétiques de transfert, de dégradation éventuelle, et le paramètre temps. Seuls ces modèles permettent de simuler la courbe de concentration en fonction des distances dans une rivière. Ces modèles utilisent les caractéristiques particulières de la rivière, ou du milieu étudié.

Le modèle de classe I suffit à définir la répartition finale de la substance à l'équilibre. Le tableau ci-dessous, établi par le modèle ENVCLASS distribué par le Nordic Council of Ministers donne par exemple la répartition suivante pour le **trichloréthylène**, qui montre que la substance se retrouvera essentiellement dans l'air

Compartiment	%
Air	99,72
Eau	0,28
Sols	0,0042
Sédiments	0,0040

Des modèles de Mac Kay de classe III et IV existent dans les modèles EXAMS II (Origine US EPA) et EPIWIN (LEV 3 EPI) (origine US EPA et Syracuse Research Corporation).

La courbe ci-dessous montre les résultats obtenus par la simulation EXAMS II et les mesures effectuées pour une émission de trichloréthylène en rivière.

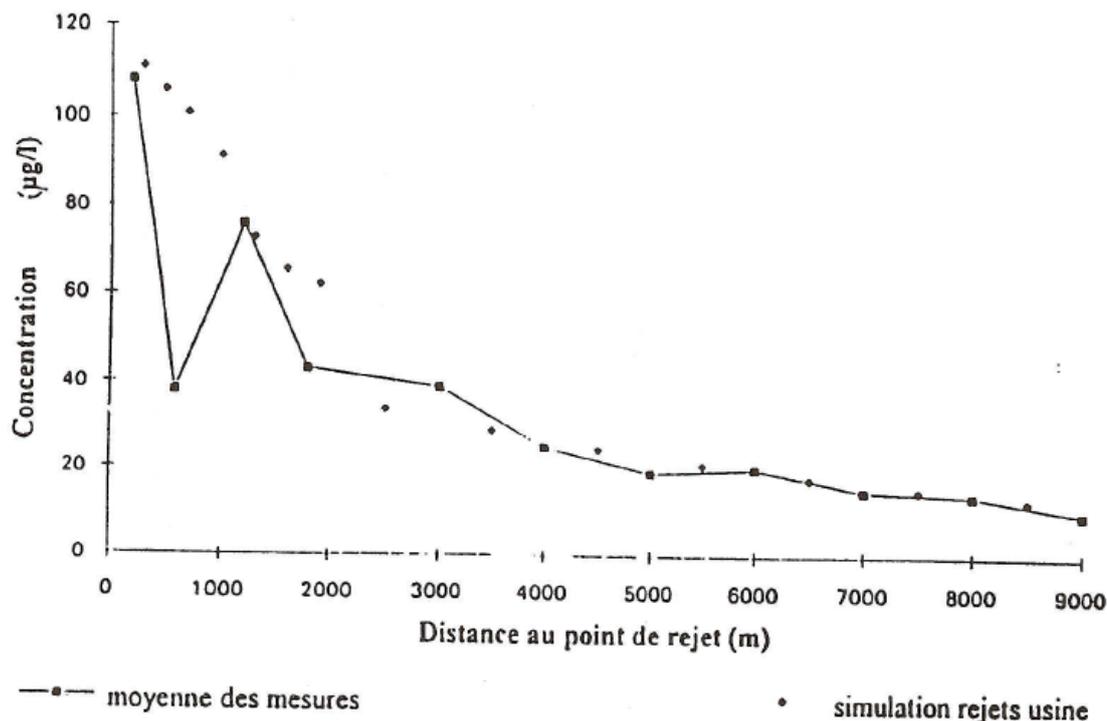


Figure 3 : Comparaison entre les concentrations mesurées et les valeurs déduites du modèle.

La comparaison des temps de demi-vies calculés par les équations données dans ce chapitre et la réalité des mesures montre en général que les résultats obtenus par le calcul sont sous évalués. Cela tient aux incertitudes des conditions de transfert de masse représentées par le coefficient K_L et l'importance du paramètre profondeur de l'eau.

Ainsi pour le chloroforme, la demi-vie dans l'eau calculée d'après la constante de Henry pour un vent de 3 m/sec, une vitesse de l'eau de 1 m/sec et 1 m de profondeur donne une valeur de 3,7 heures.

Une étude sur modèle de Mac Kay de niveau IV donne les résultats suivants : (Source Hoechst)

Rivière typique	36 heures
Lac	40 heures

Des mesures directes faites par Hoechst A.G. donnent des résultats plus importants :

Demi-vie dans le Rhin	1,2 jour
Demi-vie dans un lac du Bassin rhénan	31 jours

Les prédictions du modèle de Mac Kay et les mesures directes donnent des chiffres peu différents pour les rivières. Il n'en est pas de même pour les lacs. Les équations de transfert étant exactes, l'incertitude tient surtout à la plus ou moins bonne représentation de la rivière, aux incertitudes liées à la profondeur de l'eau et aux vitesses de vent, incertitudes encore plus grandes pour les lacs.

II.2/ L'ADSORPTION SUR LES SOLS ET LES SÉDIMENTS

Le coefficient d'adsorption d'une substance organique sur un sol ou un sédiment dépend à la fois des propriétés de la substance et de la nature des sols.

Le problème est donc complexe et se complique encore par l'intervention éventuelle du pH ou du pKa pour les substances organiques ionisables.

On a cependant admis que la tendance à l'adsorption peut être exprimée dans la grande majorité des cas par le coefficient K_{OC} ainsi défini :

$$K_{OC} = \frac{\mu\text{g de substance adsorbée par g de carbone organique à l'équilibre}}{\mu\text{g/ml de solution}}$$

Avec les unités précédentes ($\mu\text{l}/\mu\text{g}$ ou l/kg) K_{OC} varie de 1 à 10 millions suivant les substances :

Exemples :

Benzène	K_{OC}	83
Hexachlorobenzène	K_{OC}	60 000
D.D.T	K_{OC}	243 000
Benzo-a-anthracène	K_{OC} :	$1,38 \cdot 10^6$

La valeur de K_{OC} est mesurable par agitation du mélange et mesure après 48 h des concentrations respectives de la substance dans les deux phases. Il existe une norme OCDE 106 pour cette méthode, et une norme OCDE 121 pour une mesure par chromatographie liquide haute performance.

La fraction adsorbée x (μg par gramme de sédiment) est en général exprimée en fonction de la concentration dans l'eau C ($\mu\text{g}/\text{ml}$) par l'expression de Freundlich :

$$x = k C^{1/n}$$

La représentation graphique de la relation entre $\log x$, concentration adsorbée ou C_s , et $\log C$ fournit la valeur de k

n est en général compris entre 0.7 et 1.1². Pour passer de x à K_{OC} on tient compte du carbone présent dans l'échantillon :

$$K_{OC} = \frac{K_p \cdot x \cdot 100}{\% \text{ carbone}}$$

L'équation de Freundlich permet d'écrire

$$C_s = k \cdot C^{1/n} \quad \text{Avec } n=1 \text{ on obtient } k = K_p$$

² L'équation de Freundlich est parfois écrite $x = KC^n$. Attention donc à ne pas faire d'erreur sur la valeur de n extraite de la littérature.

K_p est un facteur de répartition (appelé aussi facteur de distribution K_d) de la substance entre le sol et l'eau du sol.

$K_p = C$ mg/kg de sol, rapporté à la concentration de la substance dans l'eau des pores (en supposant l'équilibre), en mg/l. De cette définition on déduit que K_p est en l/kg

Inversement, pour calculer la teneur en substance d'un sédiment ou d'un sol, on multiplie le K_p par la concentration de la substance dans l'eau, en supposant l'équilibre.

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en substance du sédiment mg/kg}}{\text{concentration en substance de l'eau des pores mg/l}} \quad K_p \text{ est en l/kg}$$

Cette relation $C_s = K_p \times C_w$ entre la concentration dans l'eau libre et la fraction solide est valable pour les sols, les sédiments et les matières organiques en suspension. Toutefois le K_p peut être différent pour ces 3 cas, puisqu'il dépend de la teneur en carbone organique f_{OC} :

Pour les substances organiques K_p peut être calculé à partir de K_{OC} et de la fraction en carbone organique du sédiment ou sol f_{OC} : **$K_p = K_{OC} \times f_{OC}$**

Cette corrélation ne s'applique que pour les substances organiques non ionisables. Pour les substances organiques ionisables, le coefficient K_{OC} dépend du pH et du coefficient de dissociation pK_a . (Voir plus loin). Pour les métaux, le K_p doit être déterminé directement par d'autres moyens.

Le fait de partir d'un échantillon particulier peut raisonnablement poser question sur la généralité de la valeur de K_{OC} ainsi obtenue. De nombreux essais permettent cependant de valider cette approche. Cependant, la prévision de la teneur en substance adsorbée à l'aide du coefficient K_{OC} est peu fiable pour les sols et sédiments très riches ou très pauvres en carbone organique. Et il faut rappeler que la notion de K_{OC} ne s'applique pas aux métaux.

Valeurs de la fraction carbone organique des sédiments : Le Technical Guidance Document de l'Union Européenne indique des valeurs standards par défaut pour la teneur en carbone organique des sédiments (5%) et des sols (2%).

Le Cemagref (Marc Babut) donne des valeurs mesurées pour les sédiments d'eau douce : entre 0,1% et 1,67% de carbone organique, mais ce chiffre peut atteindre 5,4% dans les sédiments de retenue. D'autres sources donnent pour les sédiments une fourchette de 1 à 10%, et de 1 à 3% pour les sols. Pour une analyse de risques d'un site particulier il est donc important de mesurer cette valeur (en moyenne), appelée f_{OC} , la fraction adsorbée d'une substance organique étant en principe proportionnelle à cette caractéristique des sédiments et des sols.

Application

Il peut être utile de calculer la concentration en polluant d'un sédiment en supposant l'équilibre avec la concentration dans l'eau, ce qui donne une valeur maximale.

Ex. on admet que les sédiments à 5% de carbone sont en équilibre avec 0.05 µg/l d'hexachlorobenzène dans l'eau. Le K_{OC} est égal à 60.000. Quelle est la concentration en HCB du sédiment ?

$$K_p = K_{OC} \times f_{OC} = 60000 \times 0,05 = 3000 \text{ l/kg}$$

$$C_{sed} = 3000 \times 0,05 = 150 \text{ µg/kg de HCB dans les sédiments}$$

Le calcul à équilibre fournit une concentration maximale, car tout écoulement rompra l'équilibre et diminuera cette concentration, ce que peut démontrer un modèle de Mac Kay de classe 4.

Les modèles de Mac Kay de classe 3 et 4 peuvent également représenter la courbe de concentration de la substance dans les sédiments, pourvu qu'on soit capable de caractériser ces sédiments en fonction de leur teneur en carbone organique. Mais cette teneur est variable le long d'un cours d'eau ! Les mesures directes sont sans doute plus fiables.

Le cas des métaux

Le rôle du carbone organique est différent pour les métaux. La relation qui fournit la valeur de K_p en fonction de K_{oc} et f_{oc} n'est pas valable pour les métaux, pour lesquels le K_{oc} n'a pas de signification. Les matières organiques peuvent former avec les métaux des complexes qui influencent leur biodisponibilité. En particulier, les cations ont une grande affinité pour les acides organiques des sols, humiques ou autres. Pour calculer la fraction dissoute des métaux on utilise la relation de base de K_p :

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores}}$$

Ce coefficient peut être déterminé par la mesure de la concentration totale du sol en extrayant le métal par l'acide nitrique concentré. La ligne directrice OCDE 106 permet aussi de mesurer K_p en batch. (Voir ci-dessous) Cette dernière méthode est contestée car la méthode utilise des matières en suspension, dont le comportement est différent de celui d'un sol. Certains auteurs préconisent plutôt des mesures en colonnes de lixiviation.

On retient en général la concentration de l'eau des pores pour les transferts biologiques et la toxicité. (Di Toro 1991) et plus précisément l'activité de l'ion en solution (P.G.C. Campbell 1995)

La valeur de K_p dépend de nombreux facteurs ; en particulier le pH du sol, le taux de matières organiques dissoutes, la forme du métal (spéciation), la concentration totale du métal dans le sol (Sauvé et al 2000)

Dans ces conditions, on ne peut s'étonner que des valeurs différentes de K_p soient trouvées pour les sols, les sédiments, les MES. Ainsi le RIVM indique un K_p de 2560 pour le cadmium dans les sols, et 86700 pour le même cadmium dans les sédiments aquatiques, plus riches en matières organiques.

Mesure de K_p

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer K_p . La plus utilisée est la méthode « batch » qui consiste à mélanger une masse m_s de sol (g) à un volume V (ml) d'eau ou de 0,1 M $CaCl_2$, dans laquelle on a dissout une masse m_p du produit dont on veut mesurer le K_p . L'ensemble est agité doucement (pour ne pas trop changer la structure) pendant 24 h pour obtenir l'équilibre. Puis on dose la substance restant dans la solution. Si C_i est la concentration initiale et C_e la concentration à l'équilibre, on admet que la différence est adsorbée par le solide. D'où, suivant la définition de K_p :

$$K_p = \frac{V (C_i - C_e)}{ms \times C_e} \quad K_p \text{ en l/kg, } V \text{ en ml, } C_i \text{ et } C_e \text{ en mg/l, } ms \text{ en g}$$

Le Koc peut s'en déduire pour les substances organiques non ioniques en utilisant la relation $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$, ce qui fait l'hypothèse que l'adsorption est uniquement le fait du carbone organique, ce qui néglige la part adsorbée sur l'argile et les surfaces minérales. La détermination de Koc par chromatographie liquide haute performance est préférable. (Norme OCDE 121). D'autres méthodes de détermination de Kp utilisent des colonnes de lixiviation. Une étude critique des méthodes de mesure de Kp sera trouvée dans la référence US EPA (1999) : Understanding variations in partition coefficients Kd values Volume 1 EPA 402-R-99-004A (Kd distribution coefficient = Kp)

Le cas des substances organiques ionisables.

La valeur de Koc est différente de celle de la forme neutre pour la fraction ionisée. Celle-ci dépend du pH du sol. Ainsi le 2- chlorophénol est neutre à 100% pour des pH de 5 et 6 mais cette fraction fnd tombe à 96% à pH 7 et 73% à pH 8. Pour le 4-CP ces chiffres sont respectivement de 94, 63, 15, et 2%. Ces fractions neutres et ionisées permettent de calculer un Koc global fonction du pH par la relation :

$$K_{oc} = K_{oc} \text{ neutre} \cdot f_{nd} + K_{oc} \text{ ionisé} \cdot (1 - f_{nd}) \text{ où :}$$

- Koc neutre est la valeur de Koc à l'état non ionisé l/kg
- Koc ionisé est la valeur de Koc pour l'état ionisé l/kg
- fnd la fraction non ionisée qui dépend du pH et du pKa

La valeur de fnd peut se déduire de la relation suivante, qui fait intervenir le pH et le coefficient de dissociation pKa (TGD Part II)

$$f_{nd} = 1 / (1 + 10^{[pH - pKa]})$$

La littérature donne pour certaines substances le rapport entre le Koc neutre et le Koc ionisé (US EPA 1996 Soil Screening Guidance Technical background document Publication 9355,4-17A) Le terme (pH-pKa) est valable pour les acides. Pour les bases, il devient (pKa-pH.)

Substance	Rapport Koc ionisé/ Koc neutre
2-4-5 trichlorophénol	0,015
2-4-6 trichlorophénol	0,051
pentachlorophénol	0,02
Autres composés phénoliques	0,015
Valeur par défaut pour les chlorophénols	0,02

Source : Rapport RIVM 711 701 021 Otte et al 2001

Exemple :

Calcul du Koc du 2-4-5 trichlorophénol à pH 6,8.

La valeur neutre est de 22.900 (Log Koc 3,36)

Le Koc ionisé est donc de 343. (22900 x 0,015).

Le coefficient de dissociation pKa est de 7,07

La fraction non ionisée est de :

$$1/1+10^{-0,27} = 0,65$$

Le Koc pour le pH de 6,8 est donc de :

$$Koc = 22900 * 0,65 + 343 * 0,35 = 15005 \text{ l/kg.}$$

Le rapport RIVM 711 701 021 Otte et al. reproduit un tableau des valeurs de log Koc, et des valeurs de la fraction dissociée en fonction du pH, pour un certain nombre de substances, en particulier pour les chlorophénols.

Remarque : les tests OCDE et la suite EPI

Le programme PC KOCWIN présent dans la suite EPIWIN se propose de calculer les coefficients K_{OC} à partir de la solubilité en utilisant des corrélations expérimentales. (voir plus loin). Il est cependant préférable de privilégier les mesures directes. Le test normalisé OCDE n°121 se propose de déterminer le Koc coefficient d'adsorption d'une substance dans les sols et les sédiments par chromatographie phase liquide haute performance (2001).

Calcul de la concentration en polluant de l'eau des pores du sol

Il est en général admis que le transfert d'un polluant du sol vers une espèce biologique et donc la toxicité d'un sol dépend de la teneur en polluant de l'eau contenue dans les pores du sol (exception faite de la part éventuellement dissoute dans les matières organiques en solution, pour les substances hydrophobes). Celle-ci se calcule à partir du coefficient Kp (appelé aussi Kd) de partage eau-sol, comme indiqué plus haut :

$$C_{eau} = C_{sol} / Kd$$

Avec Kd = foc x Koc (pour les substances organiques non polaires)

C_{eau} en mg/l

C_{sol} en mg/kg de sol sec

foc fraction de carbone organique du sol

Exemple : le sol contient 10 µg/kg d'hexachlorobenzène. Le Koc est de 60000. On admet que le sol contient 1,5% de carbone organique

$$Kd = 0,015 \times 60000 = 900 \text{ l/kg}$$

$$C_{eau} = 0,01 / 900 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mg/l ou } 0,011 \text{ µg/l}$$

Pour le calcul de la concentration biodisponible, on pourra tenir compte de la fraction de substance adsorbée par les matières en suspension et fixées dans les matières organiques dissoutes (MOD) (voir plus loin le calcul) Pour les métaux, voir ci-dessus.

PRÉDICTION DES VALEURS DE K_{OC}

Les valeurs de K_{OC} peuvent être déduites des valeurs de :

S : Solubilité de la substance dans l'eau

K_{OW} : Coefficient de répartition de la substance entre octanol et eau. (Voir ch. III).

suivant des relations de type linéaire en log/ log :

$$\log K_{OC} = a \log S + b$$

$$\log K_{OC} = c \log K_{OW} + d$$

Sabljić et al (1995) propose des corrélations particulières pour 19 types de substances chimiques. Cette approche est adoptée par le RIVM., Qui reproduit le tableau suivant dans son rapport 711701021, (Cette approche est aussi recommandée par le TGD.)

La suite EPIWIN propose un programme de calcul des Koc et Kow appelé **PCKOCWIN** qui ne nécessite pas de choisir le domaine de substance de Sabljić. (Voir annexe 2)

Pour les hydrocarbures chlorés, C.T.Chiou (1979) propose une relation établie pour 15 substances de cette famille, qui recoupe assez bien les valeurs expérimentales.

$$\text{Log } K_{OC} = -0,057 \log S + 4.277$$

(S en μr ar litre)

Table 1: Derived log Kow-log Koc relationships for 19 chemical domains (Sabljić et al., 1995).

No.	Chemical domain	Equation
1	Predominantly hydrophobic	$\log K_{oc} = 0.10 + 0.81 \log K_{ow}$
2	Nonhydrophobic	$\log K_{oc} = 1.02 + 0.52 \log K_{ow}$
3	Phenols, anilines, benzonitriles, nitrobenzenes	$\log K_{oc} = 0.90 + 0.63 \log K_{ow}$
4	Acetanilines, carbamates, esters, phenylureas, phosphates, triazines, triazoles, uracils	$\log K_{oc} = 1.09 + 0.47 \log K_{ow}$
5	Alcohols, organic acids	$\log K_{oc} = 0.50 + 0.47 \log K_{ow}$
6	Acetanilides	$\log K_{oc} = 1.12 + 0.40 \log K_{ow}$
7	Alcohols	$\log K_{oc} = 0.50 + 0.39 \log K_{ow}$
8	Amides	$\log K_{oc} = 1.25 + 0.33 \log K_{ow}$
9	Anilines	$\log K_{oc} = 0.85 + 0.62 \log K_{ow}$
10	Carbamates	$\log K_{oc} = 1.14 + 0.365 \log K_{ow}$
11	Dinitroanilines	$\log K_{oc} = 1.92 + 0.38 \log K_{ow}$
12	Esters	$\log K_{oc} = 1.05 + 0.49 \log K_{ow}$
13	Nitrobenzenes	$\log K_{oc} = 0.55 + 0.77 \log K_{ow}$
14	Organic acids	$\log K_{oc} = 0.32 + 0.60 \log K_{ow}$
15	Phenols and benzonitriles	$\log K_{oc} = 1.08 + 0.57 \log K_{ow}$
16	Phenylureas	$\log K_{oc} = 1.05 + 0.49 \log K_{ow}$
17	Phosphates	$\log K_{oc} = 1.17 + 0.49 \log K_{ow}$
18	Triazines	$\log K_{oc} = 1.50 + 0.30 \log K_{ow}$
19	Triazoles	$\log K_{oc} = 1.405 + 0.47 \log K_{ow}$

Tableau 2 : Koc calculés à partir des Kow

La littérature donne souvent des corrélations établies par régression à partir de mesures pour un type particulier de substances. Ainsi Karickhoff (1979) propose une corrélation pour les HAP à partir des valeurs de K_{ow} :

$$\text{Log } K_{oc} = \text{Log } K_{ow} - 0,21$$

Hasset (1980) propose une formule semblable établie à partir des valeurs de 22 HAP

$$\text{Log } K_{oc} = \text{Log } K_{ow} - 0,317$$

Le même Karickhoff (1981) a proposé pour les substances hydrophobes la relation suivante :

$$\text{Log } K_{oc} = 0,989 \text{ Log } K_{ow} - 0,346$$

Exemple de calcul d'une fraction adsorbée par un sédiment à l'équilibre:

On reprend l'exemple donné plus haut :

Substance : Hexachlorobenzène (M = 284.8)

Solubilité dans l'eau : 0,035 mg/l

$$\begin{aligned} \log K_{OC} &= -0,557 + \log \frac{0,035 \cdot 10^3}{284,8} && \text{(Corrélation de Chiou)} \\ &+ 4,277 \\ &= 4,78 \\ K_{OC} &= 60.800 \end{aligned}$$

De cette valeur de K_{OC} on peut prédire la fraction adsorbée à l'équilibre par un sédiment à 2 % de carbone pour un effluent à 0,01 µg/ml en utilisant la définition du K_{OC} :

$$60.000 = \frac{\text{d'HCB adsorbé par g de carbone}}{0,01 \cdot 10^{-3}}$$

soit 0,6 µg d'HCB par g de carbone et pour 1 kg de sédiment, 20 g de carbone et 12 µg d'HCB adsorbés à l'équilibre. Ce calcul peut être utile en analyse de risque pour comparer la concentration en substance des sédiments de la rivière à une valeur sans effet (*Predicted No Effect concentration PNEC sediment*). Il faut cependant rappeler que la valeur obtenue à l'équilibre est maximale.

La biodisponibilité

La biodisponibilité d'une substance est une propriété complexe qui fait intervenir à la fois des propriétés propres à la substance et des facteurs propres au milieu où elle se trouve. Par exemple, le poids moléculaire de la substance peut être trop élevé pour lui permettre de franchir les membranes biologiques, ou pour être attaquée par les enzymes. Le pH et le potentiel redox peut influencer l'état chimique de la substance. Une substance peut avoir une biodisponibilité réduite du fait de la formation de complexes de poids moléculaires élevés avec des matières organiques dissoutes, par exemple les acides humiques, ou comme le

résultat de l'adsorption sur des particules en suspension. (UNEP/IPCS training module 3 Section B : Environmental Risk Assessment)

Exemple de calcul de la fraction biodisponible de la substance dans l'eau, suivant TGD (Technical Guidance Document de l'Union Européenne 2003)

Dans le milieu naturel les eaux contiennent des matières en suspension, qui peuvent comporter des fractions organiques et du carbone organique susceptibles d'adsorber des substances, particulièrement les substances hydrophobes. La fraction de substance en solution s'en trouve donc diminuée. La concentration biodisponible soluble dans l'eau C_b est calculée par la relation suivante : (hors incidence des matières organiques dissoutes traitée plus loin, mais qui ne semble pas retenue par le TGD)

$$C_b \text{ (mg/l)} = C \text{ (mg/l)} / (1 + K_p \times C_{ms} \times 10^{-6})$$

avec :

- C (mg/l) concentration totale en substance de l'eau
- K_p coefficient de partage eau-solides en l/kg
- C_{ms} concentration en matières solides en suspension de l'eau de la rivière en mg/l

Le coefficient K_p (ou K_d) se déduit de K_{oc} en multipliant ce dernier par la fraction de carbone organique du sédiment ($K_p = K_{oc} \times F_{oc}$) ou il sera mesuré.

On trouvera plus loin un mode de calcul de la fraction biodisponible qui tient également compte des matières organiques dissoutes, ce que ne fait pas le TGD. Or, le rôle de ces matières organiques dissoutes est loin d'être négligeable. Le TGD admet que la concentration dissoute est biodisponible. L'hypothèse est la même pour les métaux : c'est la fraction dissoute qui est biodisponible (TGD Appendix VIII)

Pour les métaux, la relation ci-dessus est utilisable, mais la valeur de K_p doit être déterminée directement. Pour les substances ionisées, le K_{oc} doit être corrigé en fonction du pH et du coefficient de dissociation k_{Pa} , comme indiqué plus haut.

FACTEURS INFLUENCANT LES COEFFICIENTS K_{OC} et K_p

De nombreux facteurs influencent le K_{OC} et le K_p . Citons en particulier les facteurs suivants :

pH :

Les coefficients K_p des substances susceptibles de ionisation sont affectés par le pH. Le problème concerne aussi les métaux. De nombreux modèles ont été proposés pour tenir compte du pH dans la valeur du K_p coefficient de partage sol-eau pour les métaux, dont celui de Van den Hoop / Janssen qui fait intervenir le pH, la teneur en argile et en matières organiques, reproduit par le RIVM pour 6 métaux : (Tableau 3) En général, un pH bas favorise la désorption des métaux.

Table 3.14: K_p models based on Van den Hoop-Janssen set, R^2 and number of soils (N)

Metal	K_p model	R^2	N
Cd	$\text{Log } K_p = -0.43 + 0.48 \text{ pH} + 0.71 \log (\% \text{OM})$	0.70	31
Cr	$\log K_p = 2.64 + 0.21 \text{pH}$	0.54	19
Cu	$\log K_p = 0.38 + 0.36 \text{ pH}$	0.49	33
Ni	$\log K_p = 1.00 + 0.25 \text{ pH} + 0.57 \log (\% \text{L})$	0.74	32
Pb	$\log K_p = 2.05 + 0.35 \text{ pH}$	0.60	32
Zn	$\text{Log } K_p = -0.26 + 0.45 \text{ pH} + 0.60 \log (\% \text{L})$	0.85	33

details of the used data set

pH: pH after 0.01 M CaCl_2 (average = 5.35)

%L: clay content (%) (average = 16.1)

%OM: organic matter content (%) (average = 9.06)

Tableau 3 : Influence du pH sur les K_p des métaux (Source : Rapport RIVM 711701021)

Finesse, granulométrie des sols

Les parties les plus fines adsorbent plus que les fractions grossières. Ceci vaut aussi pour les sédiments et les boues d'épuration biologiques, riches en carbone organique et qui adsorbent facilement les substances à K_{OC} élevé.

MES

Ces matières « adsorbent » préférentiellement les substances à K_{OC} élevé dans l'effluent, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de leur teneur en carbone et de leur finesse. Ainsi un effluent contenant des PCDD/PCDF s'épure dans un traitement biologique, ces substances restant fixées sur les boues biologiques. (mais elles peuvent sortir avec les MES dans l'effluent.) La concentration restante biodisponible de l'eau a été calculée plus haut.

Matières organiques dissoutes

La présence de matières organiques dissoutes (MOD) dans les sédiments ou les sols entraîne en général une répartition de la substance différente de celle qu'indique le K_{oc} , avec une plus grande attractivité des sédiments ou sols. Cette remarque vaut surtout pour les substances à K_{oc} élevés. On peut définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes, MOD, à l'équilibre, analogue au coefficient K_d :

$$K_{cod} = C_{MOD} / C_{libre} \times (COD)$$

où

- K_{cod} est le coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes à l'équilibre en l/kg
- C_{MOD} est la concentration de substance fixée sur les MOD en $\mu\text{g/l}$
- C_{libre} est la concentration libre de substance dans l'eau en $\mu\text{g/l}$
- COD est la quantité de MOD par litre exprimée en kg de carbone par litre d'eau

Comme pour les matières en suspension la concentration en polluant biodisponible de l'eau est réduite à la valeur de C_{libre}

$$C_{libre} = C_{totale} / \{1 + (K_{cod} \times COD)\}$$

Que sont les MOP et les MOD ?

Les Propriétés Environnementales des Substances Rév 1– Roger Papp © CNEEIC –
Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org

Les Matières Organiques Particulaires (**MOP**) ou dissoutes sont souvent assimilées au **COP** carbone organique particulaire, ou **COD** carbone organique dissous. Cette représentation est réductrice, mais permet l'évaluation de leur concentration : on oxyde par voie chimique ou par combustion la matière organique en CO₂ que l'on dose ensuite. Les mesures sont exprimées en mg/l de carbone ou mg/l d'oxygène qui mesure l'oxydabilité. Si la nature des MOP est facile à évaluer par filtration, celle des MOD est plus difficile à définir. Dans les modèles on assimile les MOD à des molécules modèles telles que les Substances Humiques (SH), acides fulviques, ou complexes argileux humiques. La réalité est plus complexe : on peut les diviser en deux groupes :

1) *Les composés simples (ou non humiques) naturels* Ceux-ci incluent la lignine (constituant principal des végétaux) les glucides (cellulose, amidon...), les composés azotés (acides aminés, protéines...), les lipides (huiles et graisses), les terpènes (constituants odoriférant des végétaux) ;

2) *Les composés humiques*. Ce sont des « bio polymères » naturels de haut poids moléculaire, relativement réfractaires à la dégradation, issus de la consommation des débris végétaux par les micro-organismes du sol et des eaux (bactéries, champignons). Ces substances sont principalement représentées dans les eaux par les acides humiques et fulviques. (Eaux et Rivières de Bretagne n°135 Hiver 2005)

« Les acides humiques constituent la majeure partie de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles. Ils sont responsables de la couleur brun/jaune des eaux. Ils proviennent de processus de polymérisation naturelle dans les sols. Sous l'effet de l'activité bactérienne et du pH souvent acide des sous-sols forestiers, les polymères végétaux à longue chaîne constitutifs des plantes (principalement de la cellulose) sont petit à petit élagués de leurs groupements fonctionnels oxygénés, azotés, etc. Il ne reste à la fin plus qu'un squelette carboné, qui va pouvoir polymériser avec d'autres molécules organiques au même stade de décomposition sous l'action d'enzymes bactériennes et des conditions du milieu. C'est ainsi que sont formés les acides humiques. Leur composition chimique n'est pas fixe, on les définit seulement par leur masse molaire élevée, plus de 5000 g/mol, et leur caractère fortement aromatique. Ils sont ensuite entraînés dans les eaux de lacs et rivières lors du lessivage des sols par les pluies. Leur rôle dans les systèmes aquatiques est important car ils possèdent de nombreuses propriétés de complexation notamment vis-à-vis des métaux, et de nombreux polluants organiques. » (R.Huchon 2006 Université Claude Bernard Lyon).

Les acides humiques contiennent en général 40 à 60% de carbone, 30 à 50% d'oxygène, 2 à 3% d'hydrogène et 0 à 8% d'azote. Dans une rivière non polluée : on trouve entre 1 et 5 milligrammes de carbone dissous par litre, (COD carbone organique dissous) mais cette concentration peut atteindre 25 mg C/l en milieu pollué! Le carbone organique dissous représente environ 50% de la matière organique dissoute.

Le COP (Carbone organique particulaire) varie normalement entre 1 et 30 mg C/l, mais peut atteindre 100 mg C/l en périodes de crues. On constate donc que la non prise en compte des MOP et MOD peut augmenter indûment la biodisponibilité. En analyse de risques, il conviendra de rechercher des valeurs moyennes annuelles.

IMPORTANCE DE L'ADSORPTION DANS L'ANALYSE DE RISQUE

L'adsorption avec la volatilisation sont les 2 phénomènes de transport importants pour la répartition de la substance dans l'environnement.

Les substances à K_{OC} élevés sont en général peu solubles et se retrouvent préférentiellement dans les sédiments. De ce fait, la biodisponibilité (bioavailability) de la substance vis-à-vis des espèces aquatiques qui dépend principalement de sa concentration dans l'eau, peut être réduite de plusieurs ordres de grandeur. Mais les espèces aquatiques peuvent ingérer une certaine quantité de sédiments pollués, particulièrement les espèces de fond de rivière, et une certaine remise en solution peut se produire lorsque l'équilibre entre les sédiments et l'eau est déplacé.

Les substances persistantes bioaccumulables et toxiques, les plus problématiques pour l'environnement, ont en général, un facteur K_{OC} élevé. Par exemple, 243 000 pour le DDT, entre 500 000 et plus de 1 000 000 pour les hydrocarbures polycycliques aromatiques et les dioxines et furanes. Ceci est évidemment dû à la corrélation K_{OC} en fonction de S. (solubilité).

Ainsi, Karickhoff (1979) propose pour les HAP la relation suivante :

$\text{Log } K_{oc} = -0,54 \text{ Log } S + 0,44$ où K_{oc} est en mg/l et S en moles/l

On peut donc s'attendre à trouver ces substances adsorbées sur les sédiments ou les boues de traitement physico-chimiques ou biologiques. C'est ainsi qu'on trouve rarement des PCDD/F dans l'eau et l'OMS a pu écrire que les PCDD/F ne sont pas des problèmes pour l'eau potable. Attention cependant aux entrainements de MES en sortie des traitements biologiques, ces MES pouvant contenir les substances adsorbées, comme indiqué plus haut.

La bioaccumulation de ces substances dans la faune aquatique permet de les doser dans les poissons où elles pénètrent également par ingestion de sédiments et par la chaîne alimentaire.

La lixiviation des substances dans les sols : critères et tests

Les valeurs de K_p et K_{oc} intervient également pour le risque de lixiviation de la substance dans les sols, et donc le risque de pollution de la nappe phréatique. En général ce risque décroît avec l'augmentation de K_{oc} , qui indique une faible solubilité et une fixation importante sur les sols. Mais la demi-vie de la substance dans le sol (persistance) est aussi un facteur important et son influence est inverse : le risque augmente avec la valeur de la demi-vie. Gustafson (1981) a défini un indice empirique de risque de lixiviation pour les pesticides, appelé G.U.S. : **Groundwater Ubiquity Score**. Cet indice est calculé par la relation suivante :

$$\text{GUS} = \log (\text{DT50}) \times (4 - \log K_{oc})$$

- DT50 est la demi-vie de la substance dans le sol en jours.
- K_{oc} en l par kg de carbone organique.

Un indice GUS inférieur à 1,8 caractérise des substances que l'on retrouve rarement dans les nappes phréatiques. Au contraire, un GUS supérieur à 2,8 indique un risque de lixiviation. Entre 1,8 et 2,8 le risque est modéré. Ainsi une substance ayant une demi-vie dans le sol de

300 jours et un Log Koc de 3,5 aura un score de $2,47 \times 0,5 = 1,23$. A priori le critère admet que les substances ayant un Log Koc supérieur à 4 sont peu lixiviables, ce qui est peut-être vrai pour les substances phytosanitaires, mais pas en général. En outre, l'incertitude forte sur la valeur de DT50 se répercute sur l'indice.

La FAO indique qu'une solubilité supérieure à 30 ppm est le critère permettant une certaine mobilité dans les sols. Et fixe à 500 la valeur de Koc au dessus de laquelle une rétention par le carbone organique des sols peut être observée. (Log 500 = 2,69)

Il existe des **tests normalisés** pour la détermination expérimentale du degré de lixiviation : le test NFX31 210 détermine le caractère polluant d'un matériau granulaire, valable surtout pour les déchets. Ainsi que des tests en colonne par percolation. Une norme ISO publiée en 2008 : la norme **NF ISO 18772** fixe les lignes directrices relatives aux essais de lixiviation. (Avril 2008) Il existe également un test normalisé **OCDE 312 « leaching in soil column** (2004)

Les substances associées aux émissions d'aérosols

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'association de substances aux aérosols atmosphériques : l'adsorption et l'absorption.

Le TGD recommande l'utilisation de l'équation de Junge, qui concerne principalement l'adsorption des substances sur les particules d'aérosols

$$\Phi = (C \times S) / (P_v + C \times S)$$

- Φ est la fraction de substance adsorbée par les aérosols
- C est une constante dite de Junge, qui dépend de la classe de la substance (en Pa.m)
- S est la surface spécifique de l'aérosol (m² d'aérosol par m³ d'air)
- P_v est la tension de vapeur de la substance liquide sous-refroidie (Pa)

Le TGD indique une valeur par défaut du produit CxS de 10⁻⁴ pascals

T.Harner et al (1999) indiquent que la constante de Junge peut être choisie égale à 17,2 Pa cm. Et que S est sensiblement égal à 1,1 10⁻⁵ cm²/ cm³ en espace urbain et 4,2 10⁻⁷ en milieu rural. Le produit CxS pour le milieu urbain serait donc de 17,2 x 1,1 x 10⁻⁵ = 1,89 10⁻⁴ en milieu urbain et 17,2 x 4,2 x 10⁻⁷ = 0,72 10⁻⁵ en milieu rural ; La valeur du TGD est entre les deux. Mais la valeur de la « constante de Junge » dépend aussi de la substance !

La valeur de P_v entraîne aussi des incertitudes ; quel niveau de sous refroidissement ? Les incertitudes de la relation de Junge ont amené différents auteurs à utiliser le coefficient de partage octanol-air K_{oa} défini au chapitre II.

Dans l'équation de Junge, la tension de vapeur permet d'introduire ce coefficient K_{oa} (qui dépend de la température, et est plus facile à mesurer en laboratoire.)

T.Harner propose la relation suivante :

$$\text{Log Kp} = \text{Log Koa} + \text{Log foc} - 11,91$$

(foc est la fraction de matières organiques de l'aérosol concernée par l'absorption)

Par ailleurs, l'équation de Junge peut s'écrire

$$\Phi = K_p \times TSP / (1 + K_p \times TSP)$$

TSP est la concentration totale en particules en suspension de l'air.

La détermination de Koa et de Kp permet de calculer Φ fraction de substance associée aux particules de l'aérosol. (adsorption et absorption)

Il faut souligner que les équations ci-dessus sont obtenues grâce à d'importantes simplifications. Leurs résultats sont donc à utiliser avec prudence.

La suite EPI 3.20 de l'US EPA propose deux modèles pour calculer Koa et Φ

Le modèle **Koawin** calcule le coefficient Koa à partir des modèles de calcul du Kow Kowwin et d'Henrywin. Mais on peut aussi mesurer Koa en laboratoire.

Le modèle **Aerowin** calcule la fraction de substance adsorbée sur les particules d'aérosol en privilégiant l'utilisation du Koa. Ces programmes sont récents et manquent sans doute de retour d'expérience. Ils devraient cependant remplacer avantageusement la relation de Junge.

III/ LA BIOCONCENTRATION DANS LES ESPÈCES AQUATIQUES

L'aptitude d'une substance à se « bioaccumuler » dans les tissus d'une espèce aquatique à partir de l'eau est mesurée par un facteur de bioconcentration ainsi défini :

$$\text{BCF} = \frac{\text{Concentration de la substance dans l'organisme à l'équilibre}}{\text{Concentration de la substance dans le milieu aqueux}}$$

Les unités sont les mêmes dans les deux termes de la fraction (en général µg/g).

La valeur de BCF peut varier de 1 à 10⁶. La concentration obtenue à l'équilibre dépend de la cinétique d'absorption et de la cinétique d'élimination de la substance. Les 2 cinétiques sont mesurables indépendamment. La cinétique d'élimination sera mesurée en remplaçant l'espèce testée dans de l'eau pure (Voir figure 7). Les valeurs des concentrations à l'état stationnaire dans l'eau et dans l'organisme, et donc la valeur du BCF, dépend :

- de la composition de l'eau, (sa dureté par exemple), du pH et de la teneur en carbone organique dissous ou sous forme particulaire ;
- de l'organisme, en particulier, sa capacité à métaboliser la substance chimique ainsi que sa teneur en graisses (lipides) ;
- de la substance chimique, en particulier ses propriétés physico-chimiques (comme sa solubilité dans l'eau et dans les graisses) ainsi que la facilité avec laquelle elle peut être métabolisée ou dégradée.

La valeur du BCF peut donc varier largement. Cependant, pour un organisme donné, un poisson par exemple, si l'on utilise une eau et des procédures de test normalisées, la valeur obtenue pour le BCF sera le reflet des propriétés de la substance et sera donc caractéristique de celle-ci. Ce qui ne signifie pas que cette valeur puisse être utilisée sans précaution dans des situations différentes.

Les tests de mesure de BCF sont en principe d'une durée de 27 jours, durée jugée suffisante pour obtenir l'équilibre. Le milieu est renouvelé pour assurer l'apport de substance à l'équilibre (flow through test) et le maintien d'une concentration constante dans l'eau. Il existe un test normalisé OCDE n° 305 E (1996) pour la détermination des BCF poisson.

Il faut mentionner que le test 305A indiquait dans les années 1980 en page 6 que les tests de bioaccumulation ne sont pas nécessaires pour des substances dont la solubilité dans l'eau dépasse 2 g/l, le caractère lipophile de ces substances étant trop faible pour une bioaccumulation notable.. C'est probablement vrai mais cela a disparu de la norme.

La meilleure méthode d'estimation des BCF est la mesure directe en laboratoire. Mais chaque espèce donne un résultat différent, dépendant de sa capacité de métabolisation, qui, en principe, augmente avec le niveau trophique (fig. 13), et de sa concentration en lipides, et le BCF peut dépendre de la concentration de la substance dans le milieu, parfois de façon importante, spécialement pour les métaux : ainsi le BCF de bivalves pour le cuivre est de 22500 à une concentration de 1 µg/l et cette valeur passe à 5000 pour une concentration de 3 µg/l dans l'eau. (RIVM Smet et al.2000) (fig. 6)

Un autre exemple est donné par la corrélation suivante pour le cadmium vis-à-vis du saumon, également déterminée par le RIVM

$$\text{Log BCF} = 2,86 - 0,69 \text{ Log } C_w$$

- BCF en l/kg ww (wet weight, soit poids frais)
- C_w concentration de l'eau en Cd en $\mu\text{g/l}$

Parfois les différences constatées proviennent d'un test trop court, dans lequel l'équilibre n'a pas été atteint. La présence de matières organiques dissoutes ou en suspension modifie la biodisponibilité de la substance testée, spécialement pour les substances hydrophobes, comme indiqué plus haut. Il est donc nécessaire de définir des conditions standards pour sa détermination. Dans ces conditions, le BCF est bien une **caractéristique** de la substance et de l'espèce.

La variation importante du BCF suivant les espèces favorise l'utilisation du K_{OW} (coefficient de partage octanol-eau) qui lui, est unique. Mais des substances à K_{OW} élevé peuvent avoir des BCF faibles, lorsque la capacité de métabolisation des espèces est élevée.

Cette « commodité » n'est donc pas sans inconvénients en analyse de risques, d'autant plus que la plupart des logiciels de calcul des BCF et des modèles multimédias utilisent le K_{OW} .

Rappelons que les valeurs critiques de BCF sont en général données pour les poissons d'eau douce.

Estimation du BCF à partir du coefficient de partage octanol / eau

Le coefficient de partage eau- octanol K_{OW} est la valeur du rapport des concentrations de la substance à l'équilibre entre l'eau et l'octanol, cette dernière substance étant choisie pour caractériser les « lipides » des espèces biologiques. **Un test normalisé OCDE 117 (2004) permet de déterminer le K_{OW} d'une substance par chromatographie liquide haute performance, et un test OCDE 123 (2006) par la méthode « d'agitation lente »**

Veith (1979) a proposé une corrélation entre le coefficient de partage eau/octanol et le BCF des poissons pour les substances organiques :

$$\log \text{BCF} = 0,76 \log K_{OW} - 0,23$$

Le Technical Guidance Document de l'Union Européenne propose une autre corrélation, toujours d'après Veith, pour une valeur par défaut du BCF des poissons :

$$\text{Log BCF} = 0,85 \log K_{OW} - 0,70, \text{ pour des } \text{Log } K_{OW} < 6$$

$$\text{Log BCF} = -0,20 (\text{Log } K_{OW})^2 + 2,74 \text{ Log } K_{OW} - 4,72 \text{ pour les } K_{OW} > 6$$

Le BCF est calculé pour les poissons en poids humide (TGD Part I Appendix III page 246) Pour les analyses de risques dans les sols, c'est le lombric qui est l'espèce privilégiée. Les vers de terre représentent en effet une fraction importante de la faune terrestre. Son BCF est

déterminé par des tests OCDE normalisés. En l'absence de résultats expérimentaux, le TGD admet l'usage de la corrélation suivante :

$$\text{BCF lombric} = 0,84 + \frac{0,012 \text{ Kow}}{\text{RHO lombric}}$$

Le BCF s'applique au transfert entre l'eau des pores du sol et le ver de terre. La valeur de RHO lombric, densité en poids humide, peut être prise égale à 1 kg/l. Pour les sols et les sédiments, un autre critère de bioaccumulation est utilisé : le BSAF biota sediment accumulation factor, qui prend en compte la teneur en lipides de l'espèce et la teneur en carbone organique du sédiment (Voir plus loin)

Critique de la corrélation entre BCF et Log Kow

Le Joint Research Centre d'Ispra (European Chemicals Bureau) a effectué une étude critique de ces corrélations pour les poissons et indique les conclusions suivantes :

« La valeur de Log Kow n'est pas suffisante pour prédire la valeur d'un Log BCF suivant une relation linéaire. Une relation quadratique entre Log Kow et Log BCF n'améliore pas la situation de manière significative ; pour un grand nombre de substances, la linéarité n'est pas observée » (T.Netzeva et al. 2008)

La figure 4 ci-après reproduit les résultats de l'étude : (les Kow sont extraits de la suite EPI et les BCF mesurés ou calculés): on peut constater que la relation linéaire est en défaut pour les Log Kow supérieurs à 4,5, mais aussi qu'il y a beaucoup de dispersion, ce qui rend l'usage exclusif du Kow aléatoire. Des BCF très différents peuvent être constatés pour une même valeur de Kow, suivant les capacités de métabolisation de la substance par les espèces, car cette capacité n'est pas corrélée à la valeur du Kow.

Par ailleurs, cette approche n'est pas valable pour les métaux et les substances surfactantes.

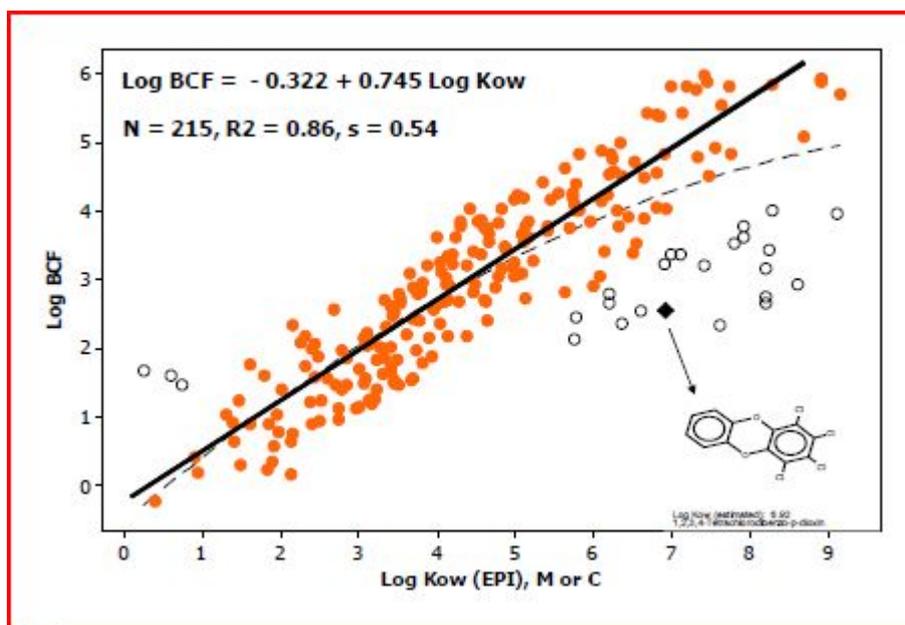


Figure 4 : Corrélation Log BCF et Log Kow : résultats obtenus par le JRC T.Netzera (2008)

L'UNEP (2005) écrit dans un rapport sur les POPs : « *Il est clair qu'il y a des différences notables entre les valeurs de BCF mesurées et les valeurs calculées. Ces différences deviennent plus prononcées lorsque le log Kow augmente* »

La validité de la relation linéaire entre Log BCF et Log Kow a été également mise en doute par Skolglund (1991) pour les algues. La figure 5 montre les résultats obtenus pour 40 PCB sur l'algue *selenastrum capricornutum* (source : B.Pellet thèse de l'Ecole des Mines de Paris Université Pierre et Marie Curie) Dans cet exemple, les BCF sont remplacés par des BAF, mais le résultat est le même que pour les poissons : la corrélation linéaire n'est pas valable au-delà d'un Log Kow de 4,5

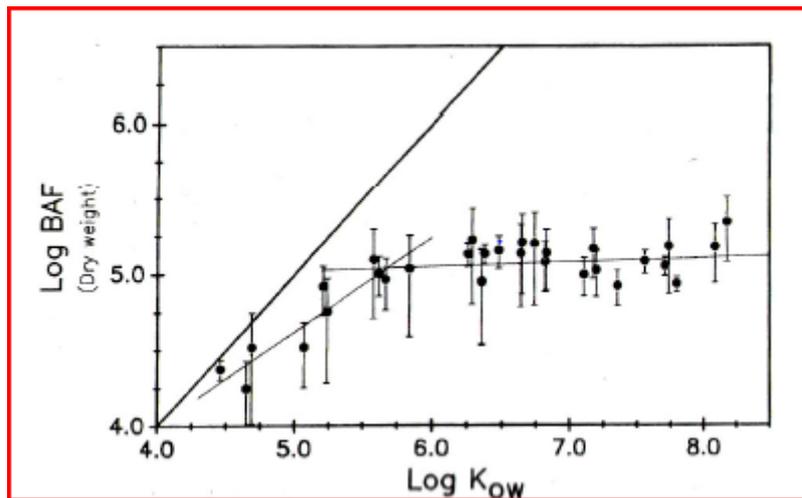


Figure 5 : Corrélation entre Log BAF et Log Kow pour 40 PCB et l'algue *selenastrum capricornutum*
Source : d'après Skolglund 1991 (Thèse de B.Pellet 2005)

Estimation du BCF à partir du coefficient d'adsorption K_{OC} :

$$\log \text{BCF} = 1,119 \log K_{OC} - 1,579$$

Cette corrélation est d'un usage plus rare.

Estimation de Kow à partir de la solubilité

Van den Berg (1997) a proposé la relation suivante, reprise par le RIVM (rapport 711 701 021)

$$K_{ow} = 10^{4,75} * S^{-0,67} \quad S \text{ en mg/l}$$

Remarque

On a vu que les corrélations entre BCF et Kow sont souvent en défaut lorsque le log Kow est élevé. Cette remarque est importante pour le classement en PBT et l'étiquetage des substances

À titre d'exemple on peut citer les phtalates, qui sont rapidement métabolisés (N. Scholz 1997)

Substance	log K _{OW}	BCF Corrélé	BCF mesuré	Sources : N. Scholz
Dibutylphtalate	4,45	1 200	1.9	Workshop OSPAR Paris 20-21 mai 1997 sur les additifs plastiques
Diisobutylphtalate	4,45	1 200	2.2	
Di Ethyl Hexyl Phtalate	7,5	> 10 000	100	Furtmann K 1992

Le classement de l'Union Européenne pour l'étiquetage des substances se base essentiellement sur le log K_{OW} sauf si le BCF mesuré est inférieur à 100, valeur beaucoup trop basse, qui est en cours de révision, du fait d'une harmonisation mondiale. Des phrases de risques non adaptées ont donc été réglementaires si le BCF dépasse la valeur faible de 100. Puisqu'on admet en général que l'accumulation n'est significative qu'au-delà d'un BCF de 500. Le nouveau règlement admet cette valeur.

D'une façon générale, il convient d'utiliser de préférence des BCF mesurés. Comme ils sont variables selon les espèces, C.A.F.Roijmin (RIVM) suggère d'utiliser la moyenne géométrique des valeurs disponibles pour une même espèce. Attention également à tenir compte de la variation des BCF avec la concentration dans l'eau pour les métaux, BCF qui peuvent diminuer avec l'augmentation de cette concentration, comme le montrent l'exemple ci-dessous du cuivre pour des bivalves (fig 6) :

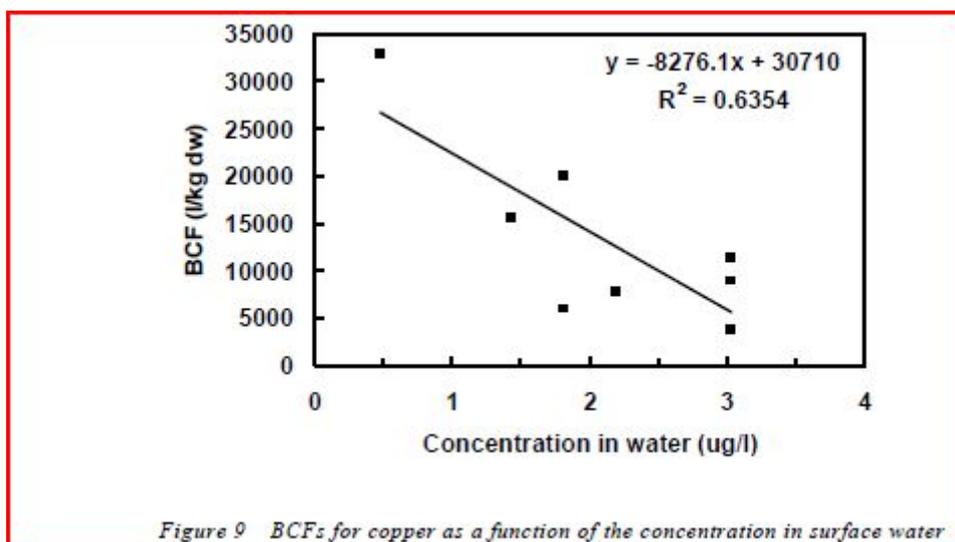


Figure 6 : BCF pour le cuivre en fonction de sa concentration dans l'eau

Source : RIVM Smet et al. (2000)

D'une façon générale, pour les métaux, les BCF utilisés doivent correspondre à des tests effectués à une concentration voisine de celle de l'étude.

Quelques remarques

1/ Des différences importantes peuvent être notées entre les valeurs mesurées et calculées,

Ainsi pour le **paradichlororobenzène** :

BCF mesuré 215

BCF calculé à partir du $K_{OW} = 220$ ($K_{OW} = 2\ 400$).

Les corrélations donnent donc des valeurs acceptables :

Pour **l'hexachlorobenzène** :

BCF mesuré 18 500 (Veith) Mais le BAF est nettement plus élevé.

BCF calculé par K_{OW} 14790 (Log K_{OW} : 5,73 selon Arnot et Gobas 2006)

Pour le **dibutylphtalate**

BCF mesuré : 100

BCF calculé par K_{OW} (TGD) 38000 (Log K_{OW} = 7,5)

En cas de valeurs élevées du BCF (supérieures à 2000) des mesures directes sont indispensables. Mais comme la valeur de K_{OW} est unique alors qu'il existe autant de BCF que d'espèces, la tentation est très grande de conclure sur la seule valeur du K_{OW} , et c'est le choix de nombreux modèles utilisés en écotoxicologie, et en particulier des modèles multimédias !

2/ Des différences importantes sont notées entre BCF mesuré au laboratoire et l'expérience sur le terrain, qui fournit des BAF. (Facteur de bioaccumulation) Ainsi l'analyse de risque cadmium du Joint Research Centre (ECB European Chemicals Bureau) fait remarquer que la teneur en cadmium des vers de terre dans la nature est 3 à 4 fois plus faible que celle que l'on mesure au laboratoire pour une même concentration dans le sol. L'adsorption sur les sédiments, la formation de complexes métalliques ou organiques, peuvent réduire la biodisponibilité dans la nature, ces complexes ayant des poids moléculaires trop importants pour franchir les membranes biologiques. Les différences constatées entre BCF et BAF pour une même espèce et une même substance proviennent d'une part de l'ingestion de sédiments ou biota contaminés, qui tend à augmenter la concentration dans l'espèce, et d'autre part par des différences de biodisponibilité entre le laboratoire et le milieu naturel, qui ont une influence inverse. (Voir le tableau 5)

- Dans la nature, les espèces ne sont pas toujours au contact du polluant, la concentration de ce dernier évolue, l'équilibre de la mesure du BCF n'est pas nécessairement réalisé, et il y a des différences de biodisponibilité. **Dans les essais de laboratoire, l'absence de matières organiques dissoutes ou en suspension augmente la biodisponibilité des substances hydrophobes qui, dans la nature, s'adsorbent sur les matières organiques en suspension.** (UNEP-IPCS Training Module 3)

Le TGD admet **qu'une valeur approchée de la concentration en substance dans un poisson peut être obtenue en multipliant le BCF de cette espèce par la concentration moyenne des valeurs locales et régionales de l'eau.** (Mais il réclame l'application d'un facteur de biomagnification pour les logKow supérieurs à 4,5. Voir plus loin) (La concentration régionale est un résultat de modélisation pour une surface de 200 km x 200 km. Mais elle peut aussi être mesurée, les résultats des modèles étant souvent très problématiques et différents des mesures).

- Pour les substances très hydrophobes (DDT, dieldrine, ou PCB) l'alimentation du poisson peut apporter plus de substance que l'eau. La voie de pénétration principale est en général l'eau, mais pour les substances hydrophobes, (Log Kow>5), la voie de l'ingestion devient importante (OCDE 2001) La mesure directe dans l'environnement fournit des BAF et non des BCF. (Voir la définition de ces termes ci-après). Pour ces substances, on peut s'attendre à des concentrations plus élevées pour les espèces de « fond de rivière » comme les anguilles, les barbeaux, qui se nourrissent de larves de fond de rivière, ou les carnassiers tels les silures, que pour les espèces de pleine eau: gardon, perche, truite, sandre... Ainsi, les analyses de PCB-DL et de dioxines effectuées en 2008 dans le Rhône entre les confluent de la Saône et de l'Isère montrent ces différences :12 à 20 pg ITEQ/g de poisson frais, de dioxines et PCB-DL dans les silures, contre 1,70 pg/g dans les sandres, qui sont donc consommables (< 8 pg/g suivant directive 1881/2006)
- Les mesures directes dans l'environnement de la concentration dans le poisson pour une étude locale fournissent des BAF, qui sont les rapports entre la concentration dans les tissus et celle de l'eau. Cette valeur intègre tous les facteurs tels que la biodisponibilité, le métabolisme et la biomagnification éventuelle jusqu'au niveau trophique du poisson. Cette mesure est donc d'un grand intérêt. Elle évite les incertitudes liées à l'évaluation de ces facteurs.
- Une procédure de détermination des BAF en laboratoire existe et est en voie de normalisation par l'OCDE. Ce test ressemble au test BCF mais la substance testée est fournie par incorporation dans l'alimentation du poisson et non par l'eau. On peut déduire de ces tests les facteurs d'assimilation de la substance, en comparant la charge prise par le poisson à la charge fournie dans l'alimentation. Ce facteur est important pour la présomption de biomagnification. Il varie de 10 à 90%. (94% pour les TCDD). (Voir plus loin). Mais ces BAF de laboratoire, contrairement aux valeurs mesurées dans l'environnement n'incluent pas les effets de la biodisponibilité et de la biomagnification éventuelle dans la chaîne alimentaire. Voir plus loin.
- On retiendra donc que toute tentative de conclure sans observation directe dans le milieu est aléatoire et qu'en outre les observations dans le milieu doivent être analysées avec soin, car de nombreux facteurs peuvent interférer avec le paramètre étudié.

DÉFINITION DE LA BIOCONCENTRATION

C'est le résultat net de l'absorption, de la distribution et de l'élimination de la substance par l'espèce étudiée, du fait de l'exposition de l'espèce dans l'eau. La substance pénètre dans l'organisme de deux manières : la respiration qui est réalisée par absorption d'eau chargée d'oxygène, lequel est transféré à travers les branchies, en même temps qu'une certaine quantité de substance. La deuxième voie est le contact direct avec l'eau. Suivant les

espèces, les deux modes d'entrée sont plus ou moins prépondérants. Une troisième voie est l'ingestion, mais alors il ne s'agit plus de BCF mais de BAF

TESTS DE BIOCONCENTRATION

La méthode consiste à exposer une espèce (poisson daphnie algue) à une concentration constante d'une substance dans l'eau pendant un temps suffisant pour atteindre « l'équilibre », c'est-à-dire la stabilisation de la concentration de la substance dans les tissus de l'espèce testée. « L'équilibre » correspond à une égalité entre vitesse de charge et vitesse d'élimination comme le montre la figure 7. L'OCDE a publié la norme 305 pour ce test.

On peut déduire de cette courbe le BCF en supposant les cinétiques de charge (uptake) et d'élimination de 1^{er} ordre.

L'équation représentative de la courbe A (uptake) est de la forme :

(Augmentation de la concentration) = (Augmentation de la charge) – (élimination)

qui s'écrit :

$$\frac{dC_F}{dt} = K_1 C_W - K_2 C_F$$

- C_F est la concentration de la substance dans le poisson ($\mu\text{g/g}$).
- C_W est la concentration de la substance dans l'eau ($\mu\text{g/ml}$).
- t est le temps (jours)

K_1 et K_2 constantes cinétiques, supposées de 1^{er} ordre, des 2 phases, uptake et élimination

Si l'état d'équilibre est atteint

$$\frac{dC_F}{dt} = 0$$

et les deux termes de l'équation (1) s'équilibrent :

$$K_1 C_W = K_2 C_F$$

D'où : $BCF = C_F/C_W = K_1/K_2$

L'équation de la courbe B (élimination) s'écrit :

$$dC_F/dt = - K_2 C_F$$

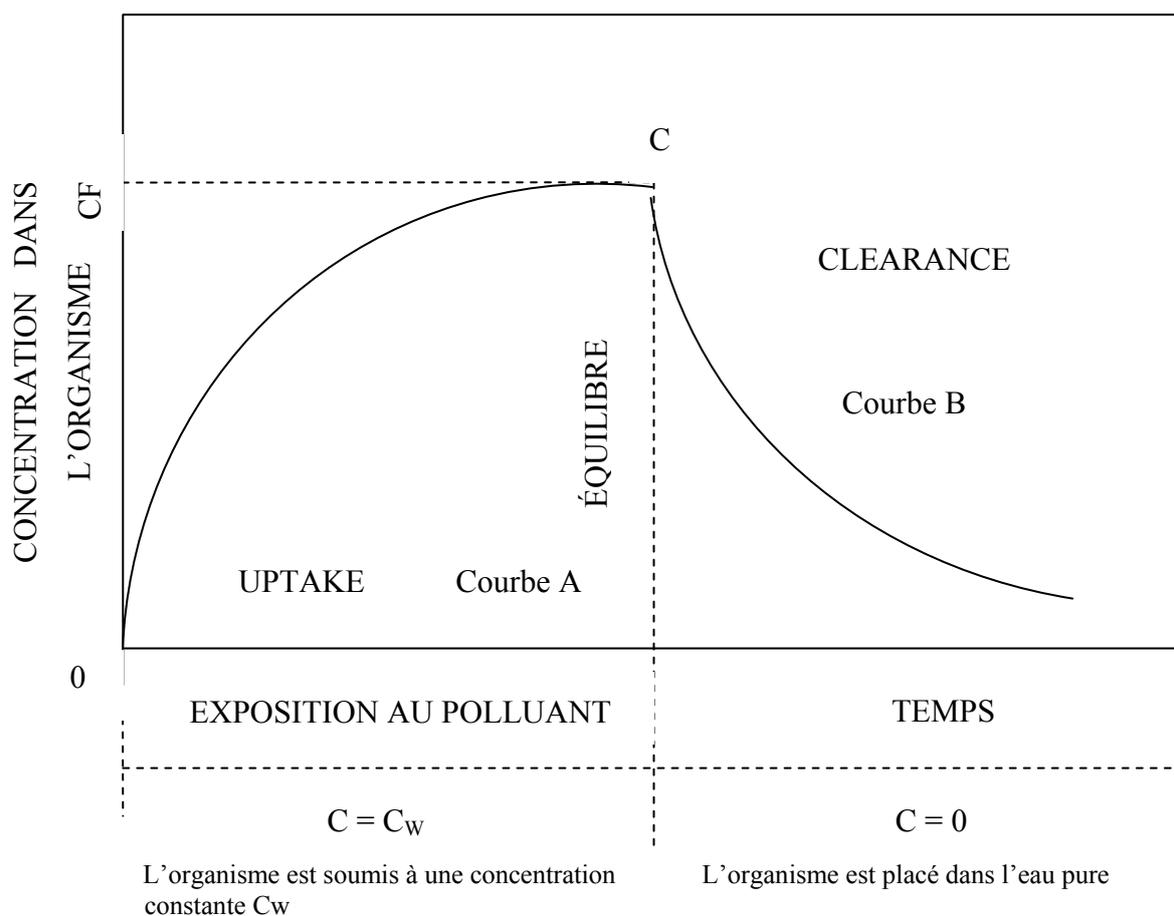


Figure 7 : Représentation d'un test de détermination de BCF

Equations des courbes

A) $\frac{dC_F}{dt} = K_1 C_W - K_2 C_F$ Equation de la courbe A

B) $\frac{dC_F}{dt} = - K_2 C_F$ Equation de la courbe B

C) $\frac{dC_F}{dt} = 0$

à l'équilibre, au point C, la dérivée est nulle

On a donc :

$K_1 C_W = K_2 C_F$, d'où $BCF = C_F / C_W = K_1 / K_2$ Le BCF est le rapport de constantes cinétiques des courbes A et B

Le BCF peut donc être déterminé par le rapport des constantes cinétiques des deux phases de l'essai. Ces valeurs peuvent être calculées sans que l'équilibre soit atteint, ce qui permet au test OCDE 305 E modifié de raccourcir les temps.

Remarque, formulée par l'UNEP/IPCS ; « *Les tests de laboratoire sont en général conduits avec de l'eau filtrée et contenant peu de matières organiques. Dans ces conditions, la biodisponibilité des substances testées est maximale comparée à celle du milieu naturel où les concentrations en matières organiques et en matières en suspension sont plus élevées* » (UNEP/IPCS training module n°3 Section B Environmental Risk Assessment)

Temps de demi-vie : Temps d'épuration (clearance time)

Il exprime le temps nécessaire pour réduire de moitié la concentration C_F en l'absence de substance dans l'eau. Ce temps dépend donc de la constante K_2 d'élimination et

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{K_2} = \frac{0,693}{K_2}$$

Une demi-vie élevée, appelée aussi demi-vie biologique, est un indicateur significatif de la persistance de la substance dans l'espèce et du risque de bioamplification. Au contraire, une valeur faible indique une métabolisation rapide de la substance par l'organisme testé.

Exemple :

Hexachlorobenzène : la constante K_2 est mesurée égale à 0.002 heures⁻¹

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{0.002} = 346 \text{ heures}$$

Ce temps est aussi appelé « clearance time » ou temps d'épuration et se note CT_{50} pour 50 % de réduction de la concentration initiale.

En sens inverse, si on connaît le temps CT_{50} , appelé aussi DT_{50} , on peut calculer la constante cinétique d'épuration supposée de premier ordre :

$$K_2 = CT_{50} \times \text{Ln} 2 \quad (\text{Ln}2 = 0,693)$$

En effet, l'équation d'une cinétique de premier ordre s'écrit :

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Lorsque $C/C_0 = 0,5$, la résolution de l'équation $e^{-k DT_{50}} = 0,5$ fournit la solution :

$$k = DT_{50} \times \text{Ln} 2 \text{ soit } k = 0,693 \times DT_{50}$$

Ce type de calcul est valable pour tous les phénomènes ayant une cinétique de premier ordre) (voir annexe 6)

La demi-vie biologique est le temps nécessaire pour que la quantité de substance présente dans un organisme biologique soit réduite de moitié par le métabolisme et l'excrétion de l'organisme. Cette valeur pourrait être utilisée pour appuyer l'existence d'un potentiel de bioaccumulation élevé (UNEP/POPS/POPRC3/20 Annexe 6)

A titre d'exemple la demi-vie biologique pour les poissons des PCB est de l'ordre de 1000 jours alors que celle du lindane est de 2 jours. (HSDB Hazard Substances Data Bank on TOXNET)

DEFINITION DE LA BIOACCUMULATION

On appelle bioaccumulation le résultat net des phénomènes d'absorption (uptake) de distribution et d'élimination de la substance dans l'espèce, du fait de toutes les voies d'exposition (eau, nourriture...).

Une définition plus précise a été formulée par Arnot et Gobas (2006) :

La bioaccumulation est le processus d'absorption d'une substance chimique dans un organisme par toutes les voies d'exposition que l'on retrouve naturellement dans l'environnement, par exemple l'alimentation et l'environnement ambiant. La bioaccumulation est le résultat net des processus rivaux d'absorption et d'élimination des produits chimiques, y compris l'alimentation, les échanges respiratoires, l'expulsion de la matière fécale, la transformation métabolique du composé d'« origine » et le potentiel de dilution attribuable à la croissance... Le potentiel de dilution attribuable à la croissance est considéré comme une « pseudo-voie d'élimination » car le produit chimique n'est pas réellement éliminé par l'organisme, mais sa concentration peut être diluée grâce à une augmentation du volume des tissus. (Environnement Canada)

Le BAF, bioaccumulation factor, diffère donc du BCF du fait d'un éventuel apport par la nourriture ou les sédiments ingérés. Ainsi, les poissons de fond de rivière qui avalent des sédiments et des oligochètes éventuellement contaminés peuvent avoir des concentrations en polluants plus élevées que les espèces d'eau libre. Un BAF mesuré dans l'environnement reflète l'exposition à la substance par toutes les voies d'exposition eau, sédiments, alimentation. Cette valeur reflète aussi l'influence de la biodisponibilité de la substance, du métabolisme le long de la chaîne trophique et donc de la biomagnification jusqu'à l'espèce étudiée. (Voir tableau 5).

Les mesures directes effectuées dans l'environnement fournissent des BAF et non des BCF, d'où l'idée que les BCF mesurés en laboratoire sont minorés, alors que c'est l'inverse qui est vrai, du fait d'une plus grande biodisponibilité de la substance en laboratoire. (UNEP/IPCS).

L'apport par la nourriture, qui comprend des matières organiques en suspension, peut être la voie de pénétration principale des polluants dans les espèces benthiques, qui vivent dans les sédiments. Elle s'ajoute à la pénétration par l'eau interstitielle. Les courbes fig 8 ci-dessous montrent que les BCF observés au laboratoire peuvent être très affectés, pour les substances hydrophobes, par la présence de matières organiques dissoutes ou en suspension, qui réduisent la biodisponibilité :

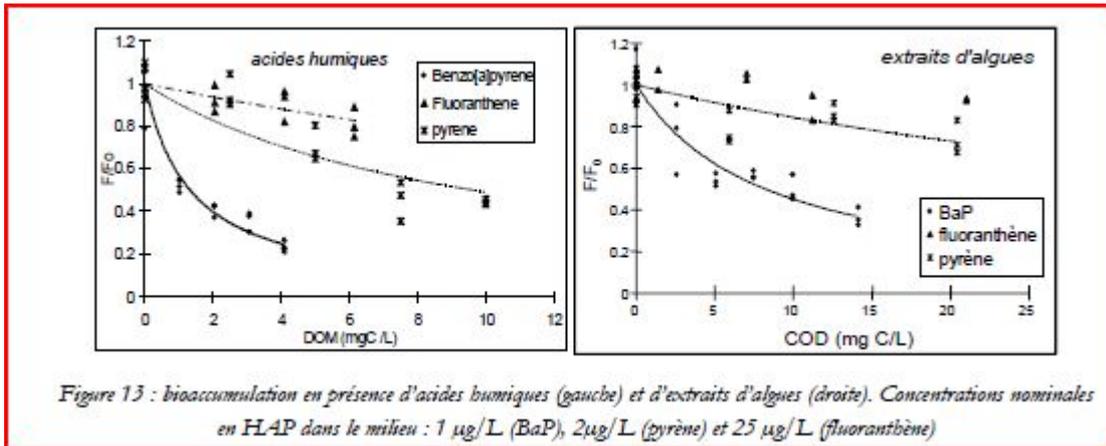


Figure 8 : Influence de la biodisponibilité sur le BCF : L'ordonnée est le facteur de réduction des BCF mesurés pour des daphnies en fonction de la teneur en matières organiques de l'eau exprimée en carbone dissous (acides humiques ou extraits d'algues en mg de carbone par litre), pour le benzo-a-pyrène, le fluoranthène et le pyrène. (C.Gourley Thèse ENGREF 2004).

Ces courbes expliquent que les BAF constatés dans l'environnement puissent être plus faibles que les valeurs obtenues par des essais de laboratoire, comme le remarque l'OMS. Et que cette action est plus marquée pour les substances les plus hydrophobes : le facteur de réduction est plus important pour le benzo-a-pyrène (Log Kow 6) que pour le fluoranthène (Log Kow 5)

Mais en général, les BAF sont supérieurs aux BCF. J.A.Arnot (2006) effectue cette comparaison dans le Tableau 4 pour le chlorobenzène, le lindane, l'hexachlorobenzène, le DDT et le DEHP. Ce dernier semble faire exception : en fait cela montre une forte métabolisation de la substance par les espèces.

Pour les substances qui sont significativement métabolisées, la différence entre BCF et BAF est faible. Il faut rappeler que les BCF sont mesurés dans des conditions contrôlées, et dans des conditions de biodisponibilité maximale du fait de l'absence de matières organiques. Mais le BAF ajoute le vecteur « ingestion » aux voies de pénétration de l'eau, qui agit en sens inverse pour les substances fortement adsorbées sur les sédiments, donc les plus hydrophobes.

Les BAF mesurés dans l'environnement s'obtiennent par le rapport entre la concentration de la substance dans le poisson et celle de l'eau. Des BAF sont aussi exprimés en rapport de la concentration dans le poisson avec la concentration biodisponible de la substance dans l'eau, en tenant compte de la fraction adsorbée sur les matières organiques particulières et fixées sur les matières organiques dissoutes. On appelle ce BAF « inherent » car il représente la bioaccumulation potentielle maximale. (ECB M.Pavan 2006)

Table 1. A case study comparison of acceptable fish bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) values for 5 chemicals. (Arnot, J.A. et al. (2006))

Chemical (endpoint)	Log K_{OW}	n	Range log values (SD)	Median log value	Mean log value (SE)
Chlorobenzene (BCF)	2.84	2	1.13–1.34 (0.15)	1.24	1.24 (0.11)
Chlorobenzene (BAF)	2.84	3	1.81–2.88 (0.55)	2.09	2.26 (0.32)
Lindane (BCF)	3.72	33	2.16–3.32 (0.35)	2.84	2.80 (0.06)
Lindane (BAF)	3.72	4	3.43–3.97 (0.25)	3.90	3.80 (0.13)
Hexachlorobenzene (BCF)	5.73	21	3.57–4.70 (0.32)	4.26	4.12 (0.07)
Hexachlorobenzene (BAF)	5.73	26	3.91–5.74 (0.48)	4.75	4.74 (0.09)
<i>p,p'</i> -DDT (BCF)	6.91	5	4.17–4.72 (0.27)	4.65	4.48 (0.12)
<i>p,p'</i> -DDT (BAF)	6.91	7	5.84–6.62 (0.27)	6.33	6.31 (0.10)
DEHP (BCF)	7.73	6	2.43–2.98 (0.18)	2.79	2.76 (0.07)
DEHP (BAF)	7.73	2	1.86–2.83 (0.69)	2.35	2.35 (0.49)

Note: n , number of observations; SD, standard deviation; SE, standard error of the mean; *p,p'*-DDT, 1,1-(2,2,2-trichloroethylidene)bis(4-chlorobenzene); DEHP, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester.

Tableau 4 : Facteurs BCF and BAF acceptables pour 5 produits chimiques

Des tests de bioaccumulation par la nourriture ont été développés pour déterminer des BAF de poissons en laboratoire. Le poisson est nourri chaque jour par une quantité contrôlée de nourriture dans laquelle la substance à tester a été introduite, pendant 1 à 2 semaines. Puis le poisson est placé dans un milieu propre et nourri sans ajout de substance. On mesure les constantes cinétiques de charge et d'épuration comme pour le test de BCF. Ce test est particulièrement utile pour les substances peu solubles pour lesquelles le test de BCF est difficile. Le **facteur de bioaccumulation** de la substance pour le poisson est défini comme le rapport entre la concentration de la substance dans le poisson à l'équilibre et celle de sa nourriture. (T. Parkerton Workshop SETAC 2004) Ce dernier facteur est aussi appelé BMF pour **facteur de biomagnification**. Il correspond en effet au rapport à l'équilibre entre la concentration du poisson testé et celle d'une proie. Ce test permet de déterminer le rendement d'assimilation de la substance par le poisson et un BMF à l'équilibre à condition de rapporter les concentrations aux fractions de lipides. (Voir un exemple à Biomagnification). Il existe donc plusieurs valeurs possibles de BAF suivant les données utilisées.

BCF mesuré en laboratoire	BAF mesuré dans l'environnement
Exposition uniquement par l'eau	Exposition par l'eau et la nourriture
Concentration et température constantes	Variations de l'écosystème avec le temps
Conditions à l'équilibre	Pas d'équilibre
Biodisponibilité maximale	Biodisponibilité limitée par COP et COD
	Croissance, niveau trophique
	Nourriture variée, Métabolisme
	Historique de la vie de l'espèce

Tableau 5 : Les différences de conditions entre BCF et BAF de l'environnement

Etude de la biodisponibilité dans l'eau

Le concept de biodisponibilité permet de faire la distinction entre les substances dont l'état physico-chimique leur permet d'agir sur le vivant et celles qui ne le peuvent pas. Est biodisponible une substance dont la forme physico-chimique lui permet de franchir les barrières biologiques d'un organisme.

La biodisponibilité des substances hydrophobes non ionisables, dans l'eau de surface, les sédiments (et les sols) est affectée, comme on vient de le voir, par la présence de matières organiques dissoutes (MOD) ou en suspension (MOP). Les métaux peuvent être complexés par les matières organiques dissoutes : ainsi le cuivre $2+$ est toxique pour les poissons et les invertébrés, mais la toxicité est réduite en présence de MOD.

De même les polluants hydrophobes lorsqu'ils sont complexés par les MOD, ont une biodisponibilité réduite, les complexes étant trop gros pour franchir les membranes biologiques. (Ma et al. 1999).

Le carbone organique se présente sous 3 formes :

- Le carbone organique total COT
- Le carbone organique particulaire, fixé sur les MES ou MOP, appelé COP
- Le carbone organique dissous dans les matières organiques dissoutes : MOD appelé COD

Avec : $COT = COP + COD$

On peut définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes MOD à l'équilibre, analogue au coefficient K_d (appelé aussi K_p) :

$$K_{cod} = C_{MOD} / C_{libre} \times (COD) \text{ où}$$

- K_{cod} est le coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes à l'équilibre en L/kg

- C_{MOD} est la concentration de substance fixée sur les MOD en mg/l

- C_{libre} est la concentration libre de substance dans l'eau en mg/l

- COD est la quantité de MOD par litre exprimée en kg de carbone par litre d'eau

La concentration en polluant biodisponible de l'eau est réduite à la valeur de C_{libre}

$$C_{libre} = C_{totale} / 1 + (K_{cod} \times COD \times 10^{-6})$$

De même, la substance associée aux matières en suspension permet de définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières en suspension K_{cop}

$$K_{cop} = C_{MOP} / C_{libre} \times (COP)$$

Il résulte de ces relations que la concentration biodisponible du polluant dans l'eau est donnée par l'équation :

$$C_{\text{libre}} \text{ en mg/l} = \frac{\text{Concentration totale en substance } \frac{\text{mg}}{\text{l}}}{1 + K_{\text{cod}} (\text{COD}) + K_{\text{cop}} (\text{COP})}$$

- K_{cod} : coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes (l/kg de carbone)
- K_{cop} : coefficient de partage entre l'eau et les matières en suspension (l/kg de C)
- C_e : coefficient de partage est égal à K_{oc}

COD et COP sont exprimés en mg de carbone par litre d'eau x 10^{-6} (ou Kg/l)

Remarque 1 : comme indiqué plus haut, le TGD a choisi d'utiliser uniquement le coefficient K_p (ou K_d) de partage entre l'eau et les sédiments, ce qui revient à négliger l'effet des matières organiques dissoutes. L'utilisation de K_p à la place de K_{cop} aboutit au même résultat si on remplace (COP) par C_{ms} concentration en matières en suspension en kg/l

Remarque 2 La concentration en COD varie de 1 à 30 mg/l dans les eaux de surface, mais peut atteindre plusieurs centaines de mg dans les eaux usées. Le carbone organique dissous peut représenter jusqu'à 50% du carbone total dans les eaux de surface. Il est donc important de le prendre en compte pour évaluer la biodisponibilité. La quantification du COD à partir d'un échantillon filtré à 0,45 μm (ou 0,22 μm) peut utiliser les méthodes classiques de mesure du carbone, chimique ou thermique, après acidification pour éliminer le carbone inorganique dissous, essentiellement des carbonates, mais aussi des méthodes basées sur une corrélation entre le COD et l'absorbance UV. Voir les lignes directrices pour le dosage du COT et COD ; ISO 8245 (1999) Pour identifier les substances concernées, on peut les extraire par des résines spécifiques. DAX 8 ou XAD 4.

Remarque 3 L'US EPA a normalisé le calcul ci-dessus pour déterminer la biodisponibilité en présence de matières organiques particulières et dissoutes. La référence US EPA 2003 propose des corrélations pour calculer K_{COD} à partir de K_{ow}

- Pour les eaux de surface $\text{Log } K_{\text{COD}} = 0,97 \text{ Log } K_{\text{ow}} - 1,27$
- Pour les eaux interstitielles des sédiments $\text{Log } K_{\text{COD}} = 0,99 \text{ Log } K_{\text{ow}} - 0,88$
- Pour les eaux interstitielles des sols $\text{Log } K_{\text{COD}} = 0,91 \text{ Log } K_{\text{ow}} - 0,22$
- Pour la valeur de K_{COP} cette référence propose $K_{\text{COP}} = K_{\text{ow}}$ mais l'usage du K_{oc} tel que proposé par le TGD pour le calcul de K_p semble plus approprié.

Exemple de calcul de la fraction biodisponible

On calcule le rapport des concentrations libre et totale en benzo-a-pyrène dans l'eau du fait de la présence de matières organiques dissoutes et de matières en suspension : le coefficient K_{cod} du benzo-a-pyrène est pris égal à 100000 l/kg. (Le K_{ow} du benzo-a-pyrène est de 10^6 l/kg) .

Le coefficient K_{cop} peut être pris égal à K_{oc} , soit 502000 l/kg (Log $K_{\text{oc}} = 5,7$)

On admet une concentration en COD de 20 mg/l (mg de carbone par litre d'eau) et une concentration en MES de 60 mg/l. Les MES sont à 5% de carbone. Le COP est donc de 3 mg/l

Le rapport entre C_{libre} et C_t est donné par l'expression

$$1 / 1 + (100000 \times 20 + 502000 \times 3) 10^{-6} = 1 / (1 + 3,506) = 0,22$$

L'application de la relation proposée par le TGD donne le résultat suivant :

- K_p est égal à $K_{oc} \times f_{oc} = 502000 \times 0,05 = 25100$
- C_{ms} est égal à 60 mg/l

Le rapport entre C_{libre} et la concentration totale est de

$$1 / 1 + (25100 \times 60 \times 10^{-6}) = 0,4$$

La part immobilisée par les matières organiques dissoutes peut représenter des fractions importantes, dans cet exemple la concentration libre est 2 fois plus élevée en négligeant les MOD. **Le même calcul s'applique pour l'eau interstitielle de sédiments ou de sols.** (US EPA 2003)

La part immobilisée par les matières organiques dissoutes et les matières en suspension peut réduire sensiblement la concentration libre pour l'eau interstitielle de sédiments ou de sols.

Mais il faut aussi remarquer que si le polluant disparaît de l'eau interstitielle libre, il reste fixé sur les MES, où la biodisponibilité est mesurée par un BSAF expérimental. (biota sediment accumulation factor), défini plus loin.

La mesure des fractions biodisponibles

Des méthodes de mesure utilisant les membranes semi-perméables sont proposées pour mesurer la fraction biodisponible des composés organiques hydrophobes : une membrane semi-perméable (Semi Permeable Membrane Device, SPMD) est constituée d'un tube en polyéthylène, renfermant une couche mince de lipide (trioléine). Les pores de la membrane polymérique, dont le diamètre maximal est d'environ 10 Å, ainsi que son hydrophobie permettent une solubilisation des contaminants organiques hydrophobes dans la membrane et leur migration jusqu'à la phase lipidique. La méthode a été validée par le Cemagref et le Laboratoire National de Surveillance des milieux aquatiques AQUAREF norme ME 02 /HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées. Grâce à l'accumulation, le niveau de sensibilité de la mesure peut être très grand.

DEFINITION DE LA BIOMAGNIFICATION (Bioamplification)

On appelle biomagnification ou bioamplification l'accumulation et le transfert de substances chimiques à travers la chaîne alimentaire (par exemple : algues – invertébrés – poissons – mammifères) due à l'ingestion d'une espèce par l'autre et dont le résultat est l'augmentation du niveau de concentration de la substance dans les organismes successifs dans la chaîne.

Gobas et Morrison (2000) donne une définition plus précise et normalise le phénomène en fonction de la teneur en lipides des espèces :

La biomagnification est le processus selon lequel la concentration des produits chimiques observée chez les organismes augmente avec chaque maillon de la chaîne alimentaire, ce qui résulte en des concentrations plus élevées chez les prédateurs que chez les proies. Étant donné que la concentration de nombreux produits chimiques hydrophobes augmente proportionnellement avec la masse lipidique des organismes, il est plus facile de déceler le

phénomène de biomagnification dans la chaîne alimentaire en comparant la concentration des produits chimiques dans les prédateurs et les proies en fonction de la masse lipidique. Une augmentation des concentrations parallèle à une augmentation de la masse lipidique dans les niveaux trophiques supérieurs est l'indication d'une biomagnification dans la chaîne alimentaire.

Le CSTEE donne une définition semblable mais ajoute le BFM à sa définition :

La biomagnification est l'accumulation et le transfert de substances chimiques à travers une chaîne trophique, et l'ingestion qui aboutit à une augmentation des concentrations internes des espèces avec leur niveau trophique. Le BFM décrit l'état d'équilibre de ce rapport de concentrations. (CSTEE 2000)

La relation entre les valeurs des BCF ou BAF ou les K_{OW} et ce phénomène de biomagnification a fait l'objet de beaucoup d'études. Il n'y a pas de niveau de bioaccumulation a priori dangereux. Le danger s'apprécie en fonction de la toxicité de la substance pour l'organisme qui s'exprime en « dose acceptable », elle-même déduite d'une NOEC (non observed effect concentration, voir chapitre VI)

Un certain consensus s'établit pour dire que des substances ayant un BCF supérieur à 500 pour les poissons sont considérées bioaccumulables, et très bioaccumulables lorsque la valeur dépasse 5 000 (Le BCF du DDT est de 39000). Le critère « very bioaccumulable » de l'Union Européenne est un BCF de 5000. Et le critère bioaccumulable de 2000 (voir annexe 4).

B.V.Thomann (1989) et J.de Boes (1994) indiquent que le phénomène de biomagnification est négligeable, sauf exception, pour des substances ayant un $\log K_{OW}$ inférieur à 5. La Loi Canadienne de Protection de l'Environnement (LCPE) retient ce critère alors que l'Union Européenne a choisi $\log Kow$ inférieur à 4,5. Mais les experts relèvent que l'utilisation du Kow ne fournit qu'une tendance qui doit être confirmée par d'autres moyens. **En effet, le Kow indique un caractère lipophile, mais ne peut prédire le niveau de métabolisation.** On peut donc trouver des substances ayant des Kow élevés mais qui ne sont pas bio amplifiés.

En particulier, lorsque le $\log K_{OW}$ est supérieur à 7 le phénomène de bioaccumulation est rarement observé. En effet, des poids moléculaires élevés supérieurs à 700 empêchent les substances de pénétrer dans les membranes biologiques. Les critères de non-bioaccumulation pour ces substances sont alors selon ECETOC :

- PM > 700 (500 selon UBA 1990) (1000 selon OCDE 1995)
- Longueur de la chaîne moléculaire > 3.2 nm (5,5 nm selon OCDE 1995)
- Section transversale moléculaire > 1.05 nm
- Faible solubilité dans les lipides.

On a vu que des complexes formés dans l'environnement par des métaux ou des substances hydrophobes peuvent relever de ces critères.

À noter que les critères d'étiquetage de l'Union Européenne sont beaucoup plus conservateurs (cf. Ch. VI), mais ils sont en cours de révision selon un système mondial harmonisé. On trouvera à l'annexe 4 les critères de bioaccumulation définis par le Règlement REACH, mais qui ne peuvent indiquer qu'une « présomption » de biomagnification.

Les facteurs de biomagnification

Le TGD définit des facteurs de biomagnification (BMF) par défaut, en fonction des BCF ou K_{ow} . Le facteur de biomagnification est en principe défini par le rapport entre la concentration en substance de la fraction lipidique d'une espèce d'un certain niveau trophique, et la concentration de la substance dans la fraction lipidique de ses proies, c'est-à-dire de son alimentation. Le BMF du TGD vise à tenir compte de l'apport par l'alimentation non représenté par le BCF, cet apport devenant significatif pour les substances très hydrophobes. Mais il en résulte que ce facteur ne correspond pas à la définition.

Le TGD admet que le poisson d'eau douce est à une concentration au plus égale au produit du BCF par la moyenne des concentrations locale et régionale de l'eau. (TGD part II). Pour les substances biomagnifiables, théoriquement au dessus d'un $\log K_{ow}$ de 4,5, un facteur de biomagnification BMF doit être considéré, de préférence mesuré, selon le TGD. (Le calcul vaut également pour l'évaluation du risque pour l'homme qui mange le poisson).

PEC poisson $\mu\text{g}/\text{kg}$ (poids frais) = (C locale + C régionale $\mu\text{g}/\text{l}$) x 0,5 x BCF x BMF

Pour des $\log K_{ow}$ entre 4,5 et 5, et des BCF compris entre 2000 et 5000, ce BMF par défaut est de 2. Il passe à 10 pour des $\log K_{ow}$ entre 5 et 8 ou des BCF supérieurs à 5000. Des mesures directes de BAF dans l'environnement devraient permettre de s'affranchir de ces valeurs par défaut et de l'effet de seuil. La mesure des BAF dans l'environnement inclut de fait le phénomène de bioamplification, s'il existe, jusqu'au niveau trophique de l'espèce. Ainsi d'ailleurs que l'effet de la biodisponibilité locale et de la métabolisation du contaminant par les espèces de la chaîne trophique. (Tableau 5)

L'Annexe 7 extraite de la référence US EPA (2009) indique des FCM (Food Chain Multipliers) qui dépendent du niveau trophique et du K_{ow} . Mais cette référence insiste sur le fait que ces valeurs ne sont valables que pour des substances non métabolisées par les espèces concernées. D.Muir et L.Burkhard font en effet remarquer que des substances à K_{ow} élevé peuvent avoir des BMF inférieurs à 1. Le FCM (Food Chain Multiplier) est le rapport entre le BAF de l'espèce de niveau i de la chaîne trophique et le BCF de l'espèce de niveau 1, en général le phytoplancton. Les FCM sont normalisés en concentration de lipides. Voir détails en Annexe 7.

L'analyse qui suit a été effectuée en Suède par O.Berglund et al (2000) et ses conclusions sont les suivantes :

*« Nous avons étudié la chaîne alimentaire planctonique phytoplancton - zooplancton - jeune gardon (*Rutilus rutilus*) dans 19 lacs du sud de la Suède afin d'analyser la bioaccumulation des polychlorobiphényles (PCB). Les concentrations de ΣPCB n'ont pas augmenté de façon constante avec l'augmentation du niveau trophique. Les concentrations de ΣPCB dans le zooplancton ($400 \text{ ng}\cdot\text{g lipides}^{-1}$) étaient plus faibles que dans le phytoplancton ($660 \text{ ng}\cdot\text{g lipides}^{-1}$) et chez les poissons ($890 \text{ ng}\cdot\text{g lipides}^{-1}$), concentrations qui ne différaient pas de façon significative. La teneur en lipides expliquait 40% de la variation totale des concentrations normalisées de ΣPCB en poids sec dans les échantillons. Les PCB étaient répartis de façon différentielle entre les niveaux trophiques. Le $\log\text{FBA}$ (facteurs de bioamplification, concentration chez le prédateur sur concentration chez les proies) était une fonction du $\log K_{ow}$ des congénères de PCB. Le $\log\text{FBA}_{\text{zoo/phyto}}$ était < 0 pour tous les congénères de PCB en fonction du poids en lipides, et le $\log\text{FBA}_{\text{poisson/zoo}}$ était < 0 pour les congénères de PCB dont le $\log K_{ow} > 6$. Nous concluons qu'aucun PCB n'avait une concentration normalisée dans les lipides plus élevée chez le zooplancton que chez le phytoplancton, et que les concentrations de PCB les plus lipophiles étaient modérément plus*

élevées chez le gardon que chez le zooplancton. On observait une diminution de la concentration de PCB dont le $\log K_{ow} > 6$ en passant du phytoplancton au zooplancton puis au gardon. La notion de bioamplification ne semblait donc pas s'appliquer aux organismes de la chaîne alimentaire planctonique étudiés dans ces lacs. » (ndlr : FBA= BFM)

Le Blanc (1995) avait déjà fait remarquer que ce que l'on qualifie de biomagnification résulte souvent de phénomènes différents : la différence de concentration en lipides dans les espèces peut expliquer des concentrations en polluants différentes. Le Blanc relève en particulier les % lipides suivants pour 3 niveaux trophiques :

- Phytoplancton : 0,5%
- Invertébrés : 1,8 % (plus ou moins 0,9)
- Poissons 5,4 % (plus ou moins 1,9) (sauf pour l'anguille et assimilés beaucoup plus gras) L'OCDE normalise cette valeur à 5%

A noter que les valeurs de l'annexe 7 sont un peu différentes.

Le document US EPA (2009) contient une annexe 5.D « *Lipid content of aquatic organisms.* »

D'autre part, la vitesse d'épuration, même si elle augmente dans la chaîne trophique (fig. 13) peut augmenter moins vite que la consommation de biomasse nécessaire pour satisfaire les besoins énergétiques, facteur nouvellement pris en compte.

Thomann (1989) et Belfroid (1995) ont montré que la bioaccumulation dans les poissons par la nourriture n'est une contribution significative à la bioaccumulation totale que pour les substances très lipophiles. Il en résulte que le phénomène de biomagnification est assez rare.

Enfin, du fait de différences dans la biodisponibilité, dans la concentration en lipides des espèces et dans la longueur des chaînes trophiques, la chaîne aquatique semblerait plus sensible à la biomagnification que la chaîne terrestre : il pourrait sembler donc peu probable qu'une substance reconnue non biomagnifiable dans la chaîne aquatique le soit dans la chaîne terrestre. Mais le CSTEE fait remarquer qu'une chaîne trophique devrait comporter au moins 4 espèces, dont 3 vertébrés, quel que soit le compartiment. (CSTEE 2002), alors que le TGD n'en compte que 3 pour la chaîne terrestre. Il n'est donc pas démontré que la chaîne terrestre soit moins sensible à la biomagnification que la chaîne aquatique. En outre, il existe des différences sensibles entre les espèces qui prélèvent leur oxygène dans l'eau, et celles qui le prélèvent dans l'air. Ainsi, la biomagnification chez le dauphin est 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée que celle du thon. (CSTEE 2002)

A retenir : le facteur de biomagnification doit utiliser des concentrations normalisées en fonction de la concentration en lipides de l'espèce étudiée. Et le FCM (food chain multiplier) dépend de la longueur de la chaîne trophique. Il dépend aussi de la nature des espèces de la chaîne et pour disposer d'une valeur représentative, il faut définir une chaîne générique, comme le propose l'US EPA dans l'Annexe 7.

La référence M.Gonzales-Doncel et al (2003) dans le cadre des études du CEFIC Long Range Innovation Programme, propose une représentation schématique du BMF comme une succession de BAF (food) dans la chaîne trophique reproduite en figure 9 ci-dessous.

Le BMF serait donc le produit des BAF food successifs, normalisés en teneur en lipides, mesurables par le test de mesure de la bioaccumulation par la nourriture décrit précédemment.

Cette conception rejoint la définition du Food Chain Multiplier FCM de l'US EPA (voir **Annexe 7**)

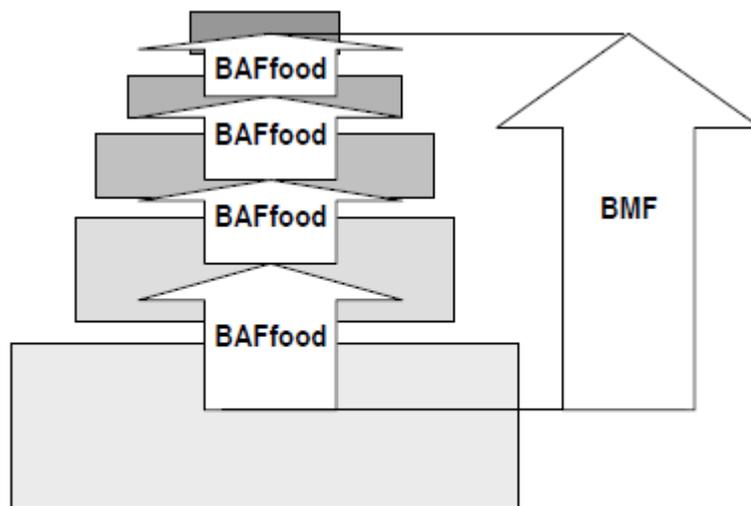


Figure 1. Representation of the prey-predator model.

Figure 9 : Représentation schématique du BMF

Source : M.Gonzales-Doncel et al 2003

Ce modèle ne tient pas compte, par définition, de l'absorption par l'eau et il n'est pas certain que cet apport soit négligeable. La détermination du BMF ainsi défini dépend donc de la connaissance du BAF food. Ce dernier est mesurable pour une espèce de niveau trophique i par un test de bioaccumulation par la nourriture. L'European Chemicals Bureau PBT Working Group, recommande ce test pour les substances peu solubles pour lesquelles le test de bioconcentration classique est difficile.

Le test réalisé avec des truites arc en ciel, permet de déterminer le rendement d'assimilation, la cinétique d'épuration, la demi-vie biologique, et le BFM de ce niveau trophique (niveau 4 poisson prédateur)

Informations fournies par le test de bioaccumulation par la nourriture.

Comme pour le BCF (fig 7) on détermine 2 courbes de charge et d'épuration. L'équation de la charge corporelle du poisson C_t est donnée par la relation suivante :

$$dC_t/dt = E \times f \times C_f - (k_e + k_c) C_t$$

C_t est la concentration dans le poisson en μg par g en moyenne

C_f est la concentration dans la nourriture en μg par g

E est l'efficacité d'assimilation

k_2 est la constante cinétique d'épuration corrigée pour tenir compte de la croissance du poisson, k_e étant la constante cinétique d'élimination et k_c celle de la croissance. $k_2 = k_e - k_c$

f le débit d'alimentation en g par g de poisson et par jour

La constante k_2 d'épuration se calcule comme dans le test BCF en mesurant la concentration dans le poisson pendant la phase d'épuration. Le test tient compte de la croissance du poisson. La constante cinétique de croissance est donnée par la relation

$$W = W_0 e^{k_c t}$$

Soit k_c cette constante exprimée en jours⁻¹ (W poids du poisson)

La constante cinétique d'épuration k_2 sera corrigée :

$$k_2 = k \text{ constatée} - k_c$$

(Ex : $k = 0,26 \text{ j}^{-1}$, $k_c = 0,05 \text{ j}^{-1}$, $k_2 = 0,26 - 0,05 = 0,21 \text{ j}^{-1}$)

d'où on peut calculer le temps de demi-vie de la substance dans le poisson : $0,693/0,21 = 3,3$ jours. Lorsque l'équilibre est atteint, on détermine la charge moyenne en substance du poisson, par exemple $28 \mu\text{g/g}$. La concentration de la substance dans la nourriture est de $1,15 \text{ mg/g}$

Le poisson a une charge en lipides de $3,7\%$. La nourriture de 17% . Le BMF à l'équilibre est donc de $28/0,037 = 756 \mu\text{g/g}$ divisé par $1150/0,17 = 6764 \mu\text{g/g}$ soit $0,111$

La substance n'est donc pas biomagnifiable à ce niveau trophique, malgré son Log Kow de $4,9$ et le BFM par défaut de 2 du TGD n'a pas lieu d'être.

L'efficacité d'assimilation est calculable par le rapport entre la charge en substance prise par le poisson au dernier jour de la phase d'alimentation en substance, et la quantité de substance fournie dans la période. Si cette charge est de $28 \mu\text{g/g}$ et que le poisson a un poids de $4,14 \text{ g}$, le numérateur est de $115,92 \mu\text{g}$. La quantité de substance fournie étant de $630 \mu\text{g}$ le coefficient E est de $0,184$.

Remarque 1 : le taux d'assimilation dépend du débit d'alimentation. Il faut donc être proche du débit naturel. On admet qu'une truite absorbe 2 à 4% de son poids par jour.

Remarque 2 : le test de bioaccumulation par la nourriture ne représente qu'un moment particulier comparé aux conditions de vie du poisson, naissance, croissance, variété de l'alimentation, dans l'environnement.

Remarque 3 ; Les BCF sont en général déterminés avec des poissons de petite taille de niveau 3 ou 4 . Ce test devrait permettre, soit de corriger le BAF poisson mesuré dans l'environnement pour un niveau trophique inférieur, soit de remplacer le BMF par défaut du TGD,

Remarque 4 : Une description précise d'un test de bioaccumulation par la nourriture peut être trouvée dans le document OECD-SIDS Dossier Neodecanoïc Acid CAS 51000-52-3 dont les exemples ci-dessus sont extraits. Une norme OCDE est en préparation.

La SETAC (Society of Environment Toxicology and Chemistry) estime que la méthode la plus fiable pour caractériser l'existence ou l'absence de biomagnification est la détermination d'un « Food Web Magnification Factors » appelé aussi « Trophic Magnification Factors » TMF (Science based Guidance and Framework for the evaluation and identification of PBTs and POPs SETAC Workshop Jan. 28- Feb.1 2008 Pensacola)

Le « Food Web Magnification Factor (TMF ou FWMF)

Le principe de calcul de ce facteur est de relier la concentration normalisée en lipides de la substance trouvée dans les différentes espèces d'une chaîne trophique à leur niveau dans la chaîne ; Celui-ci est déterminé par une analyse des isotopes stables : Les atomes constitutifs des êtres vivants proviennent des atomes de leur nourriture : il existe par conséquent une relation entre la composition isotopique de la nourriture et celle du consommateur. Les isotopes stables utilisés sont le N^{15} qui représente 0,4% de l'azote total et le C^{13} qui représente 1,1% du carbone total. La détermination du niveau de l'isotope stable dans l'espèce permet de la classer dans la chaîne trophique par un niveau chiffré. Comme le montre la figure 9 ci-dessous.

Par ailleurs on détermine la concentration en substance (normalisée en lipides), ce qui permet de tracer la figure 10. Et de calculer le FWMF. Qui est la pente de la droite qui relie les Log de la concentration en substance en fonction du niveau trophique.

Ainsi, pour le mercure, Derek Muir (Pêches et Océans Canada) a déterminé un TMF de 1,49 à 1,96 dans la baie d'Hudson . Le TMF supérieur à 1 est une indication de bioaccumulation à travers la chaîne trophique. Un TMF entre 0 et 1 signifie que la substance est présente dans la chaîne trophique mais qu'il n'y a pas de bioamplification. Un TMF négatif montre que la concentration de la substance diminue dans la chaîne trophique. A défaut de TMF, le facteur de Biomagnification BMF est utilisable, mais les conclusions qui peuvent en être tirées sont moins fiables, du fait de la spécificité des couples proie-prédateur utilisées, et à condition de normaliser les concentrations en fonction des teneurs en lipides des espèces.

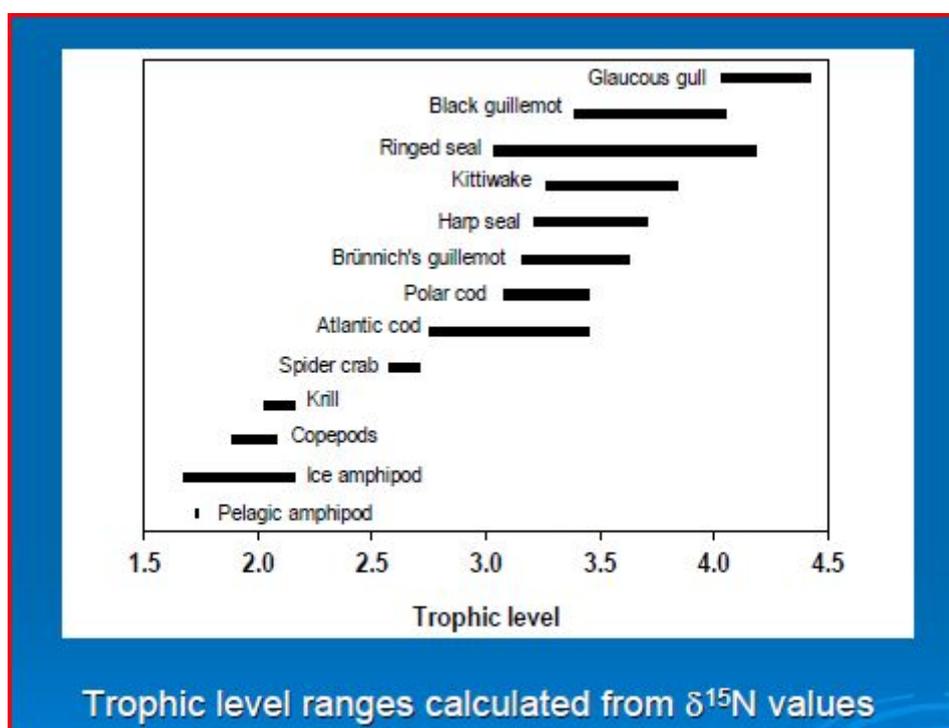
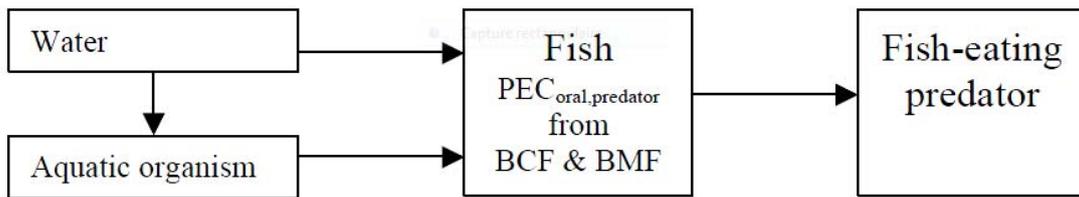


Figure 10 : Détermination d'un niveau trophique par l'isotope N^{15}
(Source Haakon Hop Norwegian Polar Institute)

Les dispositions du TGD



Assessment of secondary poisoning

Comme indiqué précédemment le TGD détermine la concentration du poisson, constituant la nourriture des prédateurs qui se nourrissent des poissons, par le produit du BCF poisson par un BMF, mesuré ou par défaut

$$\text{PEC oral prédateur} = \text{Ceau} \times \text{BCF} \times \text{BMF}$$

La concentration dans l'eau est la moyenne entre la concentration locale et la concentration régionale, laquelle est modélisée ou mesurée.

Le TGD définit le BFM comme « le rapport entre la concentration d'un animal prédateur et celle de ses proies. ». Cette définition est conforme à celle du CSTEE et de l'US EPA. Mais la formule proposée n'est pas conforme à cette définition.

« *Le BCF mesuré en divisant la concentration dans les tissus à l'équilibre par la concentration dans l'eau, par définition, n'a rien à voir avec la biomagnification, puisque la voie de pénétration par la nourriture est absente* » (P.M.Chapman et al 1996).

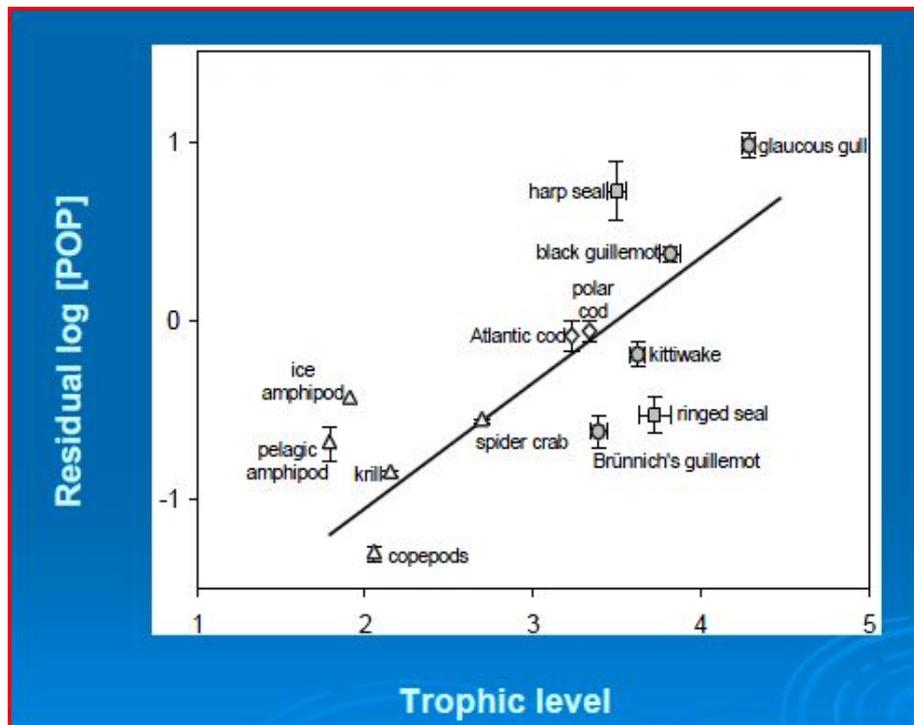


Figure 11 : Détermination du FWMF (Food web magnification factor)

Source : Haakon Hop Norwegian Polar Institute

Les auteurs du TGD n'ignorent pas le problème, et qualifient cette disposition de provisoire. « *Dans des cas spécifiques, prévoit le texte, on pourra considérer des études de bioaccumulation pour les poissons pour déterminer le coefficient d'assimilation et la demi-vie de la substance pour déterminer le BFM_1* » (TGD Part 2 p 159).

Autres citations du TGD : « *Il serait possible de raffiner l'estimation de la toxicité secondaire dans la chaîne trophique marine en utilisant des modèles plus avancés prenant en compte l'ingestion et le métabolisme pour les différents niveaux trophiques* »

« *On pourra aussi utiliser le résultat de mesures dans l'environnement pour des biota pour lesquels il est clair qu'ils appartiennent au milieu considéré dans l'évaluation du risque* » (TGD part 2 p 162)

En résumé, les méthodes évoquées précédemment semblent acceptées par le TGD et l'ECB Working Group PBT les utilise.

Rappel: les TMF des chaînes aquatiques et terrestres doivent être considérées séparément. Il existe en effet de nombreuses différences dans les mécanismes de bioaccumulation entre les espèces qui respirent par l'eau ou par l'air. Ainsi, la biomagnification chez le dauphin est 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée que celle du thon. (CSTEE 2002)

TEMPS NÉCESSAIRE POUR OBTENIR L'ÉQUILIBRE DE CONCENTRATION DE LA SUBSTANCE DANS L'ORGANISME AQUATIQUE

On appelle T95 le temps nécessaire pour atteindre 95 % de l'équilibre et CT50 le temps d'élimination de 50 % de la substance dans l'eau non polluée.

Une relation structure – activité (QSAR) (Quantitative Structure Activity Relationship) a été proposée en 1992 par l'OCDE pour déterminer ces temps CT50 à partir du $\log K_{OW}$:

Log K_{OW}	Calc T95 (days)	Calc élimination CT50 (days)
3.1	2.0	< 1
3.5	2.9	< 1
3.9	4.0	1
5.0	12	3
6.0	30	7

Mais on a vu que le K_{ow} n'est pas un critère suffisant pour déterminer ce temps puisque le métabolisme n'est pas pris en compte. Il est donc préférable d'utiliser la constante cinétique d'épuration déduite d'un test.

REMARQUES SUR LES VALEURS DE BCF ET BAF PUBLIÉES DANS LA LITTÉRATURE

□ Les tests de laboratoire pour la détermination du BCF sont réalisés en maintenant la concentration de la substance dans l'eau pendant la durée du test. Ceci n'a pas toujours été le cas dans les tests réalisés il y a quelques années. Le BCF calculé avec une concentration réduite en fin de test donne des valeurs par excès.

- Lorsque le carbone 14 a été utilisé pour doser la substance dans l'espèce, de nombreux essais ont dosé en même temps le C14 de la substance et celui des métabolites, ce qui donne une valeur très excessive du BCF, puisque les métabolites participent, sauf exception, de l'épuration.
- D'autre part, les valeurs de BCF diffèrent fortement suivant les espèces testées. En général, les organismes moins évolués que les poissons ont moins d'aptitude à métaboliser la substance et de ce fait ont des valeurs de BCF plus élevées. (voir figure 10) Et il ne faut pas oublier que les BCF sont parfois dépendants de la concentration, particulièrement pour les métaux, mais aussi parfois pour les substances organiques. De nombreux BCF publiés dans la littérature indiquent des temps de la phase d'absorption très courts. De fait on trouve dans la littérature des BCF différents pour une même substance et une même espèce du fait de temps d'exposition différents. Ainsi on peut trouver des BCF de « bluegill » *lepomis macrochirus*, pour le benzo-a-pyrène de 12 pour 4 h, contre 2657 pour 48 heures. (ATSDR) (seule différence l'absence de matières organiques dissoutes dans le 2^e test, qui ne peut cependant justifier un aussi grand écart)
- J.Arnot et F.Gobas (2006) ont étudié les BCF et BAF publiés pour leur représentativité. Voici leurs conclusions : *« Une revue de 392 sources de littérature scientifique et de bases de données comporte 5317 valeurs de facteurs de bioconcentration (BCF), et 1656 valeurs de bioaccumulation (BAF), mesurées pour 842 substances chimiques organiques, chez 219 espèces aquatiques. Une évaluation de la qualité des données montre que 45 % des valeurs BCF font l'objet d'au moins une source d'incertitude et que les erreurs de mesure conduisent généralement à une sous-estimation des valeurs BCF réelles. Une étude de cas, effectuée sur des substances organiques de la Liste canadienne des substances domestiques, indique que des données empiriques ne sont disponibles que pour 4 % des substances qui nécessitent une évaluation, et que de l'ensemble de ces substances chimiques, 76 % comportent moins de 3 valeurs BCF ou BAF de qualité acceptable. Les BAFs venant du terrain ont tendance à être supérieurs aux valeurs du laboratoire, ce qui souligne l'importance de mesures environnementales pour une évaluation fiable; pourtant, seulement 0,2 % des substances chimiques couramment utilisées ont des BAFs mesurés »*
- Il faut cependant rappeler que la biodisponibilité de la substance testée est plus grande en laboratoire que dans la nature, ce qui augmente les BCF déduits des tests. Les différences constatées par J.Arnot peuvent s'expliquer par des différences de biodisponibilité entre le laboratoire et le milieu naturel, et par l'ingestion non prise en compte par le BCF (Tableau 5)

GENERALISATION DU CONCEPT DE BCF et de BAF

Les BCF et BAF sont en principe des concepts applicables aux espèces aquatiques. Mais le milieu aquatique présente d'autres milieux que l'eau libre : en particulier les **sédiments de fond de rivière ou côtiers**, qui sont souvent les zones les plus chargées en polluants hydrophobes. Ces zones contiennent également une faune importante (larves, oligochètes...) qui nourrit les poissons. Le transfert du polluant du sédiment à ces espèces benthiques est complexe : d'une part, ces polluants sont souvent hydrophobes et donc solidement fixés sur le carbone organique, et peu biodisponibles. D'autre part, l'hypothèse d'équilibre entre sédiment et biota n'est pas toujours observée. « Il y a de bonnes raisons pour que le poisson ne soit pas en équilibre avec le sédiment » écrit R.V. Thomann (1992). Pour évaluer ces transferts, on a défini la notion de BSAF ou biota- sediment accumulation factor. Selon A.C. Belfroid et al.

(1996) l'accumulation des substances hydrophobes par les espèces invertébrées benthiques et terrestres dans l'eau, les sédiments et les sols, dépend du degré d'hydrophobicité (Log Kow), et de la concentration en lipides de l'espèce. Le transfert du polluant se fait principalement par l'eau interstitielle (l'eau des pores) mais au-delà d'un Log Kow de 5, le transfert par les particules devient important. Comme les substances hydrophobes s'adsorbent sur ces particules, l'accumulation dépend donc aussi des phénomènes d'adsorption. La teneur en matières organiques du sédiment est le paramètre prépondérant, mais la teneur en argile et en métaux de même que le temps de contact entre sédiment et espèce sont des facteurs non négligeables.

Définition des BSAF (biota sediment accumulation factor)

Le BSAF est mesurable par les concentrations C_1 de la substance dans l'espèce et C_s dans le sédiment. Pour tenir compte du rôle important de la teneur en carbone organique du sédiment et de la teneur en lipides de l'espèce, dans laquelle se fixe la substance, on normalise les concentrations C_1 et C_s de la façon suivante :

$$BSAF = \frac{\frac{C_1}{f_l}}{\frac{C_s}{f_{oc}}}$$

- C_1 est la teneur en substance de l'espèce en $\mu\text{g}/\text{kg ww}$
- C_s est la teneur en substance du sédiment en $\mu\text{g}/\text{kg dw}$
- f_l est la teneur en lipides de l'espèce g de lipides par g de poids
- f_{oc} est la teneur en carbone organique du sédiment

Le BSAF incorpore toutes les conditions et paramètres qui régissent le transfert dans le milieu étudié. La détermination du BSAF pour différents sédiments mais la même espèce s'obtient par la pente de la droite qui relie les valeurs de C_1/f_l et C_s/f_{oc} mesurées.

La connaissance d'un BSAF permet de prévoir la concentration en substance de l'espèce dans un lieu quelconque à partir de l'équation ci-dessus. (Wong et al. 2001) Voir la **Figure 12**.

Exemple d'application : concentration critique du sédiment à partir de la concentration critique dans les tissus des espèces.

On a déterminé une NOEC pour des oligochètes de $3\mu\text{g}/\text{g}$ de substance dans les tissus. Le BSAF est de 10. L'espèce a un taux de lipides de 5%. Le BAF est donc de 0,5 normalisé en carbone organique. Le BAF est égal au rapport de la concentration en substance dans les tissus et dans les sédiments. Pour déterminer la concentration du sédiment qui correspond à la charge de $3\mu\text{g}/\text{g}$ dans l'espèce, on doit donc diviser $3\mu\text{g}/\text{g}$ par 0,5 soit $6\mu\text{g}/\text{g}$ de carbone organique du sédiment. En supposant que le sédiment contienne 2% de carbone organique, la concentration réelle sera donc de $6 \times 2/100 = 0,12 \mu\text{g}/\text{g}$ ou 0,12 mg par kilo

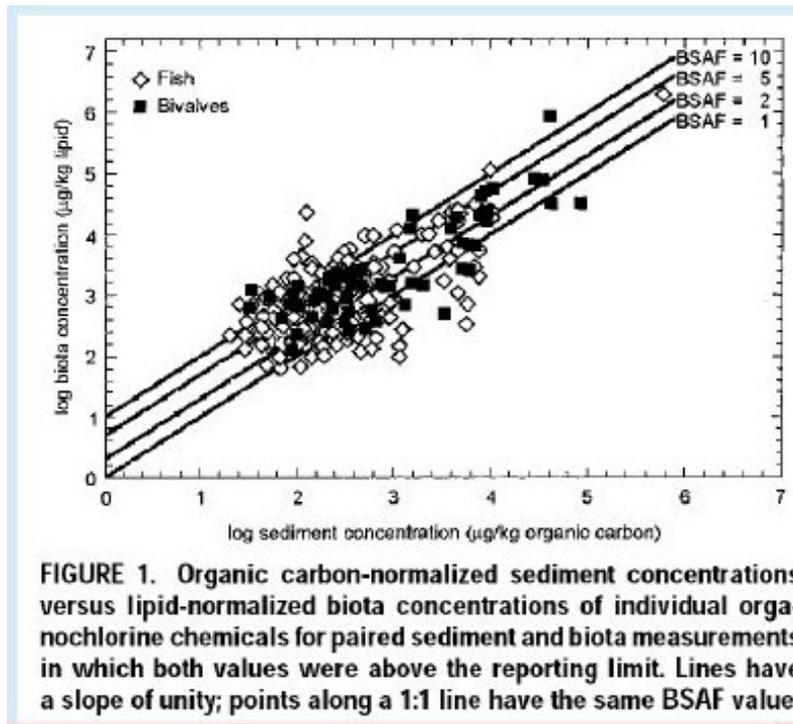


Figure 12 : Log BSAF/ f_{lip} fonction de Log Cs/ f_{oc}
Source : Wong et al. 1991

Prévision des BSAF

La prévision des BSAF ne peut se faire que si l'on suppose l'équilibre entre le sédiment, l'eau des pores, et l'espèce, équilibre qui n'est pas nécessairement réalisé, particulièrement pour les poissons. La méthode dite du « partage équilibré » a été définie par Di Toro et al. (1991) pour la prévision de la bioaccumulation des substances non ioniques à partir des sédiments. La méthode suppose que l'eau des pores et le carbone organique du sédiment sont en équilibre et donc que la distribution de la substance entre le carbone organique et l'eau peut être calculée par le coefficient Koc

$$Koc \text{ (l/kg de carbone organique)} = \frac{Cs \text{ (}\mu\text{g de substance par kg de carbone)}}{Cw \text{ (concentration de l'eau des pores en } \mu\text{g/l)}}$$

Si on remarque que le BCF est le rapport entre la concentration de la substance dans l'espèce et la concentration dans l'eau des pores, on en déduit que :

$$BSAF = BCF / Koc$$

Mais les hypothèses du partage équilibré ne sont que rarement satisfaites, et le BSAF obtenu par cette méthode est majoré pour différentes raisons dont en particulier :

- le transfert du polluant est plus faible dans l'environnement qu'au laboratoire
- le temps de contact influence le transfert qui se réduit avec le temps pour les substances les plus hydrophobes. Voir la comparaison faite par Brunson pour les HAP et les oligochètes plus loin dans ce chapitre. L'utilisation d'un BSAF déduit du BCF est particulièrement inappropriée pour les substances hydrophobes.

Influence de la solubilité de la substance

La solubilité des substances hydrophobes est en général faible et la concentration de l'eau des pores est donc limitée par la solubilité. On a vu au chapitre II.2 que la concentration de l'eau des pores dépend de K_d

$$C_{eau} = C_{sed}/K_d \text{ et } K_d = f_{oc} \times K_{oc}$$

Di Toro n'a trouvé aucune corrélation entre la concentration en substance du sédiment et les effets biologiques, alors que la corrélation avec la concentration de l'eau des pores est acceptable avec un facteur de correction de 1 à 2. (Hamelink : Bioavailability Edition. SETAC)

On peut donc calculer la concentration critique en polluant du sédiment qui correspond à la solubilité de la substance : $C_{eau} = S$ fournit le critère : $K_{oc} f_{oc} S$

Exemple : X.Lu (2003) rapporte des BSAF inférieurs aux prévisions pour le pyrène dont la concentration critique dans les sédiments peut se calculer par la solubilité $135 \mu\text{g/l}$, la valeur du K_{oc} 62700 et celle de f_{oc} de 1,2%. La concentration critique est donc de

$$135 \times 0,012 \times 62700 = 102 \text{ mg/kg.}$$

Cependant, l'hypothèse de transfert uniquement par la mise en solution dans l'eau des pores suppose qu'aucun transfert ne se fasse par la nourriture de l'espèce. La limitation par la solubilité est donc plus effective pour les sols que pour les sédiments de rivière ou côtiers, et pour les poissons d'eau libre, plutôt que pour les espèces benthiques..

Détermination expérimentale des BSAF.

Plusieurs guides pour la détermination expérimentale des BSAF existent. (EPA 2000 ASTM 2000) L'OCDE a publié en 2008 une « ligne directrice : Bioaccumulation chez les oligochètes benthiques fouisseurs. ». (Essai OCDE 315). Les essais utilisent des sédiments reconstitués recouverts d'eau convenablement équilibrée, et des oligochètes tels que *tubifex tubifex*, ou *lumbriculus variegatus*. L'essai consiste en deux phases, la phase d'absorption (exposition) et la phase d'élimination (post-exposition). Durant la phase d'absorption, des vers sont exposés au sédiment enrichi avec la substance d'essai, recouverts d'eau reconstituée et convenablement équilibrée. Des groupes de vers témoins sont conservés dans des conditions identiques, sans la substance d'essai.

Pour la phase d'élimination, les vers sont transférés dans un système sédiment-eau ne contenant pas la substance d'essai. Une phase d'élimination est nécessaire afin de recueillir des informations sur la vitesse à laquelle la substance d'essai est excrétée par l'organisme d'essai. Le test se propose de mesurer la cinétique de charge et d'épuration comme pour les BCF. Les tests peuvent durer 28 jours, mais en général, on atteint l'équilibre en 12 à 14 jours. Le BAF est le rapport entre les 2 constantes cinétiques. Le BSAF est déduit du BAF en tenant compte des teneurs en lipides des espèces et en carbone organique du sédiment :

$$BSAF = BAF \times (f_{oc} / fl)$$

Comparaison entre BSAF mesurés au laboratoire et dans l'environnement

Le tableau 6 ci-dessous qui compare les valeurs pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les oligochètes montre que les BSAF mesurés dans l'environnement sont plus faibles que les BSAF du laboratoire lorsque la substance est très hydrophobe, cas du benzo-a-pyrène, alors que c'est l'inverse pour les moins hydrophobes, tels que le naphthalène. Un constat identique peut être fait pour les vers de terre.

Table 2. Mean biota-sediment accumulation factors (range in parentheses) reported by Lee (1992) and by Brunson et al. (1998). NR is not reported.

Compound	Lee (1992)	Brunson et al. (1998)	
		Lab-exposed oligochaetes	Field-collected oligochaetes
Naphthalene	NR	5.3 (1.6-10.1)	8.8 (2.5-26.6)
2-methyl naphthalene	NR	2.6 (0.9-5.1)	6.7 (2.2-12.2)
Pyrene	0.4 (0.18-0.5)	2.3 (0.8-3.9)	2.2 (0.7-5.6)
Fluoranthene	NR	1.8 (0.9-3.9)	1.6 (0.6-4.9)
Chrysene	NR	1.5 (0.7-2.4)	1.1 (0.3-2.0)
Benz(a)anthracene	0.4 (0.2-0.6)	1.1 (0.4-2.5)	0.5 (0.4-0.7)
Benzo(b,k)fluoranthene	0.4 (0.2-1.0)	NR	NR
Perylene	NR	2.24 (0.5-4.7)	1.02 (0.3-1.9)

Tableau 6 : comparaison entre BSAF mesurés au laboratoire et dans l'environnement

Bases de données de BSAF :

L'US EPA a compilé les études de BSAF réalisées pour le programme "superfund" d'évaluation des sites pollués (US EPA Superfund BSAF data) (EPA 530-D-99-001A) Appendix C Table C6

<http://www.epa.gov/landscience/pdfs/bsaf-quick-user-guide.pdf>

L'Armée américaine (US Army Corps of engineers 2008) a aussi une BSAF database, consultable en ligne sur le site

<http://el.ercd.usace.army.mil/bsafnew/>

ou <http://www.wes.army.mil/el/bsaf/bsaf.htm>

Autre site de l'US EPA: Biota to sediment accumulation factor data set:

http://www.epa.gov/med/Prods_Pubs/bsaf.htm

LA NOTION DE BCF A ETE PROGRESSIVEMENT ETENDUE à d'autres domaines du transfert biologique.

On considère le BCF du ver de terre dans un sol pollué, le BCF d'une plante vis-à-vis des polluants d'un sol, le BCF des prédateurs qui se nourrissent de poissons ou de vers de terre. Ces extensions ne sont pas illogiques mais les mécanismes de transfert plus complexes et l'hétérogénéité du milieu sol, le plus grand nombre de paramètres en jeu, en particulier pour la biodisponibilité, rendent ces extensions hasardeuses bien que réglementaires. L'Environmental Agency de Grande Bretagne fait remarquer que le TGD détermine une PNECsol (concentration sans effet néfaste) de 1 mg de nickel par kilo de terre mais que la concentration moyenne en nickel des sols en Grande Bretagne est de 20 mg/kg ! Et d'ajouter

avec un humour bien britannique que depuis des millénaires, les espèces ont eu le temps de s'adapter ! Certains auteurs différencient les métaux géologiques et ceux d'apports anthropiques. Le TGD semble accepter ce concept de « risque ajouté » pour les éléments traces, lorsque le bruit de fond est important devant la concentration ajoutée, ce qui revient à considérer la PNEC sol comme une concentration maximum ajoutée. Mais le concept de risque ajouté n'est pas accepté par des organismes comme le CSTEE qui le limite aux éléments essentiels pour les êtres vivants. Voir à ce sujet la publication CNEEIC : Les propriétés environnementales des éléments traces. (2009). Ces extensions de la notion de BCF, calculés en général par le coefficient Kow, sont très utilisées par les modèles multimédias, destinés à calculer le risque d'un sol contaminé. Il en résulte que ces modèles, appliqués à des sols réputés non pollués, indiquent néanmoins des risques élevés (INERIS Rapport DRC 06 75999 DESP/R 10 B.Hazebrouck 2006)), ce qui signifie que seules des concentrations mesurées sont pertinentes.

La vitesse d'épuration augmente en général avec le niveau trophique comme le montre le cas du cadmium illustré par la figure 13. La vitesse d'élimination en ordonnée est exprimée en $\text{Log } k (j)^{-1}$ (du phytoplancton à l'homme). Mais cette augmentation peut être plus faible que celle des besoins caloriques, ce qui se traduit par une bioamplification.

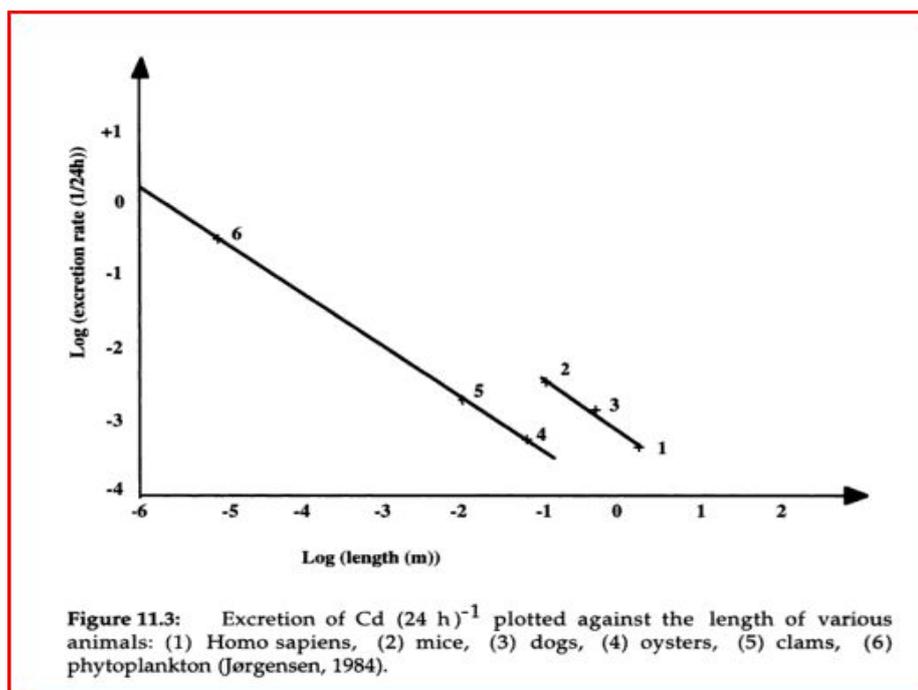


Figure 13 : vitesse d'excretion du Cd par diverses espèces

Source : S.E. Jørgensen et al., 1998

oooooooooooooooooooooooooooo

IV/ HYDROLYSE DES SUBSTANCES

La réaction d'hydrolyse peut globalement s'écrire :



Si X est un atome de chlore, la réaction donnera naissance à de l'acide chlorhydrique.

Cette réaction est importante dans le milieu naturel. Cependant, les substances ont plus ou moins d'aptitude à l'hydrolyse. Les tableaux 7 et 8 donnent quelques indications sur les groupes fonctionnels susceptibles de subir une réaction d'hydrolyse ou résistants à l'hydrolyse .

La vitesse de réaction est théoriquement exprimée par la relation

$$K = k (H_2O) (R-X)$$

Mais parce que l'eau est en grande quantité comparée à celle de R-X on admet que la réaction est de 1^{er} ordre, c'est-à-dire que la vitesse de disparition de la substance est uniquement proportionnelle à la concentration de la substance R-X :

$$-d(RX)/dt = k (RX)$$

- k : constante de vitesse de la réaction.

Au temps t la concentration en RX (C_t) peut donc être calculée par la relation

$$C_t = C_0 e^{-kt} \text{ d'où } -kt = \text{Ln } C_t/C_0 \text{ et } \text{Ln } C_0/C_t = kt$$

Pour une température et un ph donnés on peut donc exprimer la constante cinétique à partir de concentrations constatées au temps t=0 et t

$$K_{obs} = 2,303/t \times \text{Log } C_0/C_t$$

- K_{obs} est la constante cinétique observée en jours⁻¹
- t le temps en jours pour constater la concentration C_t
- 2,303 : pour passer des logs népériens aux logs décimaux.

Les concentrations peuvent être exprimées en g/l ou en mole/l

Temps de demi-vie

La cinétique de décomposition étant supposée de 1^{er} ordre

$$\frac{-d(RX)}{dt} = K \cdot (RX)$$

la constante K étant connue, le temps de demi-vie peut se déduire, pour C₀/C_t = 2 , de la relation

$$Kt = \text{Ln}2$$

d'où t = 0,693/K

Les conditions de réaction, pH, température, concentration, ne doivent pas varier trop entre les conditions expérimentales et environnementales. Les conditions de pH sont particulièrement sensibles pour les hydrolyses catalysées par les acides et les bases.

Les types d'hydrolyse sont notés :

K_{OH}	basique
K_H	acide
K_O	neutre

Des corrections de température sont nécessaires compte tenu des températures choisies souvent élevées :

Cette correction résulte de la loi d'Arrhénius

- $\ln k = \ln A - (E_a / RT)$
- Ou $k = A e^{(-E_a/RT)}$

E_A : Énergie d'activation

R : Constante des gaz parfaits $8,3145 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$

T : Température $^\circ\text{K}$

A : Constante spécifique de la réaction.

L'énergie d'activation est en Joules par mole

Une élévation de température de 1°C peut augmenter la vitesse d'hydrolyse de 10%. Pour 10°C d'un facteur de 2 à 2,5.

Lorsque la température passe de T_1 à T_2 la loi d'Arrhénius permet d'écrire

$$\ln k_1/k_2 = - E_a/R \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

Il existe des tests de décomposition par hydrolyse en fonction du pH, en particulier le test OCDE 111.

Des logiciels de calcul existent également, par exemple le modèle HYDROWIN, qui fournit les demi-vies de substances susceptibles d'être hydrolysées avec catalyse acide ou basique. HYDROWIN fait partie de la suite de programmes EPI (Estimation Programm Interface) développée par l'US EPA et la Syracuse Research Corporation (voir annexe 2).

Mabey W. et T. Mill du Stanford Research Institute, ont publié en 1978 une compilation des cinétiques d'hydrolyse de 12 familles de substances chimiques, dans le « Journal of physic and chemical reference data, Vol 7 issue 2, 383-415 sous le titre :

« Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions »

Cette publication est accessible en ligne sur <http://www.nist.gov/srd:PDFfiles/jpcrd114.pdf>

Groupes de substances potentiellement susceptibles d'hydrolyse

Amides
 Amines
 Bromures d'alkyle
 Carbamates
 Chlorures d'alkyle
 Epoxydes
 Esters de l'acide carboxylique
 Esters de l'acide phosphoreux
 Esters de l'acide phosphorique
 Esters de l'acide sulfonique
 Esters de l'acide sulfurique
 Nitriles

Tableau 7 : substances potentiellement hydrolysables

Groupes de substances généralement résistants à l'hydrolyse

Acides carboxyliques
 Acides sulfoniques
 Alcanes
 Alcènes
 Alcools
 Aldéhydes
 Aldrine, dieldrine, et autres pesticides halogénés
 Amines aromatiques
 Cétones
 Composés aromatiques nitrés
 Ethers
 Glycols
 Hydrocarbures halogénés PCB
 Hydrocarbures polycycliques aromatiques
 Phénols

Tableau 8 : substances résistant à l'hydrolyse

V. LA BIODÉGRADATION

La biodégradation est un des acteurs principaux de la disparition des substances dans l'environnement.

La biodégradabilité est une propriété intrinsèque d'une substance mais elle dépend aussi de la présence de microflore de biodégradation compétentes dans le milieu considéré. La biodégradation est une suite de réactions enzymatiques qui simplifie progressivement la structure de la molécule. La biodégradation peut être aérobie, c'est-à-dire en présence d'oxygène. Elle équivaut à une oxydation, puisque le carbone organique est transformé en CO₂ en phase ultime. La biodégradation peut être anaérobie, c'est-à-dire s'effectuer en l'absence d'oxygène. La substance se transforme en méthane, CO₂, H₂O. Il s'agit d'une réduction, souvent réalisée en plusieurs étapes, dont chacune a une cinétique propre.

Différents types de biodégradation peuvent être observés dans la nature :

- **On dit que la biodégradation est primaire ou inhérente**, lorsque la molécule est dissociée par mécanisme biologique. Cette biodégradation donne naissance à des métabolites ayant leurs propres caractéristiques de biodégradation. Le critère est la disparition de la substance initiale. Ainsi, le naphthalène est dégradé par *pseudomonas* en acide salicylique et catéchol.
- **La biodégradation totale ou ultime, ou minéralisation** est décrite comme la biodégradation complète de la structure moléculaire de la substance, qui conduit à la formation de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de dérivés minéraux ou de constituants de micro-organismes.
- **La biodégradation est dite facile (readily)** si la substance se dégrade rapidement dans les conditions environnementales. Les lignes directrices de l'OCDE 301 de A à F (disponibles sur le site de l'OCDE) décrivent les différents tests standardisés utilisés pour déterminer si la substance est facilement biodégradable. Par opposition, la biodégradabilité est dite intrinsèque si la substance est dégradée dans des conditions optimales (forte quantité de microorganismes).
- **La biodégradation** est dite **acceptable**, lorsqu'elle a lieu après élimination de la toxicité ou autre facteur inhibant.

LES MICRO-ORGANISMES

Les micro-organismes (bactéries) sont les principaux acteurs de la biodégradation. Mais d'autres substances peuvent également initier ce processus, par exemple les enzymes, les champignons, certains protozoaires.

Certaines substances, peu biodégradables par les micro-organismes courants, peuvent être dégradées par des souches adaptées ou des enzymes. La nature de la microflore est donc un paramètre important, mais aussi sa diversité, son abondance et son activité.

Le plus souvent, une seule espèce de microorganisme ne possède pas tout le système enzymatique capable de dégrader une substance jusqu'à la minéralisation. Celle-ci nécessite un ensemble de populations microbiennes spécialisées dans chaque étape de la métabolisation. Par exemple, les mono-oxygénases sont des enzymes susceptibles d'introduire un atome d'oxygène dans une molécule. Les estérases, les déshydrogénases ont un rôle bien particulier. Les conditions de l'environnement doivent aussi permettre l'activité microbienne : une humidité dans les sols et sédiments supérieure à 20%, un pH pas trop

différent de la neutralité, sauf exceptions, un taux d'oxygène permettant l'aérobiose, une température comprise entre 10 et 40°C.

La dégradation peut être **aérobie** (avec oxygène, c'est une oxydation) ou **anaérobie**, analogue à une réduction. Dans l'environnement, les réactions aérobies se situent dans l'eau avec oxygène dissous (principe du traitement biologique aérobie) et les réactions anaérobies se placent dans les sédiments en fond de rivière, de lac ou de mer, dans la zone dite « benthique » ou dans les sols en l'absence d'oxygène. Une biodégradation aérobie peut cependant avoir lieu dans les sols dans la partie aérée. (le TGD admet la présence de 200 litres d'air dans 1 mètre cube de sol, valeur par défaut).

Le Tableau 10 (page 67) donne quelques types de micro-organismes courants en fonction du milieu.

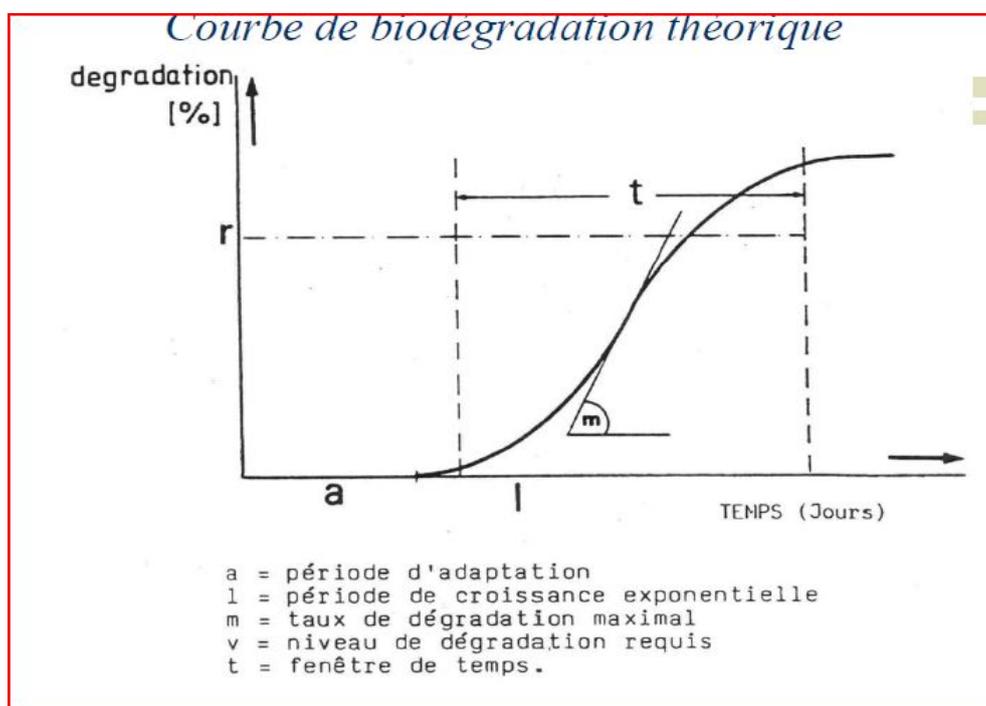


Figure 14 : Courbe de biodégradation théorique

Source : BfB Oil Research

La figure 14 montre une courbe de biodégradation théorique : avec une période d'adaptation des microorganismes, plus ou moins longue, voire même absente, puis la période de dégradation. La figure 18 montre une courbe expérimentale obtenue pour le Di Ethyl Hexyl Phtalate. (N.Scholtz 1997). Les résultats expérimentaux ne se présentent pas toujours sous cette forme idéale, comme le montre la figure 15 et les courbes obtenues par des tests Zahn Wellens de 28 jours pour 7 substances.

la figure 15 figure montre en effet que le dichlorobenzène et le dichlorométhane sont peu dégradables par voie aérobie dans ce test. (Ces substances se retrouvent à plus de 97% dans l'atmosphère où ils sont détruits par photo-oxydation avec des demi-vies respectives de 18 et 53 jours.) Les hydrocarbures chlorés sont souvent dégradés par voie anaérobie : ainsi le perchloréthylène et le trichloréthylène se décomposent en formant des dichloréthylènes cis et trans puis du chlorure de vinyle et de l'éthylène.

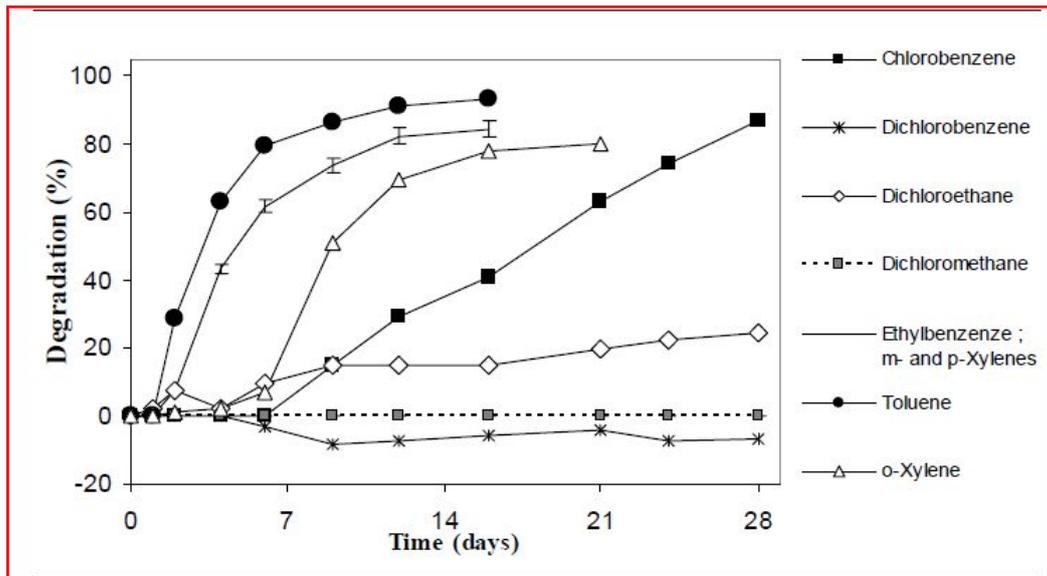


Figure 15 : Résultats de tests de biodégradation Zahn Wellens

Source : M.Lapertot 2006

FACTEURS AFFECTANT LA BIODEGRADABILITE

D'après Alexander

- L'absence de biodégradation ou une biodégradation faible peut s'expliquer par différentes raisons, en particulier dépendantes de l'environnement local.
- Le produit est toxique ou inhibiteur pour les microorganismes
Solution : diluer (exemple du phénol)
 utiliser des souches « acclimatées ».
- La substance est inaccessible ;
 - ✓ Parce qu'elle est peu soluble, visqueuse
 - ✓ L'état solide est peu poreux

Le défaut de solubilité indique un K_{OC} élevé donc une grande affinité pour le carbone organique permettant d'autres moyens de dépollution.

- Les microorganismes manquent de nutriments pour se développer, la substance elle-même n'en fournissant pas suffisamment.
Solution : ajouter des nutriments (azote, phosphore, source de carbone).
- Les enzymes spécifiques sont inactifs ;
- Le milieu manque d'oxygène (air) .
- Une biodégradation lente aérobie peut être plus rapide en anaérobie et réciproquement. Malheureusement, les tests anaérobie sont peu développés et n'interviennent pas dans le classement de l'UE des substances chimiques.

Tableau 9 : facteurs affectant la biodégradabilité

Le co-métabolisme

Dans ce processus les micro-organismes ont besoin d'une source primaire de substrat, et le polluant est considéré comme un **substrat secondaire**. Il s'agit alors d'une biodégradation par cométabolisme, dans laquelle un substrat secondaire est biodégradé en même temps qu'un substrat primaire. Ce mode de dégradation est important pour la plupart des polluants organochlorés (Baker et Herson, 1994). Un exemple d'alcane cométabolisé est le cyclohexane dégradé par *Mycobacterium austroafricanum* en présence d'isooctane (Marchal et al. 2003). Les hydrocarbures polycycliques aromatiques à plus de trois cycles benzéniques peuvent aussi être dégradés par cométabolisme avec les plus légers (M.J.Jourdain 2007)

Influence de la température

La température a un effet favorable sur la croissance bactérienne. Il faut donc s'attendre à de meilleurs résultats en été qu'en hiver. On admet généralement une forme d'équation d'Arrhénius :

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

- E_A : Énergie d'activation en kcal/mole.
- R : Constante des gaz parfaits $8,3145 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$
- T : Température $^\circ\text{K}$
- A : Constante spécifique de la réaction.

L'énergie d'activation, énergie minimale pour que la réaction ait lieu, est en Joules par mole

Cette loi est aussi valable pour les traitements biologiques. On aura donc intérêt à maintenir une température acceptable en hiver dans les stations en y récupérant des eaux chaudes. Ainsi à 5°C la dénitrification a toujours lieu, mais est 5 fois moins efficace qu'à 20°C . A 4°C , on n'observe par contre plus de nitrification (Birgand, 2007).

La figure 16 donne une courbe type d'efficacité en fonction de la température, pour un traitement de boues activées. D'une manière générale la température optimale se situe entre 20 et 30°C pour les biodégradations aérobies.

La valeur de E_a , l'énergie d'activation est en général comprise entre 40000 et 50000 Joules/mole, pour les traitements biologiques d'eaux usées.

Le TGD donne la formule de correction suivante pour la température :

$$DT50(X^\circ\text{C}) = DT50(T) \cdot e^{(0.08 \cdot (T-X))}$$

$DT 50$ est la demi-vie de la substance. T la température pour laquelle on a déterminé la demi-vie, X la température pour laquelle on cherche la correction de cette demi-vie.

L'application de la loi d'Arrhénius est possible avec la connaissance de 2 constantes cinétiques pour 2 températures T_1 et T_2

En effet, la relation d'Arrhénius permet d'écrire :

$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$ et $\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$ en soustrayant les deux membres des équations :

$\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) (1/T_1 - 1/T_2)$ et

$\ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = E_a/R$ ce qui permet de calculer E_a

Supposons que nous ayons trouvé $E_a = 44000$ J/mole, la correction de température devient possible pour toutes les températures par la relation

$$\ln(k_2/k_1) = (44000/8.314) (1/T_1 - 1/T_2)$$

avec $DT50 = \ln 2/k$ ou $0,693/k$ d'où $DT50 (X^\circ K) = DT50 (T^\circ K) \times e^{5292(1/T-1/X)}$

Exemple : quel est le facteur de correction de DT50 en passant la température de $293^\circ K$ à $303^\circ K$?

La formule du TGD donne un rapport de $e^{0,8}$ soit 2,22

Le calcul avec une valeur spécifique de E_a (44000 J/mole) et des températures de 293 et $303^\circ K$ donne le résultat suivant

$$e^{(8292 \times 0,00011)} \text{ soit } 1,789$$

Il est clair que la correction suivant le TGD utilise une énergie d'activation constante

$0,08 = (E_a/8,314) \times 0,00011$ fournit $E_a = 60465$ J/mole (mais des températures différentes donneraient un résultat différent)

Toutefois, la relation d'Arrhénius doit être utilisée avec prudence, car les réactions de biodégradation sont catalysées par des enzymes. Et au-delà de $30^\circ C$ la loi de mortalité de la biomasse est possible et la constante de vitesse diminue fortement. Les corrections calculées de la constante de vitesse doivent donc se faire dans une marge limitée de température.

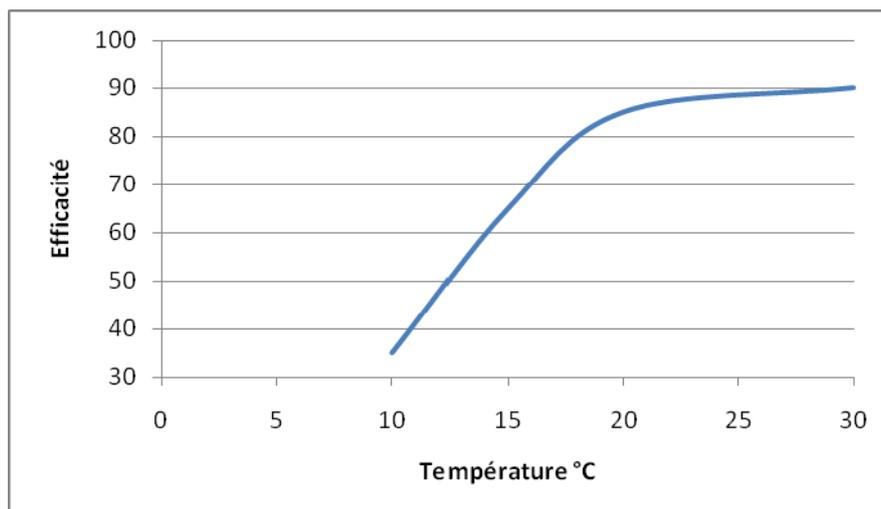


Figure 16 : Courbe de l'efficacité d'un traitement biologique d'eaux usées en fonction de la température, mesurée par le taux de carbone disparu

Source : d'après Lyman, 1990.

Pour la biodégradabilité dans les eaux de nappe, Metcalf et Eddy (1991) ont proposé entre 5 et 30°C la formule de correction suivante pour les constantes cinétiques :

$K_{T1} = K_{T2} \times F^{(T1-T2)}$ où F est un facteur de correction de température spécifique des micro-organismes présents. D'après les auteurs, F varie entre 1,03 et 1,135 pour les eaux de nappe. K est la constante de vitesse de la réaction de biodégradation et T les températures.

Facteurs affectant la biodégradabilité

Alexander⁽¹⁷⁾ (1965) énumère les facteurs pouvant expliquer l'absence ou la faible biodégradabilité d'une substance organique : (tableau 9)

- Le milieu manque d'oxygène
 - la substance est inaccessible
 - un des facteurs de croissance des micro organismes est absent. La règle de Liebig indique que la croissance bactérienne est limitée par l'élément le plus rare.
 - l'environnement est toxique ou la concentration de la substance est trop élevée.
 - les enzymes spécifiques sont inactifs ou absents.
 - Les microorganismes manquent de nutriments pour se développer, la substance à dégrader n'en fournissant pas suffisamment.
- L'accessibilité est liée à la solubilité et/ou à la forme physique de la matière (solide, non poreux, etc...)
 - La toxicité dépend souvent de la concentration de la substance dans le milieu. Une dilution est souvent favorable. Ainsi le phénol, substance biocide, peut être dégradé biologiquement à faible concentration. Mais des métabolites peuvent aussi être toxiques ;
 - Des nutriments peuvent être ajoutés au milieu naturel pour accélérer la croissance microbienne, en particulier lors des biodégradations in situ des sols pollués. (Azote, phosphore...) ces ajouts accélèrent fortement la biodégradation. La nature de la microflore est importante : des microorganismes adaptés à la substance sont plus actifs.
 - Selon Conrad Voltz, de l'Université de Pittsburgh (USA), la biodégradabilité aérobie d'une substance organique décroît lorsque la masse molaire augmente, que la solubilité diminue, que le nombre de noyaux aromatiques augmente, que la molécule est plus ramifiée.. La présence d'atomes d'halogènes dans la molécule rend celle-ci plus résistante aux micro-organismes aérobies. Ce dernier point suppose cependant une concentration élevée en halogènes.

Demi-vie dans les sols.

D'une manière générale, la dégradation des polluants dans les sols est plus lente que dans l'eau. La vitesse de dégradation dépend de la teneur en oxygène des sols, de la température, du pH, du taux d'humidité, de la teneur en nutriments et de la relative abondance des microorganismes. Un pH de 7 à 7,8 est considéré comme optimal. La température est optimale entre 20 et 30°C. L'humidité doit être dans une fourchette de 25 à 90%. La proportion idéale des nutriments est de 120/10/1 pour C/N/P. La vitesse de dégradation est maximale dans les premiers centimètres de sol et minimale à une profondeur de 1 mètre, pour les pesticides, du fait de la répartition des microorganismes. Mais évidemment les propriétés de la substance sont primordiales. La biodégradation anaérobie peut être notable surtout en présence d'un milieu réducteur, par exemple avec présence de sulfates. Pour les sols, le grand nombre de facteurs qui interviennent dans la biodégradation entraîne des valeurs très dispersées dans la

littérature. La demi-vie de la substance n'est pas une propriété intrinsèque de la substance, mais dépend aussi du milieu.

Microorganismes présents dans différents milieux

(d'après Lyman 1990)

Dans l'eau douce et les sols :

Arthrobacter, aspergillus bacillus, corynebacterium, flavobacterium, fusarium, nocardia, Penicillium, pseudomonas, thiobacillus, torulopsis, trichoderma, Streptomyces

Dans le milieu aquatique marin :

Achromobacter, flavobacterium, pseudomonas, vibrio

Dans les sédiments et systèmes anaérobies

Générateurs de méthane :

Methanobacterium, methanobacillus, methanococcus, methanosarcina

Générateurs d'acides :

Pseudomonas, flavobacterium, alcaligenes, escherichia, aerobacter, Aeromonas, clostridium, liptosira, micrococcus, sarcina

Dans les boues activées :

Achromobacter, alcaligenes, arthrobacter, bacillus, bacterium, comomonas, Flavobacterium, mocrobacterium, nitromonas, pseudomonas, sphaerotilus

Tableau 10 : microorganismes présents dans différents milieux

LES TESTS DE BIODÉGRADABILITÉ

Les méthodes de tests ont été largement normalisées par l'OCDE, l'ISO et l'Union Européenne.

La biodégradabilité est définie par le degré de dégradation de la substance après une certaine période.

1. Le terme « **ready biodegradable** », « **readily biodegradability** » ou **biodégradabilité facile**, est appliqué aux substances qui se dégradent de façon « significative » pendant le test. Significatif signifie 70 % de la dégradation, 60 % de diminution de la demande théorique en oxygène, ou 60 % de formation de la quantité totale théorique de CO₂ créée par le processus, pendant un test de 28 jours.

L'OCDE a défini des tests (301) normalisés pour l'eau douce, et un test n° 306 pour l'eau de mer. Cependant l'OCDE admet que le terme « ready biodegradable » peut être utilisé lorsque l'on peut démontrer que la substance peut être dégradée dans l'environnement à plus de 70 % pendant une période de 28 jours, et cette interprétation est reprise par le Règlement CLP, pour la classification et l'étiquetage.

Les conditions du test ne favorisent pas la biodégradation, car le ratio substance testée sur micro organismes est élevé et ceux-ci peuvent être en nombre insuffisant. D'autre part les

phénomènes de transfert (volatilisation adsorption) ne doivent pas être pris en compte. Ceci complique le test lorsque ces phénomènes sont importants ou que la concentration peut être toxique, par exemple avec des substances volatiles ou peu solubles pour lesquelles l'OCDE admet que les tests sont peu adaptés. D'autres tests de « biodégradation facile » sont normalisés : C4 A et B de l'Union Européenne, ISO 9408, 9439, 10707, 835.3110 de l'OPPTS

2. Lorsqu'une substance ne satisfait pas aux critères du « **ready biodegradable** » (biodégradation facile), il est nécessaire de vérifier que les résultats ne sont pas le fait d'une concentration trop élevée de substances, qui peut être toxique pour les micro-organismes, ou d'une concentration trop faible de micro-organismes.

On utilise alors un test d'« **inherent biodegradability** », (biodégradation intrinsèque) effectué dans des conditions plus favorables, en particulier pour les concentrations en substance et en micro-organismes mais aussi en acceptant une certaine période d'adaptation des micro-organismes (Tests OCDE 302 A-B-C).

L'obtention de 70 % de dégradation en 28 jours indique que la substance est « inherently biodegradable ». On vérifiera en outre qu'aucun métabolite persistant ne se forme, que l'élimination de la substance est bien le résultat d'une biodégradation et que le temps d'adaptation des micro-organismes est limité. L'obtention de 70% de dégradation en 28 jours permet de calculer une constante cinétique d'ordre 1 :

$k = (\ln 0,3 - \ln 1)/28 = 0,043 \text{ jour}^{-1}$ d'où une demi-vie de $\ln 2/0,043 = 16$ jours (ONU 2007), Cette référence affecte donc la même demi-vie aux substances « readily » et « inherently » biodegradables. Autres tests de biodégradation intrinsèque : C9 et C92 de l'Union Européenne. ASTM E 1625-94

D'autres tests ont été développés :

- le Zahn-Wellens, test d'une durée de 7 à 28 jours, représentant un traitement en boues activées aérobies dans un réacteur agité muni d'un aérateur (test OCDE 302B, ISO 9888)
- le MITI II, test de 14 jours (test OCDE 302 C)
- le SCAS test qui reproduit les conditions d'un traitement par boues activées. L'OCDE a normalisé ce test de simulation de traitement aérobique pour les boues activées (303 A) et les biofilms (303 B) (2001) Autres tests normalisés pour les traitements biologiques : ISO DIS 14952-1, ISO-DIS 9887, ISO 11733, C10 de l'UE:

3. Les substances qui ne sont pas dégradées de plus de 20 % sont considérées comme « poorly degradable » et classées persistantes.³

Entre 20 et 70 %, les substances sont considérées comme dégradables. Voir les tableaux 9 et 10 proposés par l'US EPA

Les tests de simulation

Dans la stratégie de l'OCDE (fig. 17) les tests de simulation font suite aux tests dits de « screening », décrits précédemment.

Le principe des tests de simulation est de réaliser le plus possible les tests avec l'eau, les sédiments, la biomasse tels qu'on les trouve dans l'environnement, à la concentration la plus

³ Le classement « persistant » de la CEE est injustifié car le mot persistant signifie que la substance ne se dégrade pas (ou peu) dans l'environnement. Or la biodégradation n'est pas le seul processus de dégradation possible. Le critère de persistance doit se mesurer en durée de vie ou demi-vie, ou en temps de dégradation (DT50), en faisant intervenir tous les modes de dégradation

proche de celle que l'on mesure. De même, la concentration de la substance –faible- est choisie aussi proche que possible de celle qui résulte des rejets.

Des tests normalisés sont aussi disponibles pour ces tests dits de « simulation aquatique ou d'élimination en rivière » : ISO/DS 14592, ASTM E 1279-89, OPPTS 835-3170 OCDE Guideline 2001 d « Simulation test for aerobic transformation in surface water ». OCDE 309 Minéralisation aérobie dans les eaux superficielles - Essai de simulation de la biodégradation. Ces tests imposent en général l'utilisation de l'eau et des sédiments de la rivière pour inoculum, et des concentrations faibles de substance de 1 à 100 µg/l

La stratégie de tests OCDE est donnée par la figure 17. Peu de méthodes sont proposées pour les dégradations anaérobies pourtant importantes dans l'environnement. Il existe cependant un test de biodégradation aérobie et anaérobie dans les sols (OCDE 307) et dans les sédiments (OCDE 308). Mais les dégradations anaérobies sont jugées moins efficaces du fait que la plupart des espèces ont besoin d'oxygène.

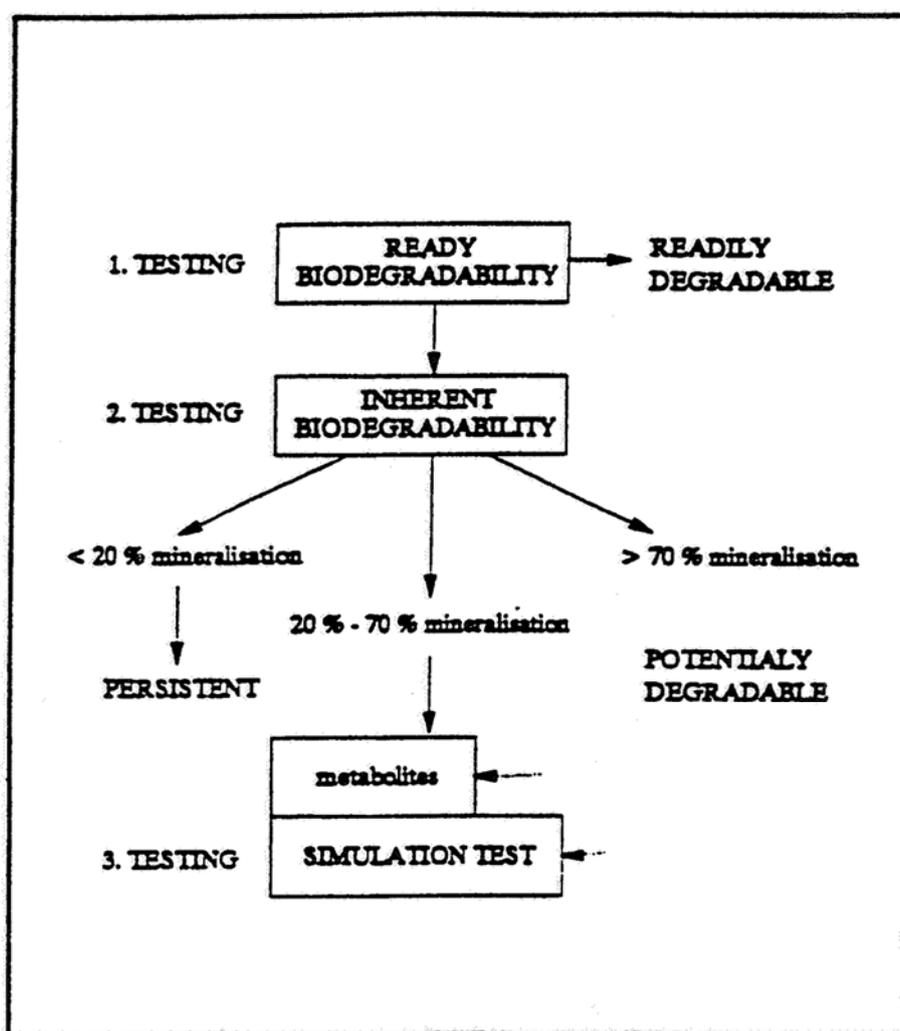


Figure 17 : Stratégie de l'OCDE pour les essais de biodégradabilité des substances chimiques

Le document ISO/TR 15462 (2006) donne une vue d'ensemble des essais de biodégradation pour le milieu aquatique normalisés par l'ISO et fournit des recommandations pour leur

utilisation. On trouvera en Annexe 5 un tableau des tests disponibles proposés par l'OCDE. Le document OCDE « Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals » expose les principes directeurs de l'utilisation des tests.

<http://www.oecd.org/dataoecd/55/12/34898616.pdf>

Exemple de résultat de test de biodégradation : le DEHP

La référence N. Scholz (1997) fournit un certain nombre de tests de biodégradabilité effectués par l'auteur, sur des phtalates.

La courbe fig. 18 montre ces résultats pour le Diethylhexylphtalate (DEHP).

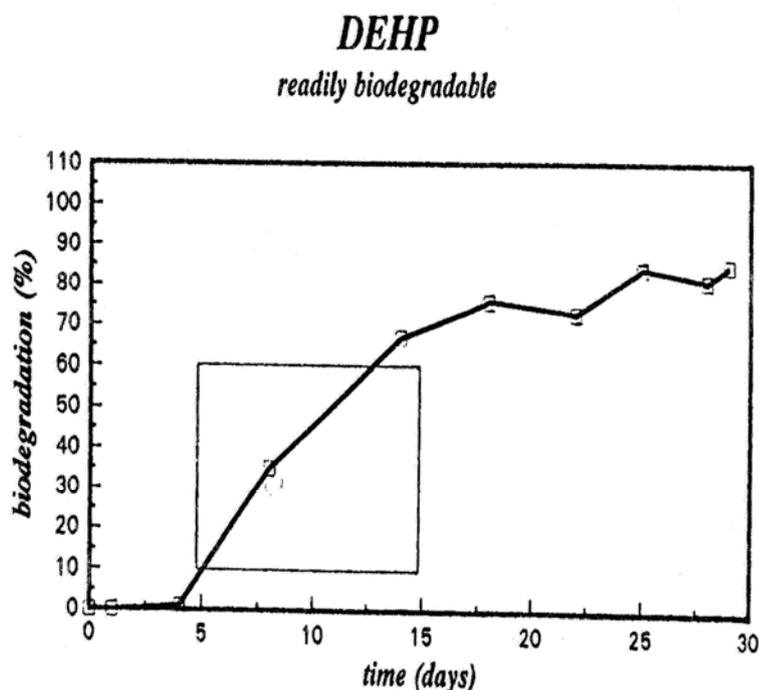


Figure 18: Test de biodégradation par le DEHP

Le test utilisé est le test OCDE 301.B. (mesure de l'évolution du CO₂ formé) L'inoculum est non adapté et compte 10⁴ bactéries par millilitre. La substance DEHP est la seule source de carbone et la concentration est de 10 mg de carbone/litre.

La courbe suit l'évolution du CO₂ formé par la biodégradation. Le test obtient 80 % de dégradation en 28 jours. Il est donc « ready biodegradable ».

Remarque : la fig. 18 indique également une « fenêtre » de 10 jours dont l'application selon l'OCDE démarre lorsque 10 % de la substance a été dégradée. Les critères de « readily degradability » doivent être obtenus dans cette fenêtre.

À défaut on dit que la substance est « ready biodegradable failing the 10 days window criterium ». Ce critère de fenêtre est contesté, en particulier par le CSTEE, et l'US EPA n'en tient pas compte dans ses valeurs par défaut de demi-vies extrapolées depuis les tests (Tableaux 11 et 12)

La figure 18 montre que le DEHP satisfait à cette condition. La biodégradation démarre après 4 jours de test. Cette période dite « d'acclimatation » peut être plus ou moins longue, en

particulier elle est réduite lorsqu'on emploie des micro-organismes déjà « acclimatés » prélevés dans un traitement biologique où la substance est présente.

On trouvera en Annexe 4 les critères de persistance définis par le Règlement REACH. Mais d'autres phénomènes que la biodégradation peuvent intervenir pour dégrader la substance (photolyse, hydrolyse, photo-oxydation, oxydation, etc., qualifiés de phénomènes de dégradation abiotiques)

La persistance d'une substance dans l'environnement est mesurée par sa demi-vie.

Lorsque plusieurs phénomènes participent à l'élimination, il faut déterminer une cinétique globale équivalente ou faire appel aux mesures. Le TGD admet que la constante cinétique globale d'élimination puisse être obtenue en additionnant les constantes cinétiques des différents phénomènes participant à la disparition de la substance dans le milieu ;

Exemple d'utilisation des mesures : on constate que la substance présente dans un sol à une concentration de 1 mg/l ne se trouve plus qu'à 10 µg/l au bout de 365 jours. Si on suppose que les phénomènes sont de premier ordre, la cinétique permet de calculer la demi-vie : en effet, on peut écrire

$$10 = 1000 \times e^{-kt} \text{ avec } t = 365 \text{ jours.}$$

Il en résulte que $k = 0,0126 \text{ jours}^{-1}$ et par conséquent que la demi-vie est de $\ln 2 / 0,0126 = 55 \text{ jours}$.

Si la pseudo-cinétique ne peut être admise de 1^{er} ordre, on fera appel à un modèle tel que BIOWIN, qui comporte plusieurs types de modèles cinétiques.

La persistance d'une substance n'est pas une propriété intrinsèque pure ; elle dépend aussi des conditions environnementales, diversité microbienne, concentration en oxygène, température, biodisponibilité, cométabolisme (ECETOC 2005) De ce fait, les données de demi-vies de la littérature, pour l'eau, les sédiments et surtout les sols, peuvent montrer une très grande dispersion, due aux variations de ces paramètres.

Valeurs par défaut des demi-vies du TGD et de l'US EPA, en fonction des résultats des tests de biodégradabilité :

Le document R16 de REACH et le TGD fournit un tableau de correspondance entre le résultat des tests de biodégradation et une **valeur par défaut** de la demi-vie dans l'eau :

RESULTAT du TEST	CONSTANTE K	DEMI VIE dans l'eau
Ready biodegradable	$4,7 \cdot 10^{-2} \text{ j}^{-1}$	15 jours
Ready biodegradable Failing the 10 days criterion	$1,4 \cdot 10^{-2} \text{ j}^{-1}$	50 jours
Inherently biodegradable	$4,7 \cdot 10^{-3} \text{ j}^{-1}$	150 jours

Ces valeurs doivent être prises avec précaution comme une première approche conservative, en l'absence de données plus précises, provenant en particulier des tests de simulation.

ECETOC dans son rapport sur la persistance, a comparé les **valeurs par défaut** figurant dans le Technical Guidance Document de l'Union Européenne, avec les valeurs publiées pour un certain nombre de substances. et met en garde contre ces valeurs présentant des coefficients de sécurité très (trop ?) élevés. Ainsi, pour certains HAP, la demi-vie dans l'eau constatée est de 40 jours alors que la valeur par défaut du TGD est de 150 jours. Le CSTEE (2002) estime également que **la différence importante faite entre biodégradation facile et inhérente est « scientifiquement indéfendable »**

H.A.Painter (1995) (OCDE) conteste la **validité de la fenêtre de 10 jours** de même que T.W.Federle (1997) qui estime ce concept non valable.

L'US EPA (2000) propose des tableaux de valeurs de demi-vies par défaut moins conservatives :

Ainsi, le « Interim guidance document for using ready and inherent biodegradation tests to derive input data for multimedia models and waste water treatment plants models » donne les valeurs suivantes:

Pour le traitement à boues activées :

Résultat du test « ready »	Résultat du test « inherent »	Demi-vie en heures
Passe le test		1
Biodégradation > 40%		3
Biod > 20% et < 40%	Biodég. supérieure à 70%	10
Ne passe pas le test	Sup. à 20% inf. à 70%	30
Ne passe pas < 20%	< 20%	10000

Tableau 11

Pour les modèles multimédias :

Résultat du test ready	Résultat « inherent »	Demi-vie dans l'eau	Constante cinétique
passé		5 jours	0,14 j ⁻¹
Biodégradation > 40%		10 jours	0,069 j ⁻¹
Biod entre 20 et 40%	Supérieure à 70%	30 jours	0,023 j ⁻¹
	Entre 20 et 70%	100 jours	0,0069 j ⁻¹
< 20%	< 20%	10000	

Tableau 12

Le critère de la fenêtre de 10 jours n'apparaît pas dans ces tableaux et les substances de biodégradabilité intrinsèque sont affectées d'une demi-vie de 30 jours au lieu de 150 pour le TGD. (pour la biodégradabilité dans l'eau)

Le CSTEE (2002) remarque qu'il est difficile d'utiliser les tests pour prédire la biodégradabilité d'une substance dans l'environnement. Tout dépend de l'interaction entre substance et flore microbienne, dont l'adaptation est primordiale.

Le logiciel WVOLWIN (EPI Suite 3.20 US EPA) calcule les demi-vies dans les eaux de surface et les lacs avec moins d'approximations. Pour la biodégradation dans les rivières, l'ISO propose le test de simulation ISO DIS 14952-1 « test de simulation de la biodégradation aérobie (minéralisation) dans les rivières », l'OCDE le test de simulation 309. Ces tests peuvent fournir des données plus précises ; en particulier une cinétique de biodégradation

dans les conditions de l'environnement, et qui sont acceptées par le TGD, par l'intermédiaire du modèle utilisé pour calculer la concentration prévisible dans le compartiment (PEC)

Exemple de calcul d'une demi-vie à partir d'un essai de dégradation par **photolyse**

On a soumis un échantillon de pyrène en solution dans l'eau à 0,135 mg/l à l'action d'une lampe reproduisant l'exposition solaire. On a obtenu les résultats suivants :

Temps 0 mn 0,135 mg/l, temps 10 mn 0,07 mg/l, temps 20mn 0,05 mg/l temps 30mn 0,025 mg/l, temps 40mn 0,02 mg/l, temps 50 mn 0,007 mg/l, temps 60 mn 0,00 mg/l

La courbe obtenue montre une cinétique de 1^{er} ordre dont l'équation peut s'écrire :

$\ln C/C_0 = -kt$ représentée par une droite de pente k , qui est égale à $0,055 \text{ min}^{-1}$

La demi-vie est donnée par la relation $\ln 2 = -0,055 t$ d'où $t = 12,6$ minutes. La littérature indique une valeur de 41 mn (Source :Smith et al 1979 EPA 600/7-78-074)

La biodégradation anaérobie

L'anaérobiose s'observe tant dans la nature, dans les sédiments des eaux de surface, par exemple, que dans les boues des stations d'épuration. La biodégradation en anaérobiose des substances organiques présentes dans les boues et les sédiments produit du méthane, alors que la biodégradation en aérobie que l'on observe dans les eaux usées et les eaux de surface engendre, elle, du dioxyde de carbone. (Bien que le biogaz contienne en général 40% de méthane et 35% de CO₂ en moyenne) Dans le milieu naturel, les conditions sont en général aérobies dans les eaux de surface. A la surface des sédiments, les conditions peuvent être aérobies ou anaérobies. Dans les sédiments plus profonds, la biodégradation anaérobie est prépondérante. Pour les substances halogénées, le processus de biodégradation est une déhalogénéation, qui remplace, par exemple, un atome de chlore par un atome d'hydrogène. Cette biodégradation réductrice produit donc des métabolites moins chlorés que la substance dégradée, mais qui présentent leurs propres caractéristiques de persistance et de toxicité. Ainsi, la dégradation du perchloréthylène produit du trichloréthylène, et le trichloréthylène se transforme successivement en cis- et trans-dichloroéthylènes, en chlorure de vinyle et en éthylène, avec une demi-vie comprise entre 180 et 365 jours dans les eaux de surface, et 325 à 1640 jours dans les eaux souterraines.

Il existe des tests normalisés de biodégradation anaérobie, pour les fermentations méthanogéniques ; OCDE 311 (2006) ISO 11734. (anaerobic digester). Pour le milieu eau/sédiment, le test OCDE 308 (2002) : aerobic and anaerobic transformation in aquatic sediment systems, est plus adapté à l'étude du devenir des substances dans l'environnement Dans ce test, la substance est dégradée en présence d'eau et de sédiments. Pour la partie en anaérobiose, le test s'effectue sous azote. Il dure moins de 100 jours et est arrêté lorsque la substance a disparu à 90%, soit par évaporation, soit par dégradation. Les gaz recueillis sont analysés, et le test permet de calculer des constantes cinétiques de dégradation.

La réglementation tient peu compte de ce mode de dégradation. Pourtant qu'est ce que la biodégradabilité ?

C'est la capacité pour une substance d'être dégradée en substances plus simples par les micro-organismes (bactéries, champignons) présents dans les eaux ou dans le sol.

Cette définition n'exclut pas l'anaérobiose. Selon l'OCDE (2006), la cinétique déduite des tests de simulation peut être incorporée dans les modèles de prévision des concentrations en rivière et en stations de traitement biologique.

Mais les Experts de l'Union Européenne pensent que » *ce qui importe pour garantir l'absence de risques pour l'Environnement est la biodégradation rapide en aérobiose* »

Notion de persistance globale

L'UNEP a écrit en 1998 que : « *Les substances chimiques persistantes constituent probablement une sous catégorie restreinte des substances qui ne peuvent être biodégradées facilement et pourraient n'être pas identifiées comme telles à l'aide des méthodes en vigueur.* » La biodégradation n'est plus considérée aujourd'hui comme le critère prépondérant. La dégradation par photo-oxydation indirecte dans l'atmosphère, longtemps estimée comme négligeable jusqu'aux travaux d'Atkinson, est considérée aujourd'hui comme un processus très important pour la persistance d'une substance. Cette approche relativise les critères de demi-vie spécifiques à un compartiment de l'environnement.

Plusieurs organisations proposent une alternative à l'utilisation de critères de demi-vies fixes par compartiment, pour juger de la persistance. La méthode proposée par ECETOC se propose de déterminer des distributions de valeurs de demi-vies dans chaque compartiment qui prend en compte les différences constatées en fonction des conditions de l'environnement. De façon à refléter le **processus global de disparition de la substance** de l'environnement. Ces courbes, comme le montre la figure 19, sont établies pour chaque compartiment en fréquence, fonction de la demi-vie. Cette méthode s'affranchit de l'usage de critères fixes pour chaque compartiment. En effet, les critères de classement de l'Union Européenne des substances « very persistent » sont non seulement plus sévères, mais sont à respecter individuellement, ce que conteste l'European Chemical Agency, qui estime par ailleurs les critères trop rigides et insuffisamment représentatifs. Cette démarche a été proposée en 2003 au SETAC par J.Snape et J.M.Libre

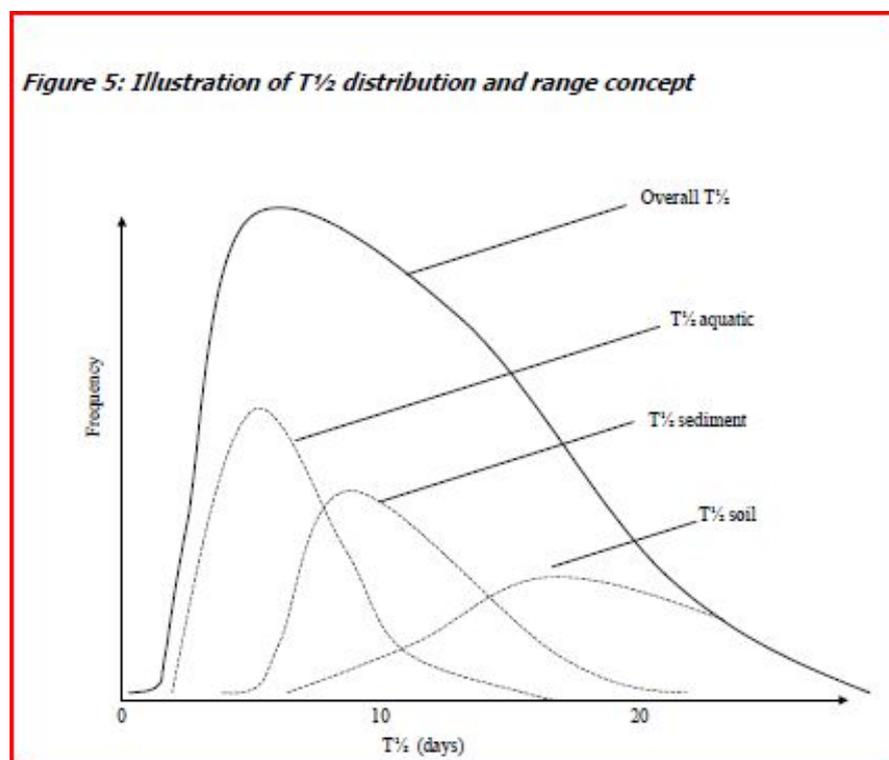


Figure 19 : Détermination d'une demi-vie globale (source ECETOC 2005 et SETAC 2003)

Utilisation d'un modèle EQC

En 1999, le Lawrence Berkeley National Laboratory, travaillant pour le compte de l'US EPA, propose, toujours pour s'affranchir des critères particuliers à chaque compartiment de l'environnement, de définir un critère ayant la dimension d'un temps, par exemple jours :

$$\tau = \frac{M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_i}{M_1 k_1 + M_2 k_2 + M_3 k_3 + \dots + M_i k_i}$$

Où M représente la masse de substance à l'équilibre dans un compartiment donné, et k les constantes de vitesse de disparition de la substance dans le compartiment, en relation avec la demi-vie, par l'expression $k = \ln 2 / DT_{50}$.

Le principe est d'utiliser les constantes cinétiques de vitesse de dégradation pour l'air, l'eau, les sols et les sédiments, pondérées par les masses de substances présentes dans le compartiment. Les masses M sont calculables par un modèle de MacKay de classe I, II ou III (modèle EQC) qui définit la proportion de substance émise retrouvée dans chaque compartiment à l'équilibre pour une surface donnée, par exemple 100000 km².

L'interprétation de la valeur critique de la persistance globale ainsi définie, se fait par comparaison avec les résultats obtenus pour des substances dont on connaît le caractère persistant.

Cette démarche a été reprise et perfectionnée par l'OCDE, l'US EPA et le RIVM. D. MacKay (1999) donne quelques résultats obtenus : ainsi, pour une substance ayant les caractéristiques suivantes : demi-vie dans l'air 1 jour, dans l'eau 91 jours, dans les sols 91 jours, dans les sédiments 182,5 jours, et qui se répartit à l'équilibre à 4,4% dans l'air, 62% dans l'eau, 33,4% dans les sédiments, et 0,26% dans le sol, la persistance globale est de 27,6 jours. Le modèle indique que la disparition de la substance est due pour 83% à des réactions dans l'air, 13% dans l'eau et 4% dans les sédiments. L'importance de l'air comme « puits de disparition » est difficilement prévisible au vu des données.

L'OCDE propose un logiciel de calcul en ligne :

The OECD POV and LRTP Screening Tool, Version 2.1 *Release Date: May 2008 Manual prepared by Martin Scheringer, Matthew MacLeod, Fabio Wegmann, ETH Zürich for the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)*

Il semble cependant difficile de définir une valeur critique de POV pour classer les substances. Cette démarche fait partie des « weight of evidence » qui permettent de juger du bien fondé d'un classement.

Pour l'instant, peu de retombées réglementaires, mais il sera difficile d'ignorer ces développements dans les discussions sur la persistance des substances chimiques.

oooooooooooooooooooo

VI LES PROPRIÉTÉS ÉCOTOXICOLOGIQUES DES SUBSTANCES **(Rédacteur :M. Bouraly)**

ESSAIS D'ÉCOTOXICITÉ AQUATIQUE

Ces essais sont réalisés en vue d'évaluer les effets directs des substances vis-à-vis des organismes vivants.

On distingue généralement deux types d'essais :

- des essais avec exposition de courte durée, au cours desquels les effets se manifestent rapidement (essais d'écotoxicité aiguë),
- des essais nécessitant des temps d'exposition plus long au cours desquels les effets ne se manifestent que progressivement (essais d'écotoxicité chronique).

Les organismes les plus utilisés sont les bactéries, algues, daphnies et poissons qui font l'objet de tests normalisés. Ces organismes ont été choisis pour représenter les espèces de l'environnement aquatique. Dans la chaîne alimentaire, la daphnie se situe entre l'algue et le poisson. Les algues représentent les producteurs primaires, les daphnies les consommateurs primaires, les poissons les consommateurs secondaires. Les bactéries se situent dans la catégorie des décomposeurs dont la nature a besoin pour son équilibre.

Le principe des tests repose sur l'exposition d'une population connue à des concentrations croissantes de substance pendant des temps d'exposition définis (quelques heures à quelques jours).

a) Essais d'écotoxicité aiguë

Les observations portent essentiellement sur la concentration létale ou inhibitrice de la substance vis-à-vis de l'organisme étudié. À partir des données recueillies, on calcule une CE50 ou CI50, concentration qui provoque une réduction ou une immobilisation de 50 % des organismes présents, par rapport à un témoin. On peut également déterminer une concentration maximale sans effet.

Quatre types d'essais sont couramment pratiqués :

ÉCOTOXICITÉ VIS-À-VIS DES BACTÉRIES

Parmi tous les tests pouvant être réalisés, l'essai basé sur la bioluminescence naturelle d'une bactérie marine (*Photobactérium phosphoreum*), connu sous le nom de Microtox, apparaît actuellement comme le plus simple compte tenu de l'automatisation des opérations à réaliser.

Une méthode basée sur le schéma expérimental décrit ci-après est normalisée par l'AFNOR (NF T 90320).

Des bactéries lyophilisées sont reconstituées dans un milieu salin. Une gamme de dilutions est réalisée avec l'effluent. Au bout d'un temps d'incubation de 10 à 30 mn, la luminescence des bactéries est mesurée dans un appareil (photomultiplicateur) et la CE50 est déduite (abaissement de 50 % de la luminescence par rapport à un témoin)

Autres tests normalisés : ISO 10172 (*pseudomonas putida*) ISO 8192 (boues activées).

ÉCOTOXICITÉ VIS-À-VIS DES ALGUES

Un essai utilisant une espèce d'algue unicellulaire sélectionnée par son caractère commun et son emploi pratique au laboratoire (*Raphidocelis subcapitata*) est normalisé par l'AFNOR (NF ISO 8692).

Cette méthode repose sur la mesure de l'inhibition de la croissance des algues exposées à une gamme de concentration croissante de la substance. On mesure au bout de 3-4 et 5 jours la multiplication des cellules algales, soit au moyen d'une mesure directe (comptage au microscope ou au compteur de particules), soit au moyen d'une mesure indirecte corrélée avec la concentration cellulaire : turbidimétrie, spectrophotométrie, fluorescence des pigments chlorophylliens. Deux paramètres peuvent être calculés : EC_b50, concentration efficace diminuant de moitié la croissance de la biomasse, EC_r50, concentration efficace diminuant de moitié le taux de croissance.

ÉCOTOXICITÉ VIS-À-VIS DES MICRO-CRUSTACÉS

Une méthode mettant en jeu un petit crustacé d'eau douce (la daphnie – *Daphnia Magna*) est normalisée par l'AFNOR et l'ISO (NF T90301 ou ISO 6341). ou OCDE 202.

Le principe est le suivant :

Une gamme de concentration de la substance est réalisée au moyen d'une eau de dilution de caractéristiques connues. 20 daphnies par concentration sont utilisées. Au bout de 24 heures (norme AFNOR actuelle) ou 48 heures (norme ISO, future norme CEN et donc AFNOR, ligne directrice OCDE, directives CEE) on dénombre les daphnies immobiles, on trace la relation entre l'immobilisation et la concentration de l'effluent et on en déduit la concentration immobilisant 50 % des daphnies : CE (I) 50 – 24 ou 48 h.

ÉCOTOXICITÉ VIS-À-VIS DES POISSONS

Les méthodes généralement utilisées sont normalisées à l'ISO et à l'AFNOR. ou OCDE 203.

Les organismes les plus utilisés sont le poisson zèbre (*Brachydanio rerio*) (ISO, AFNOR, CEE, OCDE) et la truite arc en ciel (*Onchorynchus mykiss*) (AFNOR, CEE, OCDE). Le principe général des méthodes est la détermination, dans des conditions de milieu, température et éclairage donnés, et à jeun, des concentrations initiales pour lesquelles une substance est létale pour 50 % des poissons mis en expérimentation.

Trois procédures expérimentales sont possibles :

- une méthode statique d'une durée de 96 h, sans renouvellement du milieu,
- une méthode avec renouvellement périodique du milieu (semi-statique) toutes les 24 h poursuivie jusqu'à 96 h,

- une méthode avec renouvellement continu du milieu jusqu'à 96 h.

Les différents protocoles permettent de déterminer la CL₅₀ 24, 48, 72 et 96 h.

Le tableau 13 ci-dessous illustre la sensibilité comparée des différents tests sur quelques substances minérales et organiques. (Concentrations en mg/l)

Test	Bactéries	Daphnies	Brachydanio rerio	Algues
Composé	Cl ₅₀ 10 mn	Cl ₅₀ 24 h	Cl ₅₀ 96 h	CE ₅₀ 96 h
1,2 dichloroéthane	2 036	195	116 - 430	
Tétrachlorure de carbone	34	97	125 – 150	105
Trichloréthylène	602	18	28	175
Diméthylamine	27	48	17 – 210	9 – 30
C _u ²⁺	0,6 – 7	0,02	0,25	0,25 (CE 100)

Tableau 13 : sensibilité comparée de différents tests sur quelques substances

b) Essais d'écotoxicité chronique

Ces tests sont généralement basés sur :

- l'inhibition de croissance (algues, stades juvéniles du poisson). Le test OCDE 201 est un essai d'inhibition de la croissance des algues. (*Pseudokirchneriella subcapitata*)
- l'étude des effets sur la reproduction (daphnies). Test OCDE 211 essai de reproduction des daphnies.

Il faut souligner ici l'intérêt du test algues qui présente l'avantage essentiel d'un cycle de division rapide (quelques heures) et qui permet donc d'intégrer en quelques jours l'effet d'une substance sur plusieurs générations.

Sur ces essais d'écotoxicité moyen / long terme les résultats obtenus seront essentiellement exprimés en NOEC : concentration maximale testée sans effet observé.

Des tests d'écotoxicité chronique ont aussi été définis pour les poissons :

OCDE 210 « early life stage » OCDE 212 « essai egg and sac fry » OCDE 215 essai de croissance des juvéniles. OCDE 305 (bioconcentration).

LES PROPRIÉTÉS ÉCOTOXICOLOGIQUES DES SUBSTANCES ET LE CLASSEMENT DE L'UNION EUROPÉENNE

Le classement des substances a pour objectif d'avertir l'utilisateur des dangers potentiels de ces substances et des risques encourus lors de leur manipulation.

En ce qui concerne l'environnement, les critères développés par l'Union Européenne (Directive 93/21/CEE) concernent essentiellement l'écosystème aquatique.

Ils prennent en compte :

- les propriétés écotoxicologiques des substances,
- leur persistance dans l'environnement,
- leur potentiel de bioaccumulation

PROPRIÉTÉS ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'évaluation des effets aigus et/ou à long terme des substances sur les organismes aquatiques est effectuée à partir d'espèces représentatives de trois niveaux trophiques de l'écosystème aquatique :

- algues,
- micro crustacés d'eau douce (Daphnies),
- poissons.

Écotoxicité aiguë

Le principe général des méthodes utilisées est de déterminer les concentrations de la substance qui pendant une exposition de courte durée entraînent :

- pour les algues : 50 % d'inhibition de la croissance,
- pour les daphnies : 50 % d'immobilisation (48 h),
- pour les poissons : 50 % de mortalité (96 h).

Écotoxicité long terme

Le principe général des méthodes utilisées est de déterminer les concentrations sans effet sur les espèces exposées à la substance pendant une longue période (les daphnies 21 j par exemple).

La figure 20 ci-dessous représente une courbe type de relation dose-réponse et la mode de détermination des NOEC (source : V.Bonnomet INERIS 2007)

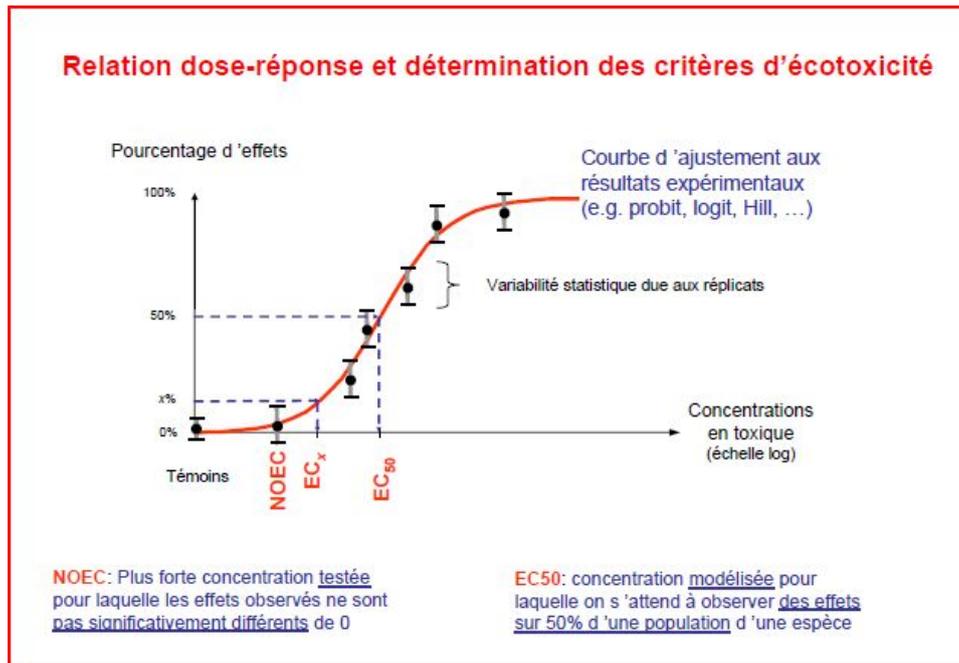


Figure 20 : relation dose-réponse dans les tests d'éco-toxicité

PERSISTENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

L'évaluation de la persistance d'une substance dans l'environnement aquatique est basée sur l'étude de sa biodégradabilité. Ce qui néglige d'autres facteurs de dégradation, tels que la photolyse ou l'hydrolyse...

Le critère pris en compte par l'Union Européenne, pour le classement, est la capacité d'une substance à se biodégrader facilement (voir définition chapitre 5). On a déjà fait remarquer que ce choix n'est légitime que s'il n'y a pas d'autre mode de dégradation de la substance dans l'environnement.

En fait, la persistance est le résultat des différents processus susceptibles de faire disparaître la substance du compartiment de l'environnement considéré. Cette persistance est mesurée par la demi-vie, temps nécessaire pour diminuer de moitié la concentration de la substance. On parle aussi de DT 50 (Degradation Time 50).

Les phénomènes de transfert (évaporation, adsorption sur les sédiments) sont les premiers facteurs affectant la ½ vie. Certes le produit n'est pas dégradé, mais il n'est plus présent et doit dès lors être évalué dans un autre compartiment (air, sédiments). La demi-vie doit être évaluée dans chaque compartiment (air, eau, sols, sédiments).

En fonction du compartiment, de nombreux processus peuvent intervenir pour dégrader la substance : hydrolyse, photolyse, biodégradation, aérobie ou anaérobie, oxydation, etc... On distingue en général les processus abiotiques ou biotiques.

La demi-vie n'est donc pas un paramètre pouvant être obtenue simplement par des tests. Les données nécessaires pour l'évaluer sont nombreuses et le recours à des modèles, y compris en tenant compte des observations dans l'environnement, est nécessaire. Cette constatation doit

rendre prudent vis-à-vis des logiciels et de l'usage des données par défaut, c'est-à-dire de choix préétablis qui ne sont pas nécessairement pertinents.

Le CEFIC (1995) proposait de considérer les substances comme persistantes si leurs demi-vies sont supérieures aux valeurs suivantes :

Milieu		Demi-vie
Eau	>	180 jours
Sédiment	>	360 – 730 jours
Sols	>	180 – 360 jours

Les valeurs de demi-vies choisies par le CEFIC concordent avec la classification donnée par P.H. Howard (15) qui attribue des fourchettes de $\frac{1}{2}$ vies, sur la base de données de surveillance, pour les substances « résistantes » à la dégradation, et dont les valeurs sont données dans la table ci-dessous. La loi Canadienne de Protection de l'Environnement (LCPE) retient des critères très voisins

Il faut toutefois noter que l'Union Européenne et le Règlement REACH appliquent des critères plus sévères dans la définition des substances « very persistent very bioaccumulable »

Eau : demi-vie > 60 jours
Sédiments > 180 jours sols > 180 jours
BCF supérieur à 5000 Toxicité : NOEC inférieure à 0,01mg/l ou CMR ou perturbateur endocrinien. Voir Annexe 4

Ces critères sont aussi ceux de la Convention de Stockholm (2001) mais seulement pour sélectionner des « candidats POP » pour étude plus approfondie.

TABLE DE HOWARD POUR LA BIODÉGRADATION AÉROBIE DES PRODUITS CHIMIQUES DANS L'EAU SUR LA BASE DES DONNÉES DANS L'ENVIRONNEMENT

CLASSIFICATION ET ÉTENDUE DES DEMI-VIES POUR LA BIODÉGRADATION DES PRODUITS CHIMIQUES DANS LES MILIEUX ENVIRONNEMENTAUX

CLASSE DE BIODÉGRADATION	DEMI-VIE BASSE	DEMI-VIE ÉLEVÉE
Rapide	1 jour	7 jours
Assez rapide	7 jours	4 semaines
Lente	4 semaines	6 mois
Resistante	6 mois	1 an

Temps de demi-vie dans l'air

Les substances chimiques organiques sont en général dégradées par photo-oxydation dans l'air. Des modèles, par exemple le modèle d'ATKINSON ont été développés pour évaluer les temps de demi-vie correspondants. (Voir chapitre 7).

Les caractéristiques des substances formées par cette dégradation, doivent être considérées.

Compte tenu des phénomènes de transport atmosphériques, des demi-vies supérieures à 5 jours permettent aux substances d'effectuer un parcours assez grand par rapport à leurs points d'émission. Les différentes classifications internationales retiennent une demi-vie de 2 jours, qui est estimée suffisante pour le transport transfrontalier

Le transport par l'air de substances persistantes, toxiques et bioaccumulables (PTB) est un domaine de préoccupation (par exemple DDT, PCB, dioxines⁴). Dans ce domaine, la demi-vie dans l'air n'est pas le seul paramètre à considérer. La préoccupation potentielle quant au transport à longue distance des PTB par l'air résulte essentiellement du fait que les substances ainsi transportées peuvent ensuite être redéposées, sèches ou en pluie, et donc affecter l'eau, le sol ou les sédiments.

Tout potentiel d'impact environnemental de ces composés doit être évalué sur la base de critères relatifs aux PTB dans l'eau, le sol et les sédiments.

Des produits chimiques persistants dans l'air ont été identifiés, comme susceptibles de poser des problèmes pour la couche d'ozone stratosphérique ou l'effet de serre.

Les contributions significatives, soit à l'effet de serre, soit à la destruction de l'ozone stratosphérique, sont associées à des composés ayant des demi-vies dans l'atmosphère supérieures à un an. Ces substances sont listées dans les protocoles de Kyoto (effet de serre) ou de Montréal (ozone stratosphérique).

On a vu que les développements actuels portent sur un concept de persistance globale, destiné à s'affranchir des critères spécifiques à chaque compartiment de l'environnement.

BIOACCUMULATION

Le potentiel de bioaccumulation d'une substance est défini par le logarithme de son coefficient de partage eau-octanol ($\log K_{OW}$) ou de préférence par son facteur de bioconcentration ou de bioaccumulation (BCF, BAF).

Au sens de la réglementation européenne actuelle une substance est considérée comme bioaccumulable si son $\log K_{OW}$ est supérieur à 3 à moins que son BCF déterminé expérimentalement soit inférieur à 100. Une valeur de 500 serait plus appropriée: ainsi le 1-2 dichlorobenzène s'évapore rapidement à partir de l'eau et n'est ni persistant ni bioaccumulable. Il est cependant classé R50-R53 du fait de la limite du critère de bioaccumulation fixé à 100 au lieu de 500. Il est classé « non toxique pour le milieu aquatique » par la loi canadienne LCPE La situation européenne a cependant évolué depuis que l'harmonisation des critères au niveau mondial est à l'ordre du jour, le règlement harmonisé prévoyant des seuils de BCF poisson de 500 ou $\log K_{OW}$ de 4. (Applicable au 1^{er} décembre 2010)

Une substance sera classée dangereuse pour l'environnement, sur la base de l'ensemble de ces caractéristiques.

⁴ Les substances persistantes, toxiques et bioaccumulables susceptibles d'être transportées par l'air sont appelées « **POP : Persistent Organic Pollutants** ».

En application des critères de la directive 93/21/CEE (JOCE L11 A), une substance est classée dangereuse pour l'environnement.

1/ avec la phase de risque **R50 : très toxique** pour les organismes aquatiques :

Si CL50 96 h poissons \leq 1 mg/l
 ou CL50 48 h daphnies \leq 1 mg/l
 ou CL50 72 h algues \leq 1 mg/l

2/ avec la phase de risque **R50/53 : très toxique** pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique :

Si CL50 96 h poissons \leq 1 mg/l
 ou CL50 48 h daphnies \leq 1 mg/l
 ou CL50 72 h algues \leq 1 mg/l

et substance non facilement biodégradable ou $\log P_{OW} \geq 3$ (sauf si $BCF < 100$).

3/ avec la phase de risque **R51/53 : toxique** pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique :

Si 1 mg/l $<$ CL50 96 h poissons \leq 10 mg/l
 ou 1 mg/l $<$ CL50 48 h daphnies \leq 10 mg/l
 ou 1 mg/l $<$ CL50 72 h algues \leq 10 mg/l

et substance non facilement biodégradable ou $\log P_{OW} \geq 3$ (sauf si $BCF < 100$).

4/ avec la phase de risque **R52/53 : nocif** pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour les organismes aquatiques :

Si 10 mg/l $<$ CL50 96 h poissons \leq 100 mg/l
 ou 10 mg/l $<$ CL50 48 h daphnies \leq 100 mg/l
 ou 10 mg/l $<$ CL50 72 h algues \leq 100 mg/l

et substance non facilement biodégradable.

REMARQUES

1/ Dans le cas des substances susceptibles de présenter des effets néfastes à long terme sur les organismes aquatiques, il est possible de pondérer le classement en prenant en compte les effets à long terme sur poissons ou daphnies.

2/ L'ensemble de ces critères n'est pas applicable au cas des substances insolubles (solubilité inférieure à 1 mg/l) pour lesquelles les règles ne sont pas encore complètement définies.

La Directive prévoit toutefois un classement « dangereux pour l'environnement » pour toute substance insoluble qui pourrait présenter un danger immédiat ou à long terme pour les écosystèmes aquatiques.

La phrase de risque attribuée à ces substances serait alors :

et/ou **R52** : nocif pour les organismes aquatiques
R53 : peut entraîner des effets néfastes à long terme pour les organismes aquatiques.

Les modifications apportées par le Règlement Classification et étiquetage des produits (CLP n°1272/2008) harmonisé

Le tableau 15 résume l'ensemble des critères du classement dangereux pour l'environnement de l'Union Européenne. **A partir du 1^{er} décembre 2010**, l'étiquetage des substances sera conforme au **Système GHS** (global harmonized system) défini au niveau mondial et non plus européen, Pour les fiches de données de sécurité et les préparations, une période transitoire de coexistence du système européen et GHS est admise jusqu'en 2015.

Quels sont les changements ?

La nouvelle législation européenne « CLP » (Règlement CE n°1272/2008 du 16 décembre 2008) basée sur les recommandations internationales du SGH (*Système Global Harmonisé Global Harmonized System - GHS en anglais*), impose de classer et d'étiqueter les substances présentant des propriétés dangereuses selon une grille de critères. Le règlement redéfinit les dangers et les répartit en 28 classes et de nouveaux pictogrammes et des mentions de danger remplacent les symboles et des phrases de risque existants.

- Changements de terminologies :
 - Préparation selon la directive CE devient mélange selon le CLP
 - Catégorie de danger devient classe de danger
 - Les phrases R et S seront transposées en mentions H et P
- Le nombre de catégories de danger évolue et passe de 15 à 28 répartis en 16 classes de danger Physique, 10 classes de danger Santé et 2 classes de danger Environnement.
- L'étiquetage évolue :
 - Nouveaux pictogramme de danger
 - Apparition de la mention de danger : "Danger" ou "Attention"
 - Nouvelles mentions de dangers H et P

Le tableau 14 reproduit les critères de classement pour la catégorie « *substances dangereuses pour le milieu aquatique* ». On peut constater que pour le danger chronique à long terme, les critères pour les catégories 1, 2, 3 sont basés sur les CE50 pour poisson, crustacé, et algue, sauf si la substance est facilement biodégradable, et/ou le BCF pour le poisson est inférieur à 500, ou Log Kow<4, (contre 100 ou Log Kow<3 dans la Directive 67/548/CEE) (tableau 15).

La dégradation facile peut être démontrée par les tests classiques mais aussi « s'il existe d'autres données scientifiques convaincantes démontrant que la substance peut être dégradée (par voie biotique et/ou abiotique) dans le milieu aquatique jusqu'à un niveau > 70 % pendant une période de 28 jours. »

Les mentions de danger correspondant aux 4 catégories de toxicité chronique du Tableau 14 sont les suivantes :

Catégorie 1 : H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraînant des effets à long terme

Catégorie 2 : H411 Toxique pour les organismes aquatiques, entraînant des effets à long terme

Catégorie 3 : H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraînant des effets à long terme

Catégorie 4 : H413 Peut entraîner des effets à long terme pour les organismes aquatiques

Pour la catégorie 1 : Danger aigu : H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE MILIEU AOUATIQUE

Catégories pour la classification des substances «dangereuses pour le milieu aquatique»

Danger aigu (à court terme) pour le milieu aquatique		
Toxicité aiguë (catégorie 1)	(note 1)	
CL ₅₀ 96 h (pour les poissons)	≤ 1 mg/l et/ou	
CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés)	≤ 1 mg/l et/ou	
CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues et d'autres plantes aquatiques)	≤ 1 mg/l	(note 2)
Danger chronique (à long terme) pour le milieu aquatique		
Toxicité chronique (catégorie 1)	(note 1)	
CL ₅₀ 96 h (pour les poissons)	≤ 1 mg/l et/ou	
CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés)	≤ 1 mg/l et/ou	
CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues et d'autres plantes aquatiques)	≤ 1 mg/l	(note 2)
et la substance n'est pas rapidement dégradable et/ou le facteur de bioconcentration déterminé par voie expérimentale BCF ≥ 500 (ou, à défaut, le log K _{ow} ≥ 4).		
Toxicité chronique (catégorie 2)		
CL ₅₀ 96 h (pour les poissons)	> 1 à ≤ 10 mg/l et/ou	
CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés)	> 1 à ≤ 10 mg/l et/ou	
CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues et d'autres plantes aquatiques)	> 1 à ≤ 10 mg/l	(note 2)
et la substance n'est pas rapidement dégradable et/ou le facteur de bioconcentration déterminé par voie expérimentale BCF ≥ 500 (ou, à défaut, le log K _{ow} ≥ 4), sauf si les NOEC pour la toxicité chronique sont > 1 mg/l.		
Toxicité chronique (catégorie 3)		
CL ₅₀ 96 h (pour les poissons)	> 10 à ≤ 100 mg/l et/ou	
CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés)	> 10 à ≤ 100 mg/l et/ou	
CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues et d'autres plantes aquatiques)	> 10 à ≤ 100 mg/l	(note 2)
et la substance n'est pas rapidement dégradable et/ou le facteur de bioconcentration déterminé par voie expérimentale BCF ≥ 500 (ou, à défaut, le log K _{ow} ≥ 4), sauf si les NOEC pour la toxicité chronique sont > 1 mg/l.		
Classification de type «filet de sécurité»		
Toxicité chronique (catégorie 4)		
Cas où les données ne permettent pas de procéder à une classification sur la base des critères ci-dessus, mais où il existe néanmoins certains motifs de préoccupation. Un de ces cas concerne, par exemple, les substances peu solubles pour lesquelles aucune toxicité aiguë n'a été enregistrée aux concentrations allant jusqu'à leur solubilité dans l'eau (note 3), qui ne se dégradent pas rapidement et qui possèdent un facteur de bioconcentration déterminé par voie expérimentale BCF ≥ 500 (ou, à défaut, le log K _{ow} ≥ 4), indiquant qu'elles sont susceptibles de s'accumuler dans les organismes vivants; de telles substances sont classées dans cette catégorie, à moins que d'autres données scientifiques (et notamment des NOEC chroniques > solubilité dans l'eau ou > 1 mg/l, ou des données attestant une dégradation rapide dans l'environnement) montrent que cette classification est inutile.		

Tableau 14 : Source : Règlement CLP n° 1272/2008

CRITÈRES DE CLASSEMENT POUR L'ENVIRONNEMENT
(Annexe VI de l'ancienne Directive 67/548/CEE)

CLASSES DE DANGER POUR L'ENVIRONNEMENT	POISSON CL 50 ou DAPHNIE CE 50 ou ALGUE CI 50 mg/l	FACILEMENT BIODÉGRADABLE	Log P_{oe} (Log P_{ow})	BCF	PHRASES DE RISQUES
N TRÈS TOXIQUE	< 1	NON	ou > 3,0	sauf < 100	R 50 – R 53
N TRÈS TOXIQUE	< 1	OUI			R 50
N TOXIQUE	1 à < 10	NON	ou > 3,0	sauf < 100	R 51 – R 53
NOCIF	10 à 100	NON			R 52 – R 53
Cas des substances avec hydrosolubilité (S) < 1 mg/l	CL CE ≤ S CI	NON	et > 3,0	sauf < 100	R 52 – R 53
	CL CE ≤ S CI	OUI	et < 3,0		R 52
	CL CE ≥ S CI	NON	et > 3,0	sauf < 100	R 53

Tableau 15

- N : Symbole «dangereux pour l'environnement»
R 50 : Très toxique pour les organismes aquatiques
R 51 : Toxique pour les organismes aquatiques
R 52 : Nocif pour les organismes aquatiques
R 53 : Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

VII. LA PHOTOLYSE ET LA PHOTO-OXYDATION

7.1 LA PHOTO OXYDATION DES SUBSTANCES DANS L'ATMOSPHERE

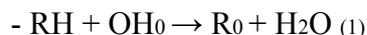
- Durée de vie atmosphérique

La photo-oxydation des substances chimiques dans l'atmosphère est probablement le mode de destruction des substances organiques le plus important de l'environnement. Ce fait est très probable lorsque les modèles de répartition à l'équilibre (modèles EQC) indiquent que des fractions très importantes de la substance se retrouvent dans l'atmosphère. Mais les modèles de persistance globale indiquent souvent la prépondérance de ce phénomène dans la disparition de la substance même lorsque la fraction est moins importante. La photo-oxydation résulte de l'action combinée de la lumière et des ions OH de l'atmosphère. Elle est souvent appelée « photolyse indirecte » pour la différencier de la photolyse directe, action de la lumière sur la molécule, phénomène en général moins actif que le précédent, mais qui participe aussi au « nettoyage » de l'atmosphère.

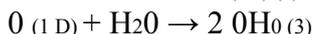
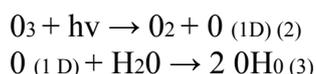
Les durées de vie des substances émises dans l'atmosphère sont donc d'importants paramètres. Les CFC, avec des durées de vie largement supérieures à 1 an, sont susceptibles d'atteindre la stratosphère et des mécanismes de réaction de ces substances avec l'ozone stratosphérique ont été proposés.

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 ou du peroxyacétylnitrate.

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.



Le radical hydroxyde OH₀ se forme lui-même par réaction de l'oxygène atomique avec la vapeur d'eau, pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm.



La constante de vitesse de cette réaction de photo-oxydation, 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 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. Une donnée plus récente fixe la moyenne de 24 heures à 9,5 10⁵ rad par cm³ (Prinn et al 2001), au lieu de 1,5 10⁵, soit 6,33 fois plus.

La durée de vie est définie par l'expression :

$$\tau \leq \frac{1}{K_{OH} \times 1.5 \cdot 10^5} \text{ sec}$$

Et la demi-vie :

$$t_{1/2} \leq 0,693 \tau \text{ (sec)} \quad (0,693 \text{ est le Ln de } 2)$$

- (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). Le programme AOP est disponible dans la suite EPIWIN de EPA sous le titre AOPWIN.

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 de Meylan et Howard, pour calculer la valeur de cette constante cinétique.

Le tableau 15 donne les résultats comparés du calcul modèle AOP et des résultats expérimentaux pour quelques substances.

AOP		Expérimental
Méthane	0,0084	0,00836
Éthane	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
Éthanol	3,07	3,27
Méthanol	0,526	0,932
Oxyde d'éthylène	0,224	0,076
Oxyde de propylène	0,543	0,52
Éthylène	8,52	8,52
Propylène	26,4	26,3
Chlorure de vinyle	5,26	6,60
Trichloréthylène	0,695	2,36
Tétrachloroéthylène	0,176	0,167

Tableau 15 : Comparaison entre les valeurs de K_{OH} (AOP) et les mesures
 ($\times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$)

Exemples de calcul

On détermine la $\frac{1}{2}$ vie du chlorure de vinyle en utilisant la constante de vitesse expérimentale du Tableau 13.

La constante K_{OH} expérimentale, d'après le Tableau 13 est de :

$$6,60 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

La durée de vie est de :

$$\tau < \frac{1}{6,60 \times 10^{-12} \times 1,5 \cdot 10^5}$$

$$< 0,101 \cdot 10^7 \text{ secondes}$$

$$< 280 \text{ heures}$$

Un calcul avec une concentration en OH^* de $9,5 \cdot 10^5 \text{ rad./cm}^3$ donnerait un temps de 43.7 heures

Temps de $\frac{1}{2}$ vie :

$$t_{1/2} < 43,7 \times 0,693$$

$$< 30,28 \text{ heures (avec la concentration : moyenne en } OH^* \text{ de } 9,5 \cdot 10^5 \text{ rad/cm}^3)$$

La littérature donne des durées de $\frac{1}{2}$ vie 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 CO_2 , avec une $\frac{1}{2}$ vie de 20 minutes (Hisatsumé 1978, Can. J. Spectroscop 18, page 77).

Le logiciel Atmospheric Oxidation Programme mis au point par la Syracuse Research Corporation (SRC) fait partie de la suite EPI (ou EPIWIN) de l'US EPA sous le nom de AOPWIN (voir annexe 2).

L'ouvrage « Atmospheric degradation of organic substances » de W.Kloppfer et B.O.Wagner (Wiley 2006) fournit les constantes K_{OH} de 1081 substances organiques.

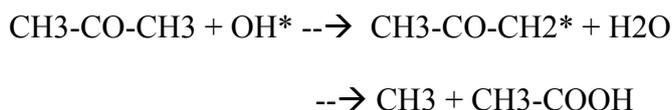
Les produits de décomposition

Une photo-oxydation rapide peut donner naissance à des radicaux réactifs susceptibles de réagir avec d'autres substances de l'atmosphère, comme l'oxygène et les oxydes d'azote. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux produits de décomposition. A titre d'exemple, examinons le cas de l'acétone. Contrairement à des idées reçues, les émissions d'acétone à usage de solvant ne représentent que 1,1% des émissions totales. La végétation terrestre

représente 34,7%, la photo-oxydation des isoalcanes, 22%, les échanges avec les océans 28,3%, les feux de biomasse et la décomposition des plantes 2,1%.

La constante de vitesse de la réaction de photo-oxydation est de $0,226 \cdot 10^{-12}$ cm³/mole sec (mesurée) Le IUPAC indique une valeur de $0,17 \cdot 10^{-12}$. Le temps de demi-vie pour cette valeur de K_{OH} est de 5 heures.

Les réactions principales avec les ions OH* sont les suivantes, et elles aboutissent à la formation d'acide acétique et d'eau.



Mais la photodissociation de l'acétone produit par réaction avec l'oxygène des radicaux réactifs : peroxyacétyl CH₃-CO-O₂* et méthylperoxy CH₃O₂* qui réagissent avec les oxydes d'azote pour former du peroxyacétylnitrate CH₃-CO-O₂-NO₂, (PAN), substance nocive, au même titre que l'ozone formée par réaction des OH* avec les oxydes d'azote, et les COV à demi-vie courte et forte réactivité.

Les autres oxydants de l'atmosphère

Les ions OH* de l'atmosphère ne sont pas les seuls oxydants susceptibles de détruire les matières organiques dans l'atmosphère. Les radicaux NO₃ et O₃ sont également des oxydants de l'atmosphère.

A titre d'exemple, le tableau 16 indique les demi-vies estimées des HAP dans l'atmosphère, déterminées par les experts HAPs de l'Union Européenne. (European Commission (2001) Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs Position Paper July 2001 of the PAH Working Group)

Cette référence a été établie pour le Royaume Uni et les concentrations en ions OH sont respectivement de 10⁶ radicaux par cm³ en été et 2 · 10⁵ radicaux par cm³ en hiver.

Si l'oxydation par les radicaux NO₃ est plus lente que la réaction avec les radicaux OH, elle est cependant aussi active la nuit.

La photolyse dans l'atmosphère

La photolyse est une réaction de décomposition des molécules sous l'action de la lumière

L'atmosphère est transparente aux rayonnements compris entre 290 et 800 nm (nanomètres) de longueur d'onde. Cependant en altitude des rayonnements plus énergétiques, de longueur d'onde inférieure à 290 nm, dans l'ultra-violet, existent. Une substance sera décomposée par photolyse si son spectre d'absorption se trouve dans la gamme des rayonnements de la lumière disponible. Par exemple l'acétone a un spectre d'absorption maximal à 270 nm : elle ne sera que peu photolysée dans l'atmosphère mais davantage dans la troposphère.

Pour que l'irradiation solaire déclenche une réaction chimique, deux conditions supplémentaires doivent être remplies :

- les photons doivent être absorbés par les molécules
- les photons doivent posséder suffisamment d'énergie, par exemple, pour rompre une liaison chimique.

Le rendement quantique de la réaction est défini comme le rapport entre le nombre de molécules de la substance qui ont disparu et le nombre de photons absorbés. Ce rendement est variable au cours de l'année et il faut considérer une valeur moyenne annuelle. Selon la substance, il peut varier de 0,1 à 0,01.

La base de données CHEMFATE (voir Annexe 2) indique les données de photolyse dans la rubrique PHOT Photolysis <http://esc.syrres.com/scripts/CASCFcgi.exe?CASNUM=> CAS number

Ci-dessous l'exemple de l'acétaldéhyde (2 résultats sur 7)

```
*****
PHOT    ACETALDEHYDE                                CAS#    75-07-0
Summary      : PHOTOLYSIS HALF-LIFE 34 HR IN SUMMER AND 296 HR IN WINTER
System       : SOLVENT
Rate         : 0.34E-03      3.95-05      1/MIN
Half Life    : 34. (HR)      296 (HR)
Test Cond.   : ESTIMATED USING CROSS SECTIONS AND QUANTUM YIELDS FOR 55 DEG
              N LATITUDE
Remarks     :
              1 : SUMMER
              2 : WINTER
Abbrev. Ref. : BOTTENHEIM,JW & STRAUZ,OP (1978)
*****

PHOT    ACETALDEHYDE                                CAS#    75-07-0
System      : AIR
Rate       : 0.23E-04      1/SEC
Half Life  : 8.4 (HR)
Remarks   : HALF-LIFE TROPOSPHERIC CONDITIONS
Abbrev. Ref. : GRAEDEL,TE (1978)
*****
```

La référence Graedel indique une demi-vie 8,4 heures pour la troposphère. La référence Bottenheim semble plutôt concerner la photolyse en solution. Une autre référence indique une dégradation de 49,5% obtenue en 2 h dans une enceinte de 4,4 litres irradiée contenant 1 ppm d'acétaldéhyde dans l'air.

Il faut noter que la substance n'est pas seule dans l'atmosphère. L'oxygène, les oxydes d'azote, l'ozone, peuvent modifier les produits de la décomposition et les cinétiques. Mais la photolyse directe, comme la photolyse indirecte, peut être un mode significatif de dégradation abiotique dans l'atmosphère.

Representative lifetimes of some 2- to 4-ring PAHs with respect to gas-phase reaction with hydroxyl (OH) radicals, nitrate (NO₃) radicals and ozone (O₃) (Durée de vie des HAP de 2 à 4 noyaux benzéniques pour les réactions atmosphériques avec les radicaux OH, nitrate, et l’ozone)

PAH (number of rings)	Representative lifetime with respect to reaction with			
	OH (a,b)		NO ₃ (a,c)	O ₃ (a,d)
	Summer	Winter		
Napthalene (2)	12 hours	2.7 days	6.0 years	>80 days
1-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.7 years	>125 days
2-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.0 years	>40 days
2,3-dimethyl napthalene (2)	3.7 hours	18 hours	1.4 years	>40 days
Acenaphthene (3)	3.5 hours	18 hours	4.8 hours	>30 days
Acenaphthylene (3)	2.6 hours	13 hours	24 minutes	43 minutes
Fluorene (3)	1.8 days	9 days		
Phenanthrene (3)	9.0 hours	1.9 days		
Anthracene (3)	2.1 hours	10 hours		
Fluoranthene (4)	5.6 hours	1.2 days	340 days	
Pyrene (4)	5.6 hours	1.2 days	120 days	

Notes

(a) Lifetimes calculated using rate coefficients summarised by Atkinson and Arey (1994) and Brubaker and Hites (1998)

(b) 24 hour-average summer and winter OH concentrations of 1×10^6 molecule cm⁻³ (0.04 pptv) and 2×10^5 molecule cm⁻³ (0.008 pptv) assumed for boundary layer UK (Collins et al., 1995).

(c) 24 hour-average NO₃ concentration of 1.2×10^8 molecule cm⁻³ (5 pptv) assumed for boundary layer UK based on typical night-time values (Carslaw et al., 1997). Note that the NO₃ concentration is very variable and may be significantly suppressed under polluted conditions (see discussion in text). The reaction also requires the presence of NO₂, which is assumed to be present at a concentration of 2.5×10^{11} molecule cm⁻³ (10 ppbv), based on the average southern UK level (PORG, 1997)

(d) Typical UK background O₃ concentration of 7.5×10^{11} molecule cm⁻³ (30 ppbv) assumed (PORG,1997)

Tableau 16: temps de demi-vie représentatifs de certains composés aromatiques polycycliques en fonction de la réaction en phase gazeuse avec les radicaux OH°, NO₃ et ozone

7.2 La photolyse des substances dans l’eau-

La photolyse directe dans l’eau peut être un phénomène de destruction significatif dans les eaux transparentes à la lumière, pour les substances qui possèdent des capacités d’absorption au dessus de 290 nm

L’OCDE propose depuis 2008 un test n°316: « Photo transformation of chemicals in water »

L’US EPA propose depuis 1998 un test OPPTS 835-2210: « Direct photolysis rate in water by sunlight », qui était particulièrement destiné aux pesticides.

Dans les 2 propositions, les tests sont pratiqués dans des tubes en quartz ou en Pyrex (90% de transmission seulement pour ce dernier) exposés à un rayonnement de lampes simulant la lumière naturelle. (Lampe à arc au xénon avec filtre IR pour éviter l’échauffement) Des mesures par actinométrie permettent de connaître le niveau de radiation lumineuse.

Pour éviter des interférences avec d’autres phénomènes, la substance est mise en solution dans de l’eau pure stérilisée. Les autres phénomènes interférents possibles sont l’hydrolyse, la

volatilisation, la biodégradation, l'adsorption. Certains auteurs préconisent de reproduire le même test dans l'obscurité pour disposer de valeurs relatives attribuables à la photolyse. On observe la diminution de concentration de la substance en fonction du temps, selon une cinétique le plus souvent de 1^{er} ordre. Le test OCDE fixe à moins de 190 jours la limite de demi-vie pour considérer le phénomène comme significatif dans l'environnement.

Exemple 1 :

La concentration de la substance est passée de 10^{-5} à $0,4 \cdot 10^{-5}$ mole par litre en 5,6 jours

La cinétique étant de 1^{er} ordre, ce qui est vérifié par l'alignement des points de concentration dans un graphique $\ln C_0/C_t$ fonction de t, dont la pente est égale à K

On peut donc écrire

$$\ln C_0/C_t = K t$$

$$K = 1/t \ln C_0/C_t \text{ soit } 1/5,6 \times \ln 1/0,4 = 0,16 \text{ j}^{-1}$$

La demi-vie est égale $0,693/0,16 = 4,3$ jours

Exemple 2

Essai de dégradation par photolyse du pyrène

On a soumis un échantillon de pyrène en solution dans l'eau à 0,135 mg/l à l'action d'une lampe reproduisant l'exposition solaire. On a obtenu les résultats suivants :

Temps 0 mn 0,135 mg/l, temps 10 mn 0,07 mg/l, temps 20mn 0,05 mg/l temps 30mn 0,025 mg/l, temps 40mn 0,02 mg/l, temps 50 mn 0,007 mg/l, temps 60 mn 0,00 mg/l

La courbe obtenue montre une cinétique de 1^{er} ordre dont l'équation peut s'écrire :

$$\ln C/C_0 = -kt$$

représentée par une droite de pente k, qui est égale à $0,055 \text{ min}^{-1}$

La demi-vie est égale $0,693/0,055 = 12,6$ mn

Transposition aux conditions naturelles

Selon Mill et al (1982) la réaction est plus rapide dans des tubes que sur une surface plane. Un coefficient multiplicateur de 2,2 est proposé.

Le rayonnement de l'expérimentation n'est équivalent au rayonnement naturel que pour un moment limité du jour et de la saison, alors que ce rayonnement varie dans la journée et entre été et hiver. Des corrections sont donc nécessaires, à l'aide de tables valables pour un lieu donné.

Les facteurs perturbants du milieu naturel

De nombreux facteurs d'interférence existent dans le milieu naturel. Tout d'abord, la turbidité de l'eau. La profondeur, qui limite le rayonnement lumineux. Il existe aussi la possibilité de présence de « photosensibilisants » Les nitrates irradiés sont capables de créer des ions hydroxyles OH, et de la photolyse indirecte. Une photolyse indirecte est aussi possible par

l'action des acides humiques et fulviques dissous dans les eaux naturelles. Selon P.Schmitt et al (1995) la présence d'acides humiques augmente de 54% la photolyse de l'atrazine dans les conditions naturelles. (J.of Chromatography, n°709, 215-225)

Des tests avec un milieu synthétique contenant des acides humiques (SHW synthetic humic water) sont proposés par l'US EPA OPPTS 835-5270 (1998) pour évaluer une constante cinétique correspondant à cette photolyse indirecte (Indirect Photolysis Screening Test)

De nombreuses études sont effectuées avec un échantillon d'eau naturelle : le résultat est alors global. Pour isoler l'action de la lumière, il faut répéter le test dans l'obscurité. Si les résultats sont très différents de ceux des tests avec eau pure, l'extrapolation des conditions de radiation lumineuse sur la journée et l'année est toutefois problématique.

oo

Références

- Alexander. M. Biodegradation. Problems of molecular recalcitrance and microbial failibility in *Advances of Applied Microbiology Acad. Press. New York (1965).*
- Ankley G.T. et al. (1992) Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochètes and fishes. Comparison of laboratory and field studies. *Can.Journal Fish. Aquatic Science.* 49-2080-2085
- J.Arnot et F.Gobas (2006) A review of bioconcentration factors BCF and bioaccumulation factors BAF assessments for organic chemicals in aquatic organisms *Env. Review* 14, (4) 257-297
- Aronson D.and Howard P.H. (1997) Anaerobic degradation rates of organic compounds in groudwater. A summary of field and laboratory studies. American Petroleum Institute
- F.Birgand et al. (2007) Nitrogen removal in streams of agricultural catchments. A literature review. *Env. Sci. and Technology* n°37 1-107
- R.S.Boethling (2000) Handbook of property estimation methods for chemicals. CRC press
- De Boes J. Van des Valk et al. (1994)
Environ. Sci. Technol. 28 / p. 2242-2248.
- Brunson E.L. (1998) dans US EPA National Sediment Bioaccumulation Conference .
 Proceedings EPA 823-A-98-002
- Chapman P.M. (1996) *Hum. Ecol. Risk Assessment* Vol 2 n°3
- Chiou C.T. et al (1979) A physical concept of soil water equilibria for non ionic organic compounds *Science* 206, 831-32
- Cohen Y. W. Cocchio and D. MacKay. (1978) Laboratory studies of liquid phase controlled volatilization rates in presence of wind waves *Env. Sci Technol.* 12 553-58
- Collins C.E. et al (1978). The effects of temperature on biological wastewater treatment processes. Purdue University Wat. Res. Center Technical report n° 98 West Lafayette Indiana.
- Commission Européenne (2002) Guidance document on aquatic ecotoxicity SANCO/3268/2001 (17 octobre 2002)
- Commission Européenne (1998) Guidance document on terrestrial ecotoxicology 2021/VI/98
- Cemagref, Compagnie Nationale du Rhône, Agence de l'eau Artois Picardie, Tauw Environnement (2001) Guide Méthodologique : Caractérisation des sédiments

CSTEE (Comité Scientifique pour la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement) (2002)
Opinion of the CSTEE on the revision of the TGD 1996 (marine risk assessment)
http://ec.europa.eu/food/fs/sc/sct/out152_en.pdf

Di Toro et al. (1991) Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Env. Techn. and Chemistry* 10, 1541-1583

ECETOC (2003) Technical Report: persistence of chemicals in the environment

ECETOC (2001) Technical report n°82 Risk Assessment in the marine environment

ECETOC (2005) Technical report n°92 Soil and sediment risk assessment of organic chemicals

ECETOC (2005) Technical Report n°98. Risk assessment of PBT

ECETOC (2007) WR 10 Workshop on biodegradability and persistence

ECETOC (2009) Bioavailability. ECETOC Workshop report n°17

Environment Agency UK (2004) R and D Technical Report P5-091 Soil screening value for use in UK ecological risk assessment

Environment Agency UK (2002) R and D Technical Report P2-245/TR P.Noble P.Morgan

O.Englund et al. (2000) Bioaccumulation and differential partitioning of PCB in freshwater planktonic food web. *Canadian Journal of fisheries and aquatic sciences* 57 (6) 1160-1168

T.W.Federlé et al. (1997) Extrapolating mineralization rates from the ready CO₂ screening test to activated sludge, river water, and soil. *Env.Tox.Chemistry* 16, 124-135

FOCUS Forum for the coordination of pesticides fate modeling and their use. Soil modeling workgroup report Doc 7617/VI/96

Gonzalez-Doncel et al (2003) Report on biomagnification. Biomagnification concept and modelling approaches. ECO-1AINIA -1100 CEFIC LRI Programme

C.Gourley (2004) Thèse ENGREF de l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts Biodisponibilité des HAP dans les écosystèmes aquatiques. Influence de la matière organique

Gobas F.A. et H.A.Morrison (2000) « Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment », dans R.S. Boethling et D. Mackay, éditeurs, *Handbook of property estimation methods for chemicals, environmental and health sciences*, Boca Raton, Fla., CRC Press., 2000, p. 189-231.

T.Harner et al (1999) Using the octanol-air partition coefficient to describe sorption to aerosols. American Chemical Society Symposium. Preprints of extended abstracts Vol 39 N°1, 431-433

Haakon Hop et al. Marine Food Web structures and pathways in the Barents Sea revealed by stable isotopes and fatty acid markers Norwegian Polar Institute
<http://www.havforsk.etp.no/havforsk/vedlegg/3-hop.pdf>

P.H. Howard (1993) Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals Lewis publishers

Ingersoll C.G. et al. (1995) Methods for assessing BSAF with fresh water invertebrates ; Env. Toxicol. Chemistry 14- 1885-1894

D.T.Jager (1997) Estimation methods for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals. RIVM report 679102013

M.J.Jourdain et col. (2007) Etat des connaissances sur le devenir des polluants dans les sols lors de la biodégradation naturelle et après biotraitement. Etude RECORD n°05-0513/1A
www.record-net.org

S.E.Jorgensen et al. (1998) Handbook of Estimation Methods in ecotoxicology and environmental CRC Press

S.W.Karickhoff (1981) Semi empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere, 10, 833-846

Karickhoff S.W. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediments and soils Env. Sci. Techn. 14 (12) 1524-1548

Klasmeier J. et al. (2006) Application of multimedia models for screening assessment of LRTP and overall persistence. Env. Sci. Technol. 40 (1) 53-60

M.Lapertot (2006) Thèse n°3548-2006 de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne Chapitre 2 : Biodegradability assessment of several priority hazardous substances.

R.Kloskowski et al: Draft guidance on the calculation of predicted environmental concentration value (PEC) of plant protection products for soil, ground water, surface water and sediment

Lawrence Berkeley National Laboratory (1999) Evaluating chemical persistence in a multimedia environment. A CART analysis D.Bennett et al. LBNL 42897

Gerald A Le Blanc (1995) Trophic level differences in the bioconcentration of chemicals. Implication in assessing environmental biomagnification. Env. Science and Technology 29, 154-160

Leip A. Lammel G. FeichterJ. (2001) Long Range Transport and overall persistence as determined by a multicompartement chemistry transport model SETAC meeting Baltimore

P.Leonards et al. (2008) Assessing the risk of POPs to top predators Integ. Env. Assessment Management 4-4, 386-398

Liss P.S and P.G Slater (1974) Flux of gases across the air sea interface Nature 247 181-184.

X.Lu (2003) Thèse de l'Université de Louisiane : Bioavailability and bioaccumulation of sediment associated with desorption resistant fractions of PAHs contaminants

W. J. Lyman et al. (1990) Handbook of Chemical Property estimation methods. American Chemical Society. Washington DC.

Mabey W. et T. Mill (1978) Stanford Research Institute: Critical review of hydrolysis of Organic compounds in water under Environmental conditions J. Phys. Chem. Ref. Data 7 383-415 (1978). <http://www.nist.gov/srd/PDFfiles/jpcrd114.pdf>

Mac Kay D. et al. (1999) Defining the partitioning persistence and transport attributes of priority chemicals ACS symposium of Anaheim. Extended abstracts Vol 39 n°1 113-116

MacLeod et al. (2007) Model results for overall persistence and potential of long range transport for chemicals http://www.sust-chem.ethz.ch/docs/UNECE_POP_candidates/the_tool.pdf

Marchand M et C.Tissier (2006) Analyse du risque chimique en milieu marin. L'approche méthodologique européenne IFREMER INERIS

Metcalf and Eddy Inc. (1991) Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse. 3rd edition, McGraw-Hill, New York

Neely W.B. et al Partition coefficient to measure Bioconcentration Potentials of Organic Chemicals in fish Env. Sci. Tech. 8, 1113-15 (1974)

T.Netzera et al (2008) Rationalising outliers in QSAR for bioaccumulation. Joint Research Centre European Chemicals Bureau Ispra Italie

OCDE (2008) Lignes directrices pour les essais de produits chimiques. Bioaccumulation chez les oligochètes benthiques fousseurs.

OCDE;(2007) OCDE guidelines for testing of chemicals <http://www.oecd.org/env/testguidelines>

OCDE (2001) Env health and safety publications. Series on testing and assessment n°27 Guidance document on the use of the harmonized system for the classification of chemicals which are hazardous for the aquatic environment. ENV./JM/HCL (2001)

OCDE (2004) Guidance document on the use of multi-media models for estimating overall environment persistence and Long Range Transport Potential n°45 OCDE health and Safety Paris

- OCDE (1995) Guidance document for aquatic assessment OECD Environment monograph n°92 OCDE health and Safety Paris
- OCDE (2006) Frequently asked questions: new proposed OECD Guideline: Simulation tests for assessing primary and ultimate biodegradation of chemicals.
www.oecd.org/dataoecd/50/2/37178488.pdf
- ONU (2007) Document guide sur les dangers pour le milieu aquatique Annexe 9
- Oliver (1984) Uptake of chlorinated organics from sediments by oligochètes. Can. J. Fish. Aquatic Science 41, 878-883
- OSPAR Oslo and Paris Convention. Proceedings du Workshop de Paris 20.21 mai 1997. Communication de N. Scholtz.
- H.A.Painter (1995) Detailed review paper on biodegradability testing OECD series on the tests guideline programme n°2 OCDE /GD(95)/43
- Paterson S et al ; (1991) Env. Sci. Technology 25 866-871
- Pavan M. et al (2006) Review of QSAR models for bioconcentration. ECB report EUR 22327 EN 2006
- B.Pellet (2005) Rôle de la matière organique particulaire dans la contamination des organismes aquatiques : piège ou vecteur des micropolluants ? Thèse de l'Ecole des Mines de Paris Université Pierre et Marie Curie, Ecole des Eaux et Forêts, Master Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie
- Prinn et al. (2001) Evidence for substantial variations in atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades Science 292 1882-1883
- RIVM (1995) Manual for summarising and evaluating the environmental aspects of pesticides Report 679-10-10-22 B.J.Mensink et al
- RIVM (1997) Estimation methodes for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals Report n° 679 102013
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679102013.html>
- RIVM (2001) Ecotoxicological Serious Risk concentrations (SRCs) for soil sediment and groundwater Updated proposals for a first serie of compounds EMJ Verbruggen et al Report n° 711 701 020
- RIVM (2001) Technical evaluation of the intervention values for soil, sediment and groundwater .Report n° 711 701 023

- RIVM (2004) Guidance for deriving dutch Environmental Risk Limits for the EU Environmental Risk Assessment Reports for existing chemicals, MPM Janssen, Report 601 501 020
- Romijn, C.A.F.et al (1993). Presentation of a General Algorithm to Include Effect Assessment on Secondary Poisoning in the Derivation of Environmental Quality Criteria. Part 1: Aquatic food chains. *Ecotox. Environ. Saf.* 26, 61-85.
- Romijn, C.A.F.et al (1994). Presentation of a general algorithm to include effect assessment on secondary poisoning in the derivation of environmental quality criteria. Part 2. Terrestrial food chains. *Ecotox. Environ. Saf.* 27, 107-127.
- B.Rodan (1999) Screening for persistent organic pollutants. Techniques to provide a scientific basis for POPs criteria in international regulation (US EPA) *Env.Sci.Technolog.* 33,20,3482-3488.
- Sauvé S. et al (2000) Solid solution partitioning of metals in contaminated soils. Dependence of pH Total metal burden and organic matter *Env. Sci. Technology* 34, 1125-1131
- SETAC (2008) Summary of the SETAC Pellston Workshop on Science-Based Guidance and Framework for the Evaluation and Identification of PBTs and POPs, 28 January–1 February 2008, Pensacola, Florida USA
- SETAC (1995) Procedures for assessing the environmental fate and ecotoxicology for pesticides
- Skolglund, D. L. S. a. R. S. (1991). The Role of Phytoplankton in the partitioning of Hydrophobic Organic Contaminants in Water. *Organic Substances and Sediments in Water.* R. A. Backer, Lewis Publisher
- C.E.Smet et al.(2000) Secondary poisoning of cadmium, copper, mercury Report RIVM 601-501-009
- Smith J.H. and D.C. Bomberger Prediction of volatilization rates of chemicals in water *Water* (1978). AIC h E Symposium series 190 75, 375-81 (1979).
- Smith J.H. and al (1980) Prediction of volatilization rates of high volatility chemicals from natural water bodies *Env. SciTechnol.* 14, 1332. 1337.
- Struips J.et R.Van den Berg (1995) Standardised biodegradation tests: extrapolation to aerobic environment *Water Res.* 29,255-262
- Thomann R.V. et al. (1992) An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction. *Env. Toxicol. Chemistry* 11-615-629
- Thomann B. V. (1989) *Env. Sci. Technol.* 23 / p. 694-707.
- UNEP/IPCS Training Module n°3 section B Environmental Risk Assessment

UNEP (1998) UNEP/POPS/INC 1/6 du 20 avril 1998

Union Européenne Technical Guidance Document on risk assessment of existing substances in the context of Regulation EC n° 1488/94 in accordance with Council regulation EEC 793/93 on the evaluation and control of existing substances.(2003)

Union Européenne Guidance documents on information Requirements and Chemical Safety for the implementation of the REACH Regulation EC 1907/2006
http://reach.jrc.it/docs/guidance_document/information_requirements_en.htm

U.S.Army Corps of Engineers April 2008 BSAF database

US EPA (2008) Procedures for deriving Bioaccumulation Factors for the Lake Michigan Basin Section 302 Water Quality Standards

US EPA Fate, transport and transformation tests guidelines OPPTS 835.0001 Principles and strategies related to biodegradation testing of organic chemicals under the Toxic Substance Control Act EPA 712-C-08-008 Oct 2008

US EPA (1995) Final Water Quality Guidance for the Great Lakes System. Federal Register March 23 1995 vol.60 number 56 pages 15365-15425

US EPA (2000) Interim Guidance for using ready and inherent biodegradation tests to derive input data for multimedia models and waste water treatment plants models.

US EPA (1999) Anaerobic degradation rates of organic chemicals in groundwater. A summary of field and laboratory studies. (Office of solid wastes)

US EPA (1993) Wildlife Exposure Factors Handbook EPA 600/R93/187 sur
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm>
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=12464>

US EPA (2007) Framework for metals risk assessment EPA 120 R-07/001 March 2007

US EPA (2003) Methodology for deriving ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical Support Document Vol 2 Development of national bioaccumulation factors EPA-822-R03-030

US EPA (2009) Methodology for deriving ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical Support Document Vol 3 Development of site specific bioaccumulation factors EPA-822-R09-008 Sep. 2009

Veith G.D et al “Measuring and estimating the Bioconcentration Factor of Chemicals for fish” J. Fish Res. Board Can. 36 1040-48 (1979).

Veith G.D et al An evaluation of using partition coefficients and water solubility to estimate bioconcentration Factors for Organic chemicals in fish J. Fish Res. Board. Canada (1980)

Wania F. et D.Mackay (1996) *Envir. Sci. Technology* 30, 390-396

ANNEXES

ANNEXE 1

DÉFINITIONS

ABIOTIQUE

Un processus abiotique est un processus non biologique qui dépend des conditions physico-chimiques de la substance et de son environnement, tel que photolyse, hydrolyse, photo-oxydation..

AGEING (Vieillessement)

Décroissance de la biodisponibilité d'une substance avec le temps par augmentation des processus d'association de la substance avec le support où elle est adsorbée.

BIOCONCENTRATION

C'est le résultat net de l'absorption, de la distribution et de l'élimination de la substance par l'espèce étudiée, du fait de l'exposition de l'espèce dans l'eau.

BIOACCUMULATION

On appelle bioaccumulation le résultat net des phénomènes d'absorption (uptake) de distribution et d'élimination de la substance dans l'espèce, du fait de toutes les voies d'exposition (eau, nourriture...).

BIODISPONIBILITE

Le concept de biodisponibilité permet de faire la distinction entre les substances dont l'état physico-chimique leur permet d'agir sur le vivant et celles qui ne le peuvent pas. Est biodisponible une substance sous une forme physico-chimique qui lui permet de franchir les barrières biologiques d'un organisme.

BIODISPONIBILITÉ (Bioavailability)

Propriété d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans un compartiment de l'environnement d'être plus ou moins facilement absorbé par les organismes vivants (végétaux, animaux, micro-organismes) On définit la fraction biodisponible de la substance en fonction de cette propriété.

Elle dépend des propriétés physiques et chimiques de la substance et des concentrations libres qui résultent de facteurs propres au milieu, tels la présence de matières organiques dissoutes ou en suspension, qui captent une partie de la substance.

BIOMAGNIFICATION

On appelle biomagnification l'accumulation et le transfert de substances chimiques à travers la chaîne alimentaire (par exemple algues – invertébrés – poissons – mammifères) due à l'ingestion d'une espèce par l'autre et dont le résultat est l'augmentation du niveau de concentration de la substance dans les organismes successifs rencontrés dans la chaîne, avec correction par la teneur en lipides. Les canadiens parlent de BIOAMPLIFICATION

CHAINE TROPHIQUE

Ensemble des relations qui s'établissent entre des organismes en fonction de la façon dont ceux-ci se nourrissent. Comprend des **producteurs** (algues, phytoplancton, végétaux chlorophylliens qui transforment le CO₂ en matière organique), des **consommateurs primaires** (crustacés, herbivores, phytophages), des **consommateurs secondaires** (carnivores, poissons) et des **décomposeurs** (ou détritivores). Les polluants qui ne se dégradent pas ou peu (métaux lourds) vont se concentrer au sommet de la chaîne trophique, chez les prédateurs.

La chaîne alimentaire aquatique comprend un producteur, généralement une algue, un consommateur primaire, par exemple la daphnie, un consommateur secondaire, le poisson, et un prédateur qui se nourrit de poissons (oiseaux, mammifères,) Il y a donc 4 niveaux trophiques à cette chaîne ;

COMPARTIMENT (anglais compartment)

Subdivision de l'environnement telle que l'eau, l'air, le sol... synonyme : milieu.

DEMI-VIE (anglais Half Life)

Temps nécessaire pour qu'une masse, une concentration, une activité d'un agent physique, chimique ou biologique, soit réduite de moitié.

DOSE JOURNALIERE ADMISSIBLE

La dose journalière admissible est, pour les substances non génotoxiques à seuil de toxicité, la dose sans effet toxique pour l'organisme. Elle se définit en général en milligrammes par kilo de poids corporel et par jour (parfois par semaine pour l'OMS)

EXCES DE RISQUE INDIVIDUEL

C'est la probabilité de survenue d'un danger lié à une exposition à un agent génotoxique, pendant la vie entière de l'individu.

EXCES DE RISQUE UNITAIRE

Estimation de la valeur du ERI pour une exposition à une unité de dose de l'agent génotoxique pendant la vie entière.

**Les Propriétés Environnementales des Substances Rév 1– Roger Papp © CNEEIC –
Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org**

ÉPURATION (Depuration)

C'est l'élimination de la substance par un organisme. La vitesse d'épuration est exprimée en demi-vie ou le temps nécessaire pour éliminer 50 % de la substance dans un milieu non contaminé. Cette valeur est appelée DT_{50} , temps d'élimination.

EQC MODEL

Equilibrium Criterium Model. Modèle de fugacité multi-média qui suppose l'équilibre thermodynamique réalisé. Il s'agit des modèles de fugacité de classe I et II.

FACTEUR DE BIOMAGNIFICATION BMF

Le BMF est le rapport entre la concentration en substance dans la fraction lipide d'une espèce d'un certain niveau trophique, et la concentration en substance dans la fraction lipide de ses proies, c'est-à-dire de sa nourriture. La bioamplification peut donc s'interpréter comme une succession de BMF dans la chaîne trophique, dont certains sont supérieurs à 1.

HYDROPHOBE, LIPOPHYLE

Une substance est hydrophobe (du grec peur de l'eau) lorsque sa solubilité dans l'eau est faible.

L'hydrophobie d'une substance est définie par son coefficient K_{ow} de partage à l'équilibre entre l'octanol et l'eau. Une substance hydrophobe est souvent **lipophile**, c'est-à-dire ayant une affinité pour la fraction lipide d'un organisme, représentée dans le K_{ow} par l'octanol

INDICE ou QUOTIENT de RISQUE

C'est le rapport entre la dose journalière d'exposition et la dose journalière admissible pour les substances à seuil de toxicité

LC₀ Concentration la plus élevée qui n'entraîne pas de mortalité des individus exposés au test.

LC₅₀ Une concentration qui pour une période donnée, entraîne 50 % de mortalité des organismes exposés au test.

LOAEC ou LOAEL Lowest Observed Adverse Effect Concentration (ou Level)

La concentration ou la dose la plus faible à laquelle un effet statistiquement significatif peut être observé, par rapport à un groupe témoin. En Français, DMENO dose minimale pour laquelle un effet nocif est observé.

MINERALISATION

La production de substances inorganiques par biodégradation aérobie ou anaérobie de substances organiques.

NOAEL No Observed Adverse Effect Level

La concentration ou la dose la plus élevée à laquelle aucun effet adverse n'est observé. En Français, DSENO dose sans effet nocif observé

NOEC No Observed Effect Concentration

La concentration la plus élevée à laquelle la substance testée n'a pas d'effet observé sur les organismes testés.

PERSISTANCE (anglais persistence)

Propriété d'une substance à demeurer présente dans l'environnement. Elle se mesure dans chaque compartiment de l'environnement par le temps de demi-vie. La tendance actuelle est de rechercher une « persistance globale » en pondérant les masses de substance de chaque compartiment, calculée par un modèle EQC, par les constantes cinétiques de vitesse de dégradation pour l'air, l'eau, les sols et les sédiments,

PEC (predicted environmental concentration)

La PEC est une indication de la concentration à attendre d'une substance dans un milieu, en tenant compte de la concentration existante et ajoutée, de sa distribution, et des dégradations.

PHENOMENE DE TRANSFERT

Une substance subit des phénomènes de transfert lorsqu'elle passe d'un compartiment de l'environnement à un autre, par exemple par volatilisation ou adsorption. La substance n'est pas détruite mais elle n'existe plus dans le compartiment

PHOTOLYSE

Décomposition d'une substance en molécules plus simples sous l'effet de l'absorption de rayonnement lumineux d'une longueur d'onde appropriée.

PHOTO- OXYDATION

Oxydation d'une substance sous l'effet d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde appropriée.

PNEC Predicted Non Effect Concentration

Niveau de concentration présumé sans effet, établi sur la base de tests sur espèces de plusieurs niveaux trophiques, conformément aux définitions du document guide technique associé au règlement 94/1488/CEE (TGD)

QUOTIENT DE DANGER OU QUOTIENT DE RISQUE

C'est le rapport entre la dose d'exposition exprimée en dose journalière d'exposition et la dose journalière admissible pour les substances à seuil de toxicité non génotoxiques

REFERENCE DOSE RfD

C'est la dose de référence définie par l'US EPA pour les substances à seuil, pour l'ingestion et l'inhalation.

SUBSTANCES A EFFET TOXIQUE SANS SEUIL

Il s'agit pour l'essentiel des substances cancérigènes génotoxiques et des mutations génétiques.

SUBSTANCES A SEUIL

Pour ces substances, les effets toxiques ne surviennent que si une certaine dose d'exposition est atteinte, dépassant les capacités de détoxication, de réparation ou de compensation de l'organisme

SUBSTRAT

Substance d'un milieu fournissant aux microorganismes le carbone, ou l'azote, ou les éléments nécessaires à leur développement.

TAXON

Le taxon est représentatif d'une espèce dans un ordre hiérarchique comme une chaîne trophique

TOXICITÉ SECONDAIRE (Secondary poisoning)

Le produit de la biomagnification et de la toxicité.

VALEUR TOXICOLOGIQUE DE REFERENCE VTR

Appellation générique regroupant tous les types d'indices toxicologiques qui permettent d'établir une relation entre une dose et un effet toxique (substances à seuil) ou entre une dose et une probabilité d'effet toxique (substances sans seuil)

oooooooooooooooooooo

ANNEXE 2 : SOURCES DE DONNEES

Que ce soit pour les KOC, KOW, BCF, les propriétés de biodégradation il est toujours préférable de partir de données expérimentales documentées.

Pour les substances commercialisées dans l'Union Européenne à plus de 1 000 tonnes par an, les producteurs ont fourni les données en leur possession au Centre Européen d'Ispra (Italie) (**European Chemical Bureau ECB**).

Ce dernier a créé une banque de données ESIS pour European Chemical Substances Information System (2604 substances)

European Chemical Substances Information System, disponible gratuitement sur internet sur le site :

<http://ecb.j.r.c.it/IUCLID-Datasheets/50000.pdf>

La monographie de la substance est appelée IUCLID Chemical Data Sheet.

On entre par le nom de la substance, ou le numéro CAS, le numéro EINECS (Europe Inventory of Existing Commercial Chemical Substances).

Exemple : IUCLID Data Sheet du formaldéhyde comprend 419 pages :

- Les productions,
- Le classement, l'étiquetage,
- Les propriétés physiques,
- Log Kow (Pow)
- Solubilité – limites d'inflammation
- Photo dégradation
- Répartition entre les compartiments (résultats d'un modèle de fugacité)
- Biodégradation – bioaccumulation
- Toxicité – écotoxicité
- Bibliographie

Il s'agit d'une compilation des données fournies. Le contributeur est mentionné. L'ECB a ajouté in fine une remarque sur la fiabilité des informations. Des données hétérogènes peuvent être constatées selon les sources et il y a peu d'études critiques.

Les analyses de risques du programme « existing Chemicals » sont consultables sur le site <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/> Il existe 121 draft risk assessment, 97 final reports. Ces rapports sont de qualité, et peuvent servir de référence ;

Pour les éléments traces, l'Académie des Sciences a publié en 1998 un rapport n° 42 « Contamination des sols pour les éléments en traces, les risques et leur gestion (Lavoisier). Ont été étudié le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le nickel et le chrome. L'INRA a publié les concentrations de fond géologique dans le programme ASPITET Résultats sur <http://www.etm.orleans.inra.fr/gammes3.htm>

L'INERIS publie des Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (nombre assez limité : 70) sur son site <http://www.ineris.fr/index.php?module=cms>

Des fiches de données toxicologiques et environnementales sont également publiées par **Environnement Canada** (Canadian Environmental Protection Act : priority substances list assessment reports) et l'**US EPA** ainsi que par l'**ATSDR** (USA) (Toxicological profiles) sur son site www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html

IFREMER a publié des Fiches de synthèse sur les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (39 substances), qui sont des compilations, consultables sur http://www.ifremer.fr/delpc/pdf/RAPPORT_FICHES33_SUBSTANCES.pdf

- **EUROCHLOR** a publié les monographies de toutes les substances chlorées commercialisées en quantités notables (Eurochlor, 4 av. E. Van Nieuwenhuysse Box 2 B 1160 Bruxelles). On peut trouver 20 monographies avec analyse de risques environnementale, en ligne sur <http://www.eurochlor.org/science>
- **L'Union Européenne** a publié une base de données internet ECDIN : Environmental Chemical Data and Information Network. La source étant le JRC d'Ispra. On peut s'attendre à retrouver les données d'IUCLID 5.
- Autre source : **P. Howard et al.** Lewis Publishers N.Y USA – Handbook of Environmental Degradation Rates (1991).
- **OMS** : International Programme on Chemical Safety **Environmental Health Criteria** CD ROM disponible au WHO (World Health Organisation) à Genève. Nombre de substances limité. En ligne sur www.inchem.org/pages/ehc.html
- **Syracuse Research Corporation** : propriétés physiques des substances organiques (1997) – base de données PHYSPROP (25250 substances) fournit solubilité, Kow, constante de Henry. La Syracuse Research Corporation est coéditeur, avec l'US EPA, de la suite EPIWIN. <http://www.syrres.com/esc/default.htm>
- P.H. Howard Syracuse Research Corporation **Environmental Fate Data Base (EFDB)** comprend DATALOG, CHEMFATE, BIOLOG, BIODEG – 20 000 substances sur <http://esc.syrres.com/efdb.htm>

DATALOG Banque de données bibliographiques sur 18 types de données environnementales

BIOLOG Microbial degradation data

CHEMFATE 25 types de données environnementales (voir tableau ci-joint)

BIODEG Données expérimentales sur la biodégradation

Ces banques de données sont essentiellement bibliographiques et ne renseignent pas toujours. On trouvera en annexe, outre le tableau des types de données de CHEMFATE, les résultats

obtenus pour le trichlorobenzène 1-2-3, pour le BCF et la biodégradation in situ. Les références citées sont sérieuses.

PHYSPROP : banque de données US propriétés physiques des substances

<http://www.syrres.com/esc/physprop-htm>

NICNAS site australien regroupant les données et analyses de risques de substances prioritaires pour l'Australie sur <http://www.nicnas.gov.au/publications/CAR/>

HSDB Hazard Substances Data Bank dans TOXNET regroupe les données toxicologiques et écotoxicologiques des substances <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

Les logiciels de calcul

Les plus utilisés sont ceux de l'EPI « Estimation Programme Interface » ou encore appelée EPI suite. EPIWIN 2000 version 3.20 est une suite de logiciels disponibles en version Windows auprès de l'US EPA.

Le site « EPI suite » <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pub/episuite.htm>

contient les contacts pour se procurer la suite gratuitement.

Autre site <http://cfpub.epa.gov/ecotox>

Les logiciels ont été développés par l'US EPA et la Syracuse Research Corporation (SRC).

Que trouve-t-on dans EPI suite ?

KOWWIN est un logiciel de calcul du coefficient K_{OW} de partition eau-octanol, basé sur les structures de la molécule.

Inutile de dire que les valeurs expérimentales sont préférables.

AOPWIN : est le logiciel développé par W. Meylan et P. Howard à partir du modèle d'Atkinson pour calculer la demi-vie de la substance dans l'air. Programme du SRC (voir annexe 1). Ce logiciel calcule la constante cinétique de la réaction photochimique dans l'air avec une assez bonne cohérence avec les valeurs expérimentales.

HENRYWIN : calcule la constante de Henry. Utile pour les substances dont le coefficient d'activité des solutions n'est pas constant dans tout l'intervalle de solubilité.

MPBPWIN : calcule les tensions de vapeur, les solubilités, les points de fusion, d'ébullition.

BIOWIN : calcule les vitesses de biodégradation des produits organiques traitant 7 modèles différents en milieu aérobie et anaérobie.

Préférez les résultats expérimentaux BIOWIN est un logiciel préconisé par le Règlement REACH pour les critères de persistance. Les résultats de ce logiciel ne doivent donc pas être ignorés. D'autre part le modèle doit pouvoir incorporer quelques données issues de tests, ce qui peut permettre de fournir des temps de demi-vie plus fiables.

BIOHCWIN : calcule les demi-vies des hydrocarbures dans les compartiments de l'environnement.

PC KOC WIN : calcule les K_{OC} . Préférez les résultats expérimentaux.

HYDROWIN : calcule les $\frac{1}{2}$ vies des produits hydrolysables avec catalyse acide ou basique.

BCFWIN : calcule les BCF à partir des K_{ow} . Mais il n'y a qu'une valeur de K_{ow} alors qu'il existe autant de BCF que d'espèces ! Ce modèle peut faire des dégâts en analyse de risques

LEV 3 EPI : il s'agit d'un modèle de fugacité de niveau 3 qui prédit la répartition de la substance dans l'eau, l'air, les sols et les sédiments dans des conditions stationnaires. TRES UTILE !

STPWIN ce logiciel simule une station d'épuration biologique à boues activées. C'est un programme concurrent de Simple Treat qui fait partie de la suite EUSES

Commentaires

1. De nombreux modèles utilisent des valeurs par défaut qui ne sont pas nécessairement pertinentes. En général on peut les changer, à condition d'y faire attention.
2. Lorsqu'il existe des valeurs expérimentales, elles sont souvent précisées, ce qui est très utile...
3. **Tous les organismes de réglementation utilisent ces logiciels. Il est donc utile d'en connaître les résultats pour éventuellement les contester lorsqu'ils sont différents des résultats expérimentaux, ce qui est fréquent.**
4. Les logiciels de la suite EPIWIN utilisent souvent la technique QSAR (quantitative structure activity relationship) c'est-à-dire la prévision d'une propriété d'après la structure de la molécule. Bien que très utile, cette technique n'est pas infallible. En outre pour que le logiciel puisse « lire » la structure de la molécule il faut l'écrire dans un langage codé tel que SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification).

On trouvera ci-dessous la liste complète des logiciels contenus dans la suite **EPI 3.20 (2008)**

How Do the Individual Models that Make up EPI Suite™ Work?

- **KOWWIN™**: Estimates the log octanol-water partition coefficient, $\log K_{ow}$, of chemicals using an atom/fragment contribution method.
- **AOPWIN™**: Estimates the gas-phase reaction rate for the reaction between the most prevalent atmospheric oxidant, hydroxyl radicals, and a chemical. Gas-phase ozone radical reaction rates are also estimated for olefins and acetylenes. In addition, AOPWIN™ informs the user if nitrate radical reaction will be important. Atmospheric half-lives for each chemical are automatically calculated using assumed average hydroxyl radical and ozone concentrations.
- **HENRYWIN™**: Calculates the Henry's Law constant (air/water partition coefficient) using both the group contribution and the bond contribution methods.
- **MPBPWIN™**: Melting point, boiling point, and vapor pressure of organic chemicals are estimated

**Les Propriétés Environnementales des Substances Rév 1 – Roger Papp © CNEEIC –
Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org**

using a combination of techniques. Included is the subcooled liquid vapor pressure, which is the vapor pressure a solid would have if it were liquid at room temperature. It is important in fate modeling.

- **BIOWIN™**: Estimates aerobic and anaerobic biodegradability of organic chemicals using 7 different models. Two of these are the original Biodegradation Probability Program (BPP™). The seventh and newest model estimates anaerobic biodegradation potential.
- **BioHCwin**: Estimates biodegradation half-life for compounds containing only carbon and hydrogen (i.e. hydrocarbons).
- **KOCWIN™**: Formerly called PCKOCWIN™, this program estimates the organic carbon-normalized sorption coefficient for soil and sediment; i.e. K_{OC} . K_{OC} is estimated using two different models: the Sabljic molecular connectivity method with improved correction factors; and the traditional method based on $\log K_{OW}$.
- **WSKOWWIN™**: Estimates an octanol-water partition coefficient using the KOWWIN™ program, then estimates a chemical's water solubility from this value and applicable correction factors if any.
- **WATERNT™**: Estimates water solubility directly using a "fragment constant" method similar to that used in the KOWWIN™ program.
- **BCFBAF™**: Formerly called BCFWIN™, this program estimates fish bioconcentration factor and its logarithm using two different methods. The first is the traditional regression based on $\log K_{OW}$ plus any applicable correction factors, and is analogous to the WSKOWWIN™ method. The second is the Arnot-Gobas method, which calculates BCF from mechanistic first principles. BCFBAF also incorporates prediction of apparent metabolism half-life in fish, and estimates BCF and BAF for three trophic levels.
- **HYDROWIN™**: Estimates aqueous hydrolysis rate constants and half-lives for the following chemical classes: esters, carbamates, epoxides, halomethanes, selected alkyl halides, and phosphorus esters. Estimates rate constants for acid- and base-catalyzed hydrolysis, but with the exception of phosphorus esters, not neutral hydrolysis. In addition, HYDROWIN™ identifies a variety of chemical structure classes for which hydrolysis may be significant (e.g. carbamates) and gives relevant experimental data.
- **KOAWIN**: Estimates K_{OA} , the octanol/air partition coefficient, using the ratio of the octanol/water partition coefficient (K_{OW}) from KOWWIN™ and the dimensionless Henry's Law constant (K_{AW}) from HENRYWIN™. K_{OA} has multiple uses in chemical assessment.
- **AEROWIN™**: Estimates the fraction of airborne substance sorbed to airborne particulates, i.e. the parameter ϕ (ϕ), using three different methods. AEROWIN™ results are also displayed with AOPWIN™ output as an aid in interpretation of the latter.
- **WVOLWIN™**: Estimates the rate of volatilization of a chemical from rivers and lakes; and calculates the half-life for these two processes from their rates. The model makes certain default assumptions with respect to water body depth, wind velocity, etc.
- **STPWIN™**: Using several outputs from EPI Suite™, this program predicts the removal of a chemical in a typical activated sludge-based sewage treatment plant. Values are given for total removal and three processes that may contribute to removal: biodegradation, sorption to sludge, and air stripping. The program assumes a standard system design and set of default operating conditions.
- **LEV3EPI™**: This program contains a level III multimedia fugacity model and predicts partitioning of chemicals among air, soil, sediment, and water under steady state conditions for a default model "environment". Some (but not all) system default values can be changed by the user.
- **ECOSAR™**: Estimates the toxicity of chemicals discharged to water. ECOSAR™ predicts toxicity to fish, aquatic invertebrates and algae using an extensive set of structure-activity relationships (SARs). The program estimates a chemical's acute (short-term) toxicity and, when available, chronic (long-term or delayed) toxicity.

A propos de SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification).

SMILES est un langage codé développé par O. Weininger en 1988. On pourra consulter l'article de base « Introduction to methodology and encoding rules » J. Chem. Inf. Comput. Sci. (28) 31-36.

Ce langage utilise un certain nombre de règles d'écriture : par exemple :

- la liaison simple est implicite et non représentée,
- les valeurs libres des atomes sont supposées complétées par des atomes d'hydrogène. Ainsi l'éthane est représentée CC,
- la double liaison est écrite = la triple ≠
- l'éthylène s'écrit donc C = C
- l'eau s'écrit O (hydrogène implicite)
- l'éthanol CH₃ – CH₂ OH → CCO
- les ramifications sont placées entre parenthèses –
- exemple l'acide acétique CH₃ - CO OH → CC (= O) O
- la fermeture des cycles est indiquée par des chiffres qui indiquent les atomes à relier
- ex : cyclohexane – C₆ H₁₂ → C1CCCCC1

CHEMFATE Search Parameters

CAS#:
Formula: C6H3CL3

Name: 1,2,3-TRICHLOROBENZENE

Print full reference list Yes No

Limit Search by selecting data types listed below.
NO SELECTIONS will cause ALL records for chemical to be retrieved

Number of records present for each data type is indicated next to the data type name.

- | | | | |
|----------------------------|---|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 <input type="checkbox"/> | ID-Identification | 1 <input type="checkbox"/> | BIOC-Log Bioconcentration Factor |
| 1 <input type="checkbox"/> | MELT-Melting Point | 1 <input type="checkbox"/> | HYDR-Hydrolysis |
| 1 <input type="checkbox"/> | BOIL-Boiling Point | 0 <input type="checkbox"/> | OXID-Oxidation & Other Reactions |
| 1 <input type="checkbox"/> | UV-Ultra Violet Absorption | 0 <input type="checkbox"/> | PHOT-Photolysis |
| 0 <input type="checkbox"/> | PKA-Log Acid Dissociation Constant | 0 <input type="checkbox"/> | MICD-Microbial Degradation |
| 1 <input type="checkbox"/> | LOGP-Log Octanol/Water Partition Coeff. | 0 <input type="checkbox"/> | NSYD-Degradation in Natural Systems |
| 1 <input type="checkbox"/> | WSOL-Water Solubility | 0 <input type="checkbox"/> | ECOS-Ecosystem |
| 1 <input type="checkbox"/> | VP-Vapor Pressure | 0 <input type="checkbox"/> | AIRM-Air Monitoring |
| 1 <input type="checkbox"/> | HENL-Henry's Law Constant | 0 <input type="checkbox"/> | WATM-Water Monitoring |
| 0 <input type="checkbox"/> | EVAW-Evaporation from Water | 0 <input type="checkbox"/> | SOIM-Soil Monitoring |
| 3 <input type="checkbox"/> | SOIA-Soil Adsorption Constant | 0 <input type="checkbox"/> | BIOM-Biota Monitoring |
| 0 <input type="checkbox"/> | SCOL-Soil Column Transport | 1 <input type="checkbox"/> | FIEL-Field Studies |
| 0 <input type="checkbox"/> | SRF-Soil Thin Layer Chromatography | | |

BIODEG Search Results

[Return to EFDB](#)

CAS #: 000087-61-6 Name: 1,2,3-TRICHLOROBENZENE

CAS #: 87-61-6 1,2,3-TRICHLOROBENZENE
 Parameter Type : Field Test
 Study Biodeg Eval: NE
 Half Life (days) : 1.9; 30; 21
 Oxygen Condition : NOT STATED
 Envir Sample Type: FRESHWATER
 Study Location : RHINE RIVER
 Chem Conc (ppm) : 0.008
 Fate Process Elim: NONE
 Remarks : ESTIMATED HALF-LIFE BASED ON MONITORING DATA, OXYGEN
 CONDITION NOT STATED, NEAR LOBITH AND KAMPEN; RHINE
 RIVER
 NEAR GORINCHEM & HARIN & VLIET; RHINE RIVER NEAR KAMPEN
 &
 IJSSELL
 Reference : ZOETEMAN,BCJ ET AL. (1980)

ZOETEMAN,BCJ ET AL. (1980)
 ZOETEMAN,B.C.J.; HARMSSEN,K.; LINDERS,J.B.H.J.; MORRA,C.F.H.; SLOOFF,W.;
 PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN RIVER WATER AND GROUND WATER OF THE
 NETHERLANDS.; CHEMOSPHERE.; 9:231-49.; 1980

End of Search

ANNEXE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION D'UN MODELE DE MACKAY niveau I**Ultimate distribution in the environment according to Mackay level I model
(details of calculation)****Chemical: 1,2,4-trichlorobenzene**

Fugacity Level I calculation

Temperature (C) 20

Molecular weight (g/mol) 181.45

Vapor pressure (Pa) 36

Solubility (g/m3) 36

Solubility (mol/m3) 0.20

Henry's law constant (PA.m3/mol) 181

Log octanol water part. coefficient 4.20

Octanol water part. coefficient 15848.93

Organic C-water part. coefficient 6498.06

Air-water partition coefficient 0.07

Soil-water partition coefficient 194.94

Sediment-water partition coefficient 389.88

Amount of chemical (moles) 1

Fugacity (Pa) .38552894-6

Total VZ products 2593838.94

Phase properties and compositions:

Phase :	Air	Water	Soil	Sediment
Volume (m3) :	.6000E+10	.70000E+7	.45000E+5	.21000E+5
Density(kgm3) :	.12056317E+2	.10000E+4	.15000E+4	.15000E+4
Frn org carb. :	.00000E+0	.00000E+0	.20000000E-1	.40000000E-1
Z mol/m3.Pa :	.41029864E-3	.55111600E-2	.10743558E+1	.21487116E+1
VZ mol/Pa :	.24617918E+7	.38578120E+5	.48346011E+5	.45122944E+5
Fugacity :	.38552894E-6	.38552894E-6	.38552894E-6	.38552894E-6
Conc mol/m3 :	.15818200E-9	.21247117E-8	.41419526E-6	.82839053E-6
Conc g/m3 :	.28702124E-7	.38552894E-6	.75155731E-4	.15031146E-3
Conc ug/g :	.23806708E-5	.38552894E-6	.50103820E-4	.10020764E-3
Amount mol :	.94909202E+0	.14872982E-1	.18638787E-1	.17396201E-1
Amount %	94.91	1.49	1.86	1.74

**ANNEXE 4 : CRITERES DE PERSISTANCE ET DE BIOACCUMULATION POUR
LA DEFINITION DES SUBSTANCES PBT**
selon le REGLEMENT REACH (PART C PBT assessment)

Table C.1-1: PBT and vPvB criteria according to Annex XIII of the REACH Regulation	Property	PBT-criteria
Persistence₁	- $T_{1/2} > 60$ days in marine water, or - $T_{1/2} > 40$ days in fresh- or estuarine water, or - $T_{1/2} > 180$ days in marine sediment, or - $T_{1/2} > 120$ days in fresh- or estuarine sediment, or	- $T_{1/2} > 120$ days in soil. - $T_{1/2} > 60$ days in marine, fresh- or estuarine water, or - $T_{1/2} > 180$ days in marine, fresh- or estuarine sediment, or
Bioaccumulation *		BCF > 2000 L/kg
Toxicity - NOEC < 0.01 mg/L for marine or freshwater organisms, or - substance is classified as carcinogenic (category 1 or 2), mutagenic (category 1 or 2), or toxic for reproduction (category 1, 2 or 3), or		- there is other evidence of chronic toxicity, as identified by the classifications: T, R48, or Xn, R48 according to Directive 67/

* **A noter** : le CSTEE met en doute la valeur scientifique de l'approche choisie pour caractériser les substances PBT et vPvB. Il est rejoint par le l'European Chemical Agency (Finlande) et la SETAC.(Society of Environmental Toxicology and Chemistry, société internationale non gouvernementale à but non lucratif)

CRITERES DE PERSISTANCE BIOACCUMULATION ET TOXICITE
SELON LE REGLEMENT REACH (PART C PBT ASSESSMENT)

criteria for Persistency, Bioaccumulation, and Toxicity²	Type of data	Criterion
Persistence		
Ready biodegradability test		Readily biodegradable
Enhanced ready biodegradability test		Readily biodegradable
Specified tests on inherent biodegradability Zahn-Wellens (OECD 302B)	MITI II test (OECD 302C) ≥ 70 % mineralisation (DOC removal) within 7 d; log phase no longer than 3d; removal before degradation occurs below 15%; no pre-adapted inoculum	≥ 70% mineralisation (O ₂ uptake) within 14 days; log phase no longer than 3d; no pre-adapted inoculum Not P
Biowin 2 (non-linear model prediction) and Biowin 3 (ultimate biodegradation time) or	Biowin 6 (MITI non-linear model prediction) and Biowin 3 (ultimate biodegradation time) Does not biodegrade fast (probability <0.5), and ultimate biodegradation timeframe prediction: ≥months (value < 2.2) or	Does not biodegrade fast (probability <0.5) and ultimate biodegradation timeframe prediction: ≥months (value < 2.2) P
Bioaccumulation		
Convincing evidence that a substance can biomagnify in the food chain (e.g. field data)		e.g. BMF > 1
Octanol-water partitioning coefficient (experimentally determined or estimated by QSAR) Log K _{ow} ≤ 4.5		
Toxicity		
Short-term aquatic toxicity		EC50 or LC50 < 0.01 mg/L
Short-term aquatic toxicity		EC50 or LC50 < 0.1 mg/L
Avian toxicity (subchronic or chronic toxicity or toxic for reproduction)		NOEC < 30 mg/kg food

Table R. 11-1: PBT and vPvB criteria according to Annex XIII

Property	PBT-criteria	vPvB-criteria
Persistence The assessment of the persistency in the environment shall be based on available half-life data collected under the adequate conditions, which shall be described by the registrant.	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{1/2} > 60$ days in marine water, or - $T_{1/2} > 40$ days in fresh- or estuarine water, or - $T_{1/2} > 180$ days in marine sediment, or - $T_{1/2} > 120$ days in fresh- or estuarine sediment, or - $T_{1/2} > 120$ days in soil. 	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{1/2} > 60$ days in marine, fresh- or estuarine water, or - $T_{1/2} > 180$ days in marine, fresh- or estuarine sediment, or - $T_{1/2} > 180$ days in soil.
Bioaccumulation The assessment of bioaccumulation shall be based on measured data on bioconcentration in aquatic species. Data from freshwater as well as marine water species can be used.	BCF > 2000 L/kg	BCF > 5000 L/kg
Toxicity	<ul style="list-style-type: none"> - NOEC (long-term) < 0.01 mg/L for marine or freshwater organisms, or - substance is classified as carcinogenic (category 1 or 2), mutagenic (category 1 or 2), or toxic for reproduction (category 1, 2 or 3), or - there is other evidence of chronic toxicity, as identified by the classifications: T, R48, or Xn, R48 according to Directive 67/548/EEC. 	-

Tableaux extraits des “ Guidance documents” R11, PBT assessment et Part C PBT and vPvB Assessment

Consultables sur

http://reach.jrc.it/docs/guidance_document/information_requirements_en.htm

A noter : l’European Chemical Agency a exprimé des réserves sur le caractère rigide de ces critères, que l’Agence estime non justifié, compte tenu de la complexité des phénomènes en cause. Même critique de la part d’ECETOC et de la SETAC. On peut donc s’attendre à des évolutions.

Annexe 5 : les essais OCDE de produits chimiques**Dégradation et Accumulation****Essai n° 301: Biodégradabilité Facile**

<u>OCDE 301A</u>	<u>Test Die-Away-DOC (substance soluble, non volatile)</u>
<u>OCDE 301B</u>	<u>Test d'évolution du CO₂ (substance insoluble non volatile)</u>
<u>OCDE 301C</u>	<u>Test MITI modifié (substance insoluble, volatile)</u>
<u>OCDE 301D</u>	<u>Test closed-bottle (substance insoluble, volatile)</u>
<u>OCDE 301E</u>	<u>Test criblage OCDE modifié</u>
<u>OCDE 301F</u>	<u>Test respirométrique (Sapromat)</u>

Essai n° 302A: Biodégradabilité dite intrinsèque: Méthode SCAS modifiée

Essai n° 302B: Biodégradabilité dite intrinsèque: Essai Zahn-Wellens/EMPA (substance soluble, non volatile et filtrable)

Essai n° 302C: Biodégradabilité dite intrinsèque: Essai MITI modifié (II)**Essai n° 302 D : Biodégradabilité inhérente Concawe test**

Essai n° 303A et B: Essai de simulation - Traitement aérobie des eaux usées - A: Unités de traitement par boues; B: Biofilms

Essai n° 304A: Biodégradabilité intrinsèque dans le sol**Essai n° 305: Bioconcentration: Essai dynamique chez le poisson****Essai n° 306: Biodégradabilité dans l'eau de mer****Essai n° 307: Transformation aérobie et anaérobie dans le sol****Essai n° 308: Transformation aérobie et anaérobie dans les sédiments aquatiques****Essai n° 309: Minéralisation aérobie dans les eaux superficielles - Essai de simulation de la biodégradation****Essai n° 310 : Biodégradabilité facile - dégagement de CO₂ dans des flacons hermétiquement clos (essai de l'espace libre au-dessus du liquide)**

Essai n° 311 : Essai de biodégradabilité anaérobie des composés organiques dans une boue digérée : mesure du dégagement gazeux

Essai n° 312: Lixiviation sur des colonnes de sol

Test N° 313: Estimation des émissions issues de bois traité par un produit de préservation dans l'environnement: Méthode de laboratoire applicable aux articles en bois sans revêtement qui sont en contact avec de l'eau douce ou de l'eau de mer

Essai n° 314 : Essais de simulation pour évaluer la biodégradabilité de produits chimiques rejetés dans les eaux usées

Essai n° 315 : Bioaccumulation chez les oligochètes benthiques fousseurs

Essai n° 316 : Phototransformation de produits chimiques dans l'eau - Photolyse directe

Essai ISO 11734 Biodégradabilité anaérobie

Essai OPPTS 8353400 (EPA) Anaerobic biodegradation of organic chemicals

ISO DIS 14952-1 test de simulation de la biodégradation aérobie (minéralisation) dans les rivières

LES LIGNES DIRECTRICES DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES COMPORTENT 5 SECTIONS :

SECTION 1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
SECTION 2 EFFETS SUR LES SYSTEMES BIOLOGIQUES
SECTION 3 DEGRADATION ET BIOACCUMULATION
SECTION 4 EFFETS SUR LA SANTE
SECTION 5 AUTRES NORMES

CES NORMES SONT DISPONIBLES SUR <http://www.oecd.org/env/testguidelines>

ANNEXE 6 : RAPPELS DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

Cinétique de premier ordre

- La formule $\ln C_0/C = kt$ ou $C/C_0 = e^{-kt}$ est la loi de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre 1. C'est l'intégration de l'équation $dC/dt = -kC$, où C est la concentration de la substance au temps t C₀ la concentration au temps t=0
- On peut écrire la formule de la façon suivante:

$$\ln C = -kt + \ln C_0$$

- Cette forme de la loi de vitesse intégrée indique qu'un graphique de $\ln[C]$ en fonction du temps est une ligne droite avec une pente de -k

La connaissance de 2 concentrations de la substance pour des temps connus permet de calculer la constante de vitesse k et plusieurs concentrations permettent de vérifier la pertinence du modèle de 1er ordre.

Exemple 1

La concentration de benzo-a-pyrène dans un sol a été réduite de moitié en 365 jours. Si on admet que le ruissellement et la lixiviation sont négligeables, on peut écrire une équation de biodégradation de 1er ordre :

$$0,5 = e^{-365k} \text{ d'où } k = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$$

Lorsqu'on dispose de plusieurs couples de valeurs concentration-temps, la construction de la courbe $\ln C$ fonction de t permet de vérifier que la cinétique est de premier ordre, si on obtient bien une droite, comme le montre l'exemple 2

Exemple 2 essai de dégradation par photolyse

On a soumis un échantillon de pyrène en solution dans l'eau à 0,135 mg/l à l'action d'une lampe reproduisant l'exposition solaire. On a obtenu les résultats suivants :

Temps 0 mn 0,135 mg/l, temps 10 mn 0,07 mg/l, temps 20mn 0,05 mg/l temps 30mn 0,025 mg/l, temps 40mn 0,02 mg/l, temps 50 mn 0,007 mg/l, temps 60 mn 0,00 mg/l

La courbe obtenue montre une cinétique de 1er ordre dont l'équation peut s'écrire :

$$\ln C/C_0 = -kt$$

représentée par une droite de pente k, qui est égale à 0,055 min⁻¹

Demi-vie

La **demi-vie** est définie comme le temps nécessaire pour réduire de 50% la concentration initiale C_0

D'où : $0,5 = e^{-kt}$

t étant la demi-vie. On en déduit $kt = \ln 2$ et que $t_{1/2} = \ln 2/k$ soit $0,693/k$

La demi-vie est indépendante de la concentration initiale

Exemple

Dans l'essai de photolyse du pyrène, on a trouvé que k est égal à $0,055 \text{ min}^{-1}$

La demi-vie est donc de $0,693/0,055 = 12,6$ minutes

ANNEXE 7 : Food Chain Multipliers (US EPA)

Le FCM de l'US EPA est le rapport entre le BAF d'un niveau trophique i (exprimé en concentration de la substance dans la fraction lipide du tissu) et le BCF de niveau 1, en général phytoplancton, également rapporté à la fraction lipide, et pour la fraction biodisponible de la substance dans l'eau. (Valable pour les substances non ou peu métabolisées)

Table 5-6. Food-Chain Multipliers for Trophic Levels (TLs) 2, 3, and 4 (Mixed Pelagic and Benthic Food Web Structure and $\log_{10} K_{ow} / K_{ow} = 23$)

Log K_{ow}	TL 2	TL 3 ^a	TL 4	Log K_{ow}	TL 2	TL 3 ^a	TL 4
4.0	1.00	1.23	1.07	6.6	1.00	12.9	23.8
4.1	1.00	1.29	1.09	6.7	1.00	13.2	24.4
4.2	1.00	1.36	1.13	6.8	1.00	13.3	24.7
4.3	1.00	1.45	1.17	6.9	1.00	13.3	24.7
4.4	1.00	1.56	1.23	7.0	1.00	13.2	24.3
4.5	1.00	1.70	1.32	7.1	1.00	13.1	23.6
4.6	1.00	1.87	1.44	7.2	1.00	12.8	22.5
4.7	1.00	2.08	1.60	7.3	1.00	12.5	21.2
4.8	1.00	2.33	1.82	7.4	1.00	12.0	19.5
4.9	1.00	2.64	2.12	7.5	1.00	11.5	17.6
5.0	1.00	3.00	2.51	7.6	1.00	10.8	15.5
5.1	1.00	3.43	3.02	7.7	1.00	10.1	13.3
5.2	1.00	3.93	3.68	7.8	1.00	9.31	11.2
5.3	1.00	4.50	4.49	7.9	1.00	8.46	9.11
5.4	1.00	5.14	5.48	8.0	1.00	7.60	7.23
5.5	1.00	5.85	6.65	8.1	1.00	6.73	5.58
5.6	1.00	6.60	8.01	8.2	1.00	5.88	4.19
5.7	1.00	7.40	9.54	8.3	1.00	5.07	3.07
5.8	1.00	8.21	11.2	8.4	1.00	4.33	2.20
5.9	1.00	9.01	13.0	8.5	1.00	3.65	1.54
6.0	1.00	9.79	14.9	8.6	1.00	3.05	1.06
6.1	1.00	10.5	16.7	8.7	1.00	2.52	0.721
6.2	1.00	11.2	18.5	8.8	1.00	2.08	0.483
6.3	1.00	11.7	20.1	8.9	1.00	1.70	0.320
6.4	1.00	12.2	21.6	9.0	1.00	1.38	0.210
6.5	1.00	12.6	22.8				

^a The FCMs for trophic level 3 are the geometric mean of the FCMs for sculpin and alewife.

S

Le niveau trophique 1 est le phytoplancton (Taux de lipides 0,5%)

Le niveau trophique 2 est le zooplancton (Taux de lipides 5%)

Le niveau trophique 3 est le poisson (sculpin et alewife, sorte de hareng) (taux de lipides 4 et 7%)

Le niveau trophique 4 est le salmonidé, poisson carnivore (taux de lipides 11%)

Les invertébrés benthiques sont au niveau 3 (taux de lipides 3%)

Le FCM n'est pas un BMF, lequel représente le rapport entre deux BAF successifs de niveau i et $i+1$, (normalisés en lipides) Le BMF peut se déduire de la valeur des FCM i et $i+1$

Mais la bioaccumulation par la nourriture ne dépend pas seulement du caractère lipophile de la substance, représenté par le K_{ow} , mais aussi de l'aptitude à la métabolisation des espèces.

C'est pourquoi l'US EPA précise que ces valeurs ne sont applicables que pour une métabolisation nulle.

Le BMF du TGD est un facteur de correction du BCF de la même espèce, pour tenir compte de l'apport par l'alimentation, non pris en compte par le BCF. Il ne correspond donc pas à la définition des BMF. L'usage d'un BAF mesuré dans l'environnement local supprime la nécessité de cette correction puisqu'elle prend en compte l'effet de la biodisponibilité et du métabolisme jusqu'au niveau trophique de l'espèce.

On a vu au Chapitre III que le BMF peut se déduire de tests de bioaccumulation par l'alimentation, test en cours de normalisation par l'OCDE

Source: Methodology for deriving Ambient Water Quality Criteria for the protection of human health. Technical Support Document Vol 3 Development of site specific bioaccumulation Factors EPA-822-R09-008 Sep 2009

oo