

Confrontation des résultats des modèles de transfert des dioxines et furannes à des mesures environnementales réalisées à proximité d'un incinérateur d'Ordures Ménagères



**CONFRONTATION DES RESULTATS DES MODELES
DE TRANSFERT DES DIOXINES ET FURANNES
A DES MESURES ENVIRONNEMENTALES REALISEES
A PROXIMITE D'UN INCINERATEUR D'ORDURES MENAGERES**

RAPPORT FINAL

octobre 2006

**S. DENYS – INERIS
A. ROUHAN – CAREPS
C. FEIDT – ENSAIA - INPL**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Confrontation des résultats des modèles de transfert des dioxines et furannes à des mesures environnementales réalisées à proximité d'un incinérateur d'Ordures Ménagères, 2006, 81 p, n° 05-0662/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2006

TABLE DES MATIERES

1.	CONTEXTE ET OBJECTIFS	10
2.	ETAT DE L'ART RELATIF AUX COMPARAISONS MODELES/MESURES EN EVALUATION PREDICTIVE DES RISQUES SANITAIRES.....	12
2.1	. Méthode.....	12
2.2	. Synthèse des lectures.....	12
2.2.1	Comparaison de résultats issus de la modélisation et de mesures	13
2.2.2	Comparaison de résultats de plusieurs modèles	17
2.2.3	Analyses de sensibilité	19
2.2.4	Corrélation entre les concentrations mesurées dans différents milieux.....	21
3.	LES LOGICIELS ET MODELES UTILISES	22
3.1	. Introduction.....	22
3.2	. CalTOX.....	23
3.2.1	Description générale.....	23
3.2.2	Prise en compte du transfert vers les plantes.....	24
3.2.2.1	Fugacité, capacité de fugacité et expression des flux.....	24
3.2.3	Capacité de fugacité des différents compartiments.....	25
3.2.3.1	Capacité de fugacité du compartiment racine/sol.....	25
3.2.3.2	Capacité de fugacité des racines.....	25
3.2.3.3	Capacité de fugacité de la partie aérienne des plantes.....	25
3.2.3.4	Capacité de fugacité du phloème.....	26
3.2.4	Constantes de transfert entre les compartiments	26
3.2.4.1	Entre l'air et la partie supérieure des plantes.....	26
3.2.4.2	Entre le sol profond et la plante.....	27
3.2.4.3	Entre la plante et le compartiment « sol-racine »	27
3.2.5	Prise en compte du transfert vers l'animal	28
3.3	HHRAP (Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities) 28	28
3.3.1	Description générale.....	28
3.3.2	Prise en compte du transfert vers les végétaux.....	29
3.3.3	Prise en compte du transfert vers les animaux	30
3.4	HESP (Human Exposure to Soil Pollutant)	31
3.4.1	Description générale.....	31
3.4.2	Prise en compte du transfert vers les végétaux.....	32
3.4.3	Prise en compte du transfert vers l'animal	32
3.5	Difficultés rencontrées dans l'ajustement des paramètres aux conditions de terrain.....	33
3.5.1	L'animal est en fin de chaîne	33
3.5.2	Part des différentes matrices	33
3.5.3	Particularité de la contamination via le sol.....	33

4. JEU DE DONNEES DANS LES SOLS ET LES PRODUITS ALIMENTAIRES ET COMPARAISONS MODELES / MESURES	35
4.1 Jeu de données dans les sols et les produits alimentaires.....	35
4.1.1 Définition des données nécessaires à l'étude	35
4.1.2 Critères d'exclusion	35
4.1.3 Résultats	36
4.1.4 Limites d'exploitation des données environnementales	36
4.2 Définition des paramètres d'entrée.....	36
4.2.1 Choix des communes d'étude	36
4.2.2 Les paramètres physico-chimiques et physiologiques.....	37
4.2.3 Les concentrations en congénères dans les sols utilisées pour la modélisation.....	37
4.2.4 Modélisation en I-TEQ	37
4.3 Comparaison modèle et concentration de référence	38
4.3.1 Définition de la concentration de référence.....	38
4.3.2 Calcul de l'écart relatif.....	38
5. RESULTATS DE COMPARAISON MODELES ET MESURES : CAS DES FOINS ET LES PRODUITS ANIMAUX	39
5.1 Transfert vers le foin.....	39
5.1.1 Prédiction congénère par congénère.....	39
5.1.1.1 Ecart relatifs obtenus selon HESP	39
5.1.1.2 Ecart relatifs obtenus selon HHRAP.....	40
5.1.1.3 Ecart relatifs obtenus selon CalTOX	41
5.1.2 Comparaison entre modèles	42
5.1.3 Valeur nulle ou limite de quantification comme paramètre d'entrée pour la teneur en dioxines et furannes dans les sols	43
5.2 Transfert vers les produits animaux.....	44
5.2.1 Prédiction congénère par congénère.....	44
5.2.1.1 Ecart relatifs obtenus selon HESP	44
5.2.1.2 Ecart relatifs obtenus selon HHRAP.....	45
5.2.1.3 Ecart relatifs obtenus selon CalTOX	46
5.2.2 Comparaison entre modèles	47
5.2.3 Valeur nulle ou limite de quantification comme paramètres d'entrée pour la teneur en dioxines et furannes dans les sols et les foins.....	49
6. APPORTS EN DIOXINES ET FURANNES CHEZ L'HOMME	52
6.1 Contraintes et définition des objectifs	52
6.1.1 Modélisation de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel à partir des concentrations dans les matrices environnementales	52
6.1.2 Modélisation de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel à partir des mesures à l'émission de l'incinérateur.....	53
6.2 Méthode	54
6.2.1 Données d'émission en dioxines et furannes utilisées.....	54
6.2.2 Donnée de sortie exprimée selon CalTOX.....	55
6.3 Résultats.....	56

7.	DISCUSSION GENERALE	58
7.1	Pertinence du jeu de données	58
7.2	Incertitudes liées aux phénomènes modélisés	59
8.	CONCLUSION	60

ANNEXES	62
----------------------	-----------

Annexe 1 : Paramètres nécessaires pour estimer la concentration dans le lait selon HESP	63
-----------------------------------------------------------------------------------------------	----

Annexe 2 : Paramètres nécessaires pour estimer la concentration dans le lait selon	64
------------------------------------------------------------------------------------------	----

Annexe 3 : Ecart relatifs obtenus avec HESP pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	65
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Ecart relatifs obtenus avec HESP pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	67
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Annexe 4 : Ecart relatifs obtenus avec HHRAP pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	69
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Ecart relatifs obtenus avec HHRAP pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	71
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Annexe 5 : Ecart relatifs obtenus avec CalTOX pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	73
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Ecart relatifs obtenus avec CalTOX pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières	75
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

GLOSSAIRE	77
------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE	78
----------------------------	-----------

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Variabilité de l'ingestion de sol chez le ruminant.....	34
Tableau 2 : Bilan des données environnementales de dioxines disponibles initialement et exploitables dans l'étude.....	36
Tableau 3: Communes utilisées pour la comparaison entre prédictions et mesures avec caractéristiques des valeurs initiales	37
Tableau 4 : Coefficients d'équivalent toxique et log Kow des congénères	38
Tableau 5 : Valeurs mesurées et prédites dans les foins en I-TEQ	42
Tableau 6 : Impact du choix relatif à la concentration (en pg/g) en dioxines et furannes dans les sols sur la concentration prédite dans les foins. Comparaison avec la valeur mesurée.....	43
Tableau 7 : Données de dispersion utilisées et obtenues à partir des données de dispersion d'ARIA Technologies	54
Tableau 8 : Concentrations en dioxines et furannes prédites par CalTOX pour une concentration fictive d'émission de 100 ng.m ⁻³ . Concentrations moyennes maximales mesurées sur les communes les plus exposées.	57

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Ecart relatif (%) des prédictions des teneurs en chloroforme et tetrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la laitue (0 %), en utilisant le modèle empirique de Briggs	16
Figure 2: Ecart relatif (%) des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue (0 %) en utilisant le modèle empirique de Briggs	16
Figure 3 : Schéma de principe de CalTOX	23
Figure 4 : Schéma de principe du modèle proposé dans les documents de HHRAP	29
Figure 5 : Schéma de principe de HESP	32
Figure 6 : Ecart relatif pour Albertville selon HESP	39
Figure 7 : Ecart relatif pour Essert Blay selon HESP	40
Figure 8 : Ecart relatif pour Albertville selon HHRAP	40
Figure 9 : Ecart relatif pour Esserts-Blay selon HHRAP	41
Figure 10 : Ecart relatif pour Albertville selon CalTOX	41
Figure 11 : Ecart relatif pour Essert- Blay selon CalTOX	42
Figure 12 : Ecart relatif pour Albertville selon HESP	44
Figure 13 : Ecart relatif pour Esserts-Blay selon HESP	45
Figure 14 : Ecart relatif pour Albertville selon HHRAP	45
Figure 15 : Ecart relatif pour Esserts-Blay selon HHRAP	46
Figure 16 : Ecart relatif pour Albertville selon CalTOX	46
Figure 17 : Ecart relatif pour Esserts-Blay selon CalTOX	47
Figure 18: Comparaison des données prédites par les 3 modèles pour Esserts-Blay	48
Figure 19 : Comparaison des écarts-relatifs obtenus avec LQ ou valeur nulle selon HESP....	50
Figure 20 : Comparaison des écarts-relatifs obtenus avec LQ ou valeur nulle selon HHRAP	51
Figure 21 : Concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel prédites par CalTOX en fonction des concentrations fictives à l'émission de l'incinérateur.	56

RESUME

Les modèles d'exposition utilisés en évaluation des risques sanitaires permettent, à partir de paramètres d'entrée, d'estimer les concentrations de substances inorganiques ou organiques dans les différents compartiments de la chaîne alimentaire. Dans la pratique actuelle, le choix des équations et des logiciels est laissé libre. Face à la diversité des modèles ou logiciels existants dans la littérature, la difficulté est alors de sélectionner avec pertinence un outil afin de mener à bien l'évaluation du risque.

L'objectif de ce travail est de comparer les prédictions de trois modèles utilisés couramment en évaluation du risque sanitaire à des données mesurées dans des matrices environnementales pour les étapes de transfert de dioxines et furannes dans les végétaux (foins) et les produits animaux (lait) échantillonnés à proximité de l'incinérateur de Gilly/isère. Les modèles utilisés sont HESP, HHRAP et CalTOX. Les concentrations dans les végétaux ont été modélisées à partir des teneurs en dioxines et furannes mesurées dans les horizons superficiels de sol de huit communes présentant des contaminations variables et les concentrations dans le lait ont été modélisées à partir des mêmes concentrations dans les sols et des concentrations dans les foins. Les teneurs prédites dans les foins ou le lait ont été comparées aux teneurs mesurées dans ces mêmes matrices pour les mêmes communes. La comparaison entre donnée modélisée et mesure s'est faite par le calcul d'un écart relatif. Les résultats ont montré d'importantes différences dans les prédictions entre les trois modèles utilisés. Les écarts relatifs les plus faibles, pour le transfert vers les végétaux, sont obtenus avec HESP. Pour ce qui est du transfert vers le lait, les écarts relatifs les plus faibles sont obtenus avec HHRAP. En dépit d'une modélisation plus complexe des mécanismes de transfert vers les végétaux, les écarts relatifs obtenus avec CalTOX sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec HHRAP.

Il est important de relativiser les conclusions obtenues à l'issue de cette étude. En effet, l'acquisition du jeu de données utilisées comme paramètres d'entrée ou pour effectuer les comparaisons aux valeurs prédites s'est faite indépendamment des objectifs de cette étude : Les données n'ont pas été recueillies pour l'ensemble des matrices nécessaires à la reconstitution de la chaîne alimentaire et pas avec les précisions nécessaires en terme d'exposition et de description des congénères. Pour ces raisons et pour des limites méthodologiques de certains des modèles, les comparaisons modèles/mesures et entre modèles n'ont pas pu être réalisées au niveau de l'homme. En outre, l'absence de données relatives à certaines voies de transfert a eu pour conséquence la non prise en compte de ces voies comme le dépôt et transfert foliaire des dioxines et furannes. Ce point induit une forte incertitude sur la fiabilité de la prédiction réalisée. L'implication de plusieurs laboratoires pour l'analyse des matrices a induit également une incertitude importante sur la qualité du jeu de donnée.

Cette étude montre des différences importantes entre les différents modèles disponibles. C'est pourquoi, lorsque cela est possible, il faut privilégier la mesure réfléchiée à la modélisation. Dans le cadre de scénarios prédictifs où seul le recours à la modélisation est possible, la connaissance des mécanismes mis en œuvre dans le transfert des polluants vers les chaînes alimentaires ainsi que les sources d'incertitudes des modèles utilisés semblent être fondamentaux à connaître avant l'utilisation de tels modèles. En outre, l'utilisation du logiciel CalTOX particulièrement complexe dans le cadre du transfert vers le végétal a ici montré que la complexité ne garantissait pas le succès de la prédiction.

Mots clés : CalTOX, HESP, HHRAP, dioxines et furannes, modélisation, mesures environnementales

ABSTRACT

In human health risk assessment procedure, multimedia software are currently used to predict concentration of contaminants in produces consumed by Humans. Prediction is based on the utilization of either empirical or mechanistic models among which the most accurate has to be selected. This choice is crucial as it controls the accuracy of the risk assessment.

Objective of this work was to compare the predictions of the concentrations in dioxins and furans with available measures of these substances for several products entering the Human food chain: plants (hays) and animal products (cow milk), sampled in the area of the waste combustor of Gilly/Isère (France). Three software were used: HESP, HHRAP and CalTOX. Hays concentrations were modeled from those of dioxins and furans measured in the superficial soil horizons. Milk concentration were predicted both from soil and plants concentrations. To compare predicted and measured data, relative deviation values were calculated.

Results showed important variation among the three models. Concerning the transfer to plants, lower relative deviation values were obtained with HESP whereas they were obtained using HHRAP in the case of the milk transfer. Despite a higher complexity in the mathematical formalism of CalTOX concerning the description of the contaminants transfer to plants relative deviations obtained with this software were of the same order of magnitude than those obtained using HHRAP.

Conclusions from this study have to be discussed regarding the high level of uncertainty associated to the different steps of the study. Indeed, input parameters and data used to calculate the relative deviation were obtained independently from this study and no critical analysis of these values was possible. Concerning the data used for soil concentrations in dioxins and furans, no information regarding sampling strategy was available. Moreover depending on the sampling point, two or three analytical laboratories were involved in the congeners analysis. Concerning the modeling of the plant transfer, no information regarding the congeners distribution in the atmosphere (particulate or gaseous phase) was available. Thereby consideration of the foliar transfer of the molecules was impossible. Concerning the modeling of the dioxins and furans transfer in the milk, no information was available regarding the feed composition of animals. These lacking information induced strong bias in the final results of the work. For these reasons, calculation and comparison of dose exposure of dioxins and furans to Man were not achieved.

However, the results showed important discrepancies among the models and general trends or conclusions about any congeners were difficult to describe. The work done here shows that a direct and an accurate measurement on the concentration of the contaminant in the different matrix consumed by Humans has to be preferred to modeling. In the case of predictive scenarios, the operator needs to have basic knowledge about transfer mechanisms of pollutants in the food chain and has to be aware of the degree of uncertainty associated to these models.

Keys words : CalTOX, HESP, HHRAP, dioxins and furans, modelisation, environmental mesures

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'évaluation des risques sanitaires est, pour des raisons réglementaires, essentiellement centrée sur les installations et la question soumise à l'évaluateur peut donc se ramener à savoir "Quels sont les risques sanitaires liés aux émissions de telle installation".

L'approche qui consiste à mesurer les polluants dans les milieux permet d'appréhender l'exposition globale des milieux c'est à dire l'impact d'installations industrielles, mais également l'impact des autres sources locales (agricoles, tertiaires...) et des sources de pollution à plus grande échelle. Les mesures environnementales présentent l'intérêt de pouvoir approcher l'exposition globale humaine, qui, en terme de santé publique, a un intérêt bien plus grand que la caractérisation des risques d'une seule source.

Dans le cadre de la réglementation, l'évaluateur a donc recourt à la modélisation des émissions de l'installation puis à la modélisation des transferts des polluants le long de la chaîne alimentaire, jusqu'à l'homme, de façon à caractériser le risque sanitaire strictement imputable à l'installation étudiée. La modélisation présente, elle, l'avantage de pouvoir évaluer des situations fictives et en particulier les conceptions futures des installations, ce qui n'est pas accessible par les mesures.

La modélisation repose sur un certain nombre d'équations, qui retranscrivent plus ou moins bien et plus ou moins complètement l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans le parcours des polluants de la source d'émission à l'exposition des populations. Plus les phénomènes pris en compte sont nombreux, plus le modèle est complexe et *a priori* complet, ce qui a pour corollaire le nombre, plus important, de paramètres à renseigner dans les équations de transfert. Or, au vu de l'importance du nombre de ces paramètres et des contraintes financières et de temps attachées aux études d'évaluation des risques sanitaires, les valeurs des paramètres relatives au site étudié, sont extraites de la littérature à défaut d'être recherchées de façon spécifique.

La non spécificité des valeurs introduites dans les modèles a un impact très inégal selon les variables. Les analyses de sensibilité permettent d'éclairer sur l'influence des hypothèses choisies par l'évaluateur et donc d'estimer l'incertitude liée aux résultats. Mais en pratique, toujours pour des raisons économiques et de temps, auxquelles s'ajoutent la complexité de maîtrise des méthodes d'analyse de sensibilité, cet exercice n'est que rarement pratiqué.

Si l'évaluateur a conscience de l'incertitude inhérente à l'évaluation des risques sanitaires, il est difficile de l'expliquer, sans l'avoir quantifiée, aux gestionnaires de risques et aux populations non expertes. Il s'en suit une certaine méfiance, en particulier du public, vis à vis des résultats, qui se transforme souvent en une méfiance à l'égard de l'intégrité de l'évaluateur et du commanditaire de l'étude (qui est souvent l'industriel en question).

Devant tant d'incertitudes, associées à des enjeux industriels si importants, il est donc étonnant que la communauté scientifique et les organismes publics n'aient pas émis d'avis sur la validité des modèles de dispersion et d'exposition utilisés couramment en évaluation des risques sanitaires en France. Des éléments de réponse existent déjà, mais la question est vaste et complexe car il s'agit à la fois des modèles de dispersion et des modèles d'exposition et qu'ils sont très nombreux.

Cette étude propose d'apporter une modeste contribution à la connaissance sur la validité des modèles d'exposition. Il ne s'agira donc pas là des modèles de dispersion qui sont une étape préalable à la modélisation de l'exposition et qui pourraient également faire l'objet d'une investigation particulière. Des travaux ont d'ailleurs été menés sur ce sujet par l'Ecole Centrale de Lyon pour RECORD (2002, 2005). Les modèles d'exposition étudiés seront choisis parmi ceux utilisés couramment en France en évaluation de risques sanitaires et la

validité des résultats sera testée par **comparaison des résultats des modèles entre eux** et par **comparaison des résultats des modèles dans les différents milieux environnementaux avec des mesures réalisées dans l'environnement**. Cette dernière comparaison s'accompagne des précautions relatives à la comparaison de résultats calculés pour une source d'exposition (à partir de la modélisation) et de résultats relatifs à l'ensemble des sources d'exposition en un point donné (à partir des mesures environnementales). Un des moyens de s'affranchir de cette différence est de trouver un site pour lequel le polluant étudié n'émane que de l'installation dont on modélise les émissions et de restreindre les mesures environnementales à la zone d'impact des émissions de l'installation. Ce cas théorique est sans doute inexistant.

Nous avons cependant pensé que la masse d'analyses environnementales de dioxines et furannes, réalisée dans le cadre des mesures sanitaires prises autour de l'incinérateur de Gilly-sur-Isère à partir du 25 octobre 2001 (plus de 500 mesures environnementales) présentait des avantages pour un tel travail. D'abord, les émissions de dioxines et furannes, sans être spécifiques de l'incinérateur (cas d'étude théorique idéal), ont été très importantes dans les années précédant la fermeture de l'incinérateur ce qui laisse supposer que la contamination des milieux est en grande partie imputable aux émissions de l'incinérateur, même si la part exacte n'a pas été déterminée. Ensuite, l'ampleur de la campagne d'analyse qui a été mise en place dans le cadre de la surveillance sanitaire, permet de disposer, actuellement, de plus de 500 analyses dans les milieux environnementaux. Dans cette étude, le site de Gilly-sur-Isère aurait pu être anonymisé car il a été choisi pour le grand nombre d'analyses environnementales qui s'y rapportaient et non pas dans l'objectif d'apporter de nouveaux éléments d'informations aux populations ou aux gestionnaires. Les mesures réalisées autour de Gilly-sur-Isère ne sont qu'un exemple d'application d'une réflexion qui porte sur la confrontation des mesures environnementales et des résultats de la modélisation en général.

2. ETAT DE L'ART RELATIF AUX COMPARAISONS MODELES/MESURES EN EVALUATION PREDICTIVE DES RISQUES SANITAIRES

Quelques éléments bibliographiques ont été recherchés en vue de savoir si des travaux, similaires à l'étude ici présentée, avaient déjà été menés, dans quelles conditions et quelles en étaient les conclusions.

L'objectif de cette étude n'est pas de réaliser une synthèse de l'état des connaissances sur les études de comparaison de résultats de modèles et de mesures environnementales. Bien qu'il présenterait sans doute un intérêt, ce travail serait d'une plus grande ampleur. Il s'agit plutôt d'avoir une idée de ce qui a déjà été fait sur le sujet afin de replacer les résultats de cette étude dans un contexte plus large.

2.1. Méthode

Les recherches bibliographiques ont essentiellement été effectuées dans la base de données Medline et la base de données du Réseau Santé-Déchets (RSD) car les recherches à partir de moteurs généralistes comme Google n'ont pas abouti sur des sujets aussi pointus que celui qui nous intéresse ici.

Dans la base de données du RSD, la recherche a été effectuée à partir des mots clefs anglais "model" et "modélisation". Il a ensuite été effectué une sélection d'articles, sur titre, en privilégiant ceux qui évoquaient l'étude de la comparaison de modèles entre eux ou de modèle avec des mesures. 15 articles ont ainsi été sélectionnés sur une centaine.

La base de données Medline, beaucoup plus vaste, n'a pas été interrogée à partir des mêmes mots clefs qui sont trop génériques pour une base de données scientifiques si importante. Même le croisement des mots clefs anglais "model" et "measure" est insuffisant (plus de 29 000 références). L'expression anglaise "dioxin" n'a pas été utilisée car elle rapporte à elle seule plus de 10 000 références (même le croisement de "model" et de "dioxin" rapporte quelques 1000 références) et le sujet de cette étude porte sur les modèles, plus que sur les dioxines, qui sont une application opportuniste due à la disponibilité des données de mesures. Finalement l'investigation a donc été menée par les noms des modèles susceptibles d'être étudiés. Le mot clef "CalTOX" a rapporté 10 références, le mot clef "HESP", accompagné du début du développement du sigle ("human exposure") pour se limiter au champ des modèles d'exposition, rapporte 4 références et le mot "HHRAP" a rapporté 1 référence. Les références mentionnées dans les articles ainsi sélectionnés ont permis d'élargir les références consultées à quelques articles supplémentaires.

2.2. Synthèse des lectures

Les articles consultés qui traitent de la confrontation des résultats d'une modélisation de l'exposition avec des résultats de mesures environnementales sont peu nombreux. Les autres articles, qui peuvent avoir un intérêt dans le cadre de cette étude sont relatifs à la comparaison de résultats de modèles entre eux ou de résultats de mesures entre elles ou sont des analyses de sensibilité. Quelques-uns sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

2.2.1 Comparaison de résultats issus de la modélisation et de mesures

La publication la plus récente est française (Dor F. *et al.*, 2003) ce qui prouve un intérêt certain des experts en santé publique pour ce sujet en France. Les sites d'étude sont 3 usines à gaz de la compagnie Gaz de France situés en région parisienne. Il est comparé des doses d'exposition au pyrène calculées par 4 modèles (HESP, AERIS, CLEA et CalTOX) avec les concentrations en 1-hydroxypyrene, le principal métabolite du pyrène, mesuré dans les urines. Les résultats des 4 modèles sont cohérents. Ils diffèrent (d'un facteur 7 à 80) en fonction du scénario relatif à l'occupation du temps des personnes (scénario "bureau", essentiellement d'intérieur, scénario "extérieur" et scénario mixte). Les 2 modèles les plus proches des mesures sont CalTOX et HESP, parfois en surestimation, d'autres fois en sous-estimation des mesures, en fonction des scénarios testés, mais aussi en fonction des sites sur lesquels les prélèvements de sol ont été effectués. L'autre différence testée est la concentration initiale de pyrène dans les sols : quand les concentrations sont élevées, les doses modélisées sont surestimées par rapport aux mesures et plus les concentrations dans les sols sont faibles, plus les résultats des modèles sont proches des mesures (moins d'un facteur). Les différences observées sont dues aux différences entre les systèmes d'équations des 4 modèles, mais il est difficile, de l'avis des auteurs eux-mêmes, d'affiner plus les explications justifiant les différences.

Il ressort de cet article :

- La nécessité de spécifier le plus complètement possible les paramètres relatifs au site, en particulier, au niveau des scénarios d'exposition, le partage entre le temps passé en extérieur et le temps passé en intérieur,
- L'influence des concentrations auxquelles sont exposées les populations sur le rapport entre les concentrations modélisées et celles mesurées. Autrement dit, l'ajustement du modèle aux mesures dépend de la gamme de concentrations à laquelle la population est exposée.

Cet article est le seul recueilli mettant en parallèle, des résultats de modélisation à partir de concentrations dans les sols et des doses internes (chez l'homme). Les autres articles comparent des résultats de modélisation avec des mesures dans des milieux intermédiaires de la chaîne alimentaire humaine.

L'article de Yoshida K. *et al.* (2001) compare les résultats de la modélisation des dioxines et furannes émis par un incinérateur vers le sol, avec des mesures dans le sol. Il analyse donc l'une des premières étapes du transfert des polluants de l'émission jusqu'à l'homme. Parmi les paramètres pris en compte dans les équations de transfert, l'auteur a noté une variabilité importante des résultats en fonction des paramètres météorologiques choisis. Les résultats obtenus par les équations de transfert sont corrélés avec moins d'un facteur 3 avec les mesures dans les sols.

Nouwen J. *et al.* (2001) présentent également une comparaison des résultats de la modélisation des dioxines et furannes dans le sol à partir des émissions de 2 incinérateurs avec des résultats d'analyses de sols (Belgique). Les résultats de la modélisation sont discordants avec les mesures de sols, ce que les auteurs attribuent à l'existence d'autres sources de contamination du sol en dioxines et furannes. Les apports humains sont ensuite modélisés (modèle mathématique VLIET-HUMAAN) à partir des dépôts au sol mais sans qu'ils soient validés par d'autres mesures dans des milieux de transfert intermédiaires (produits végétaux ou animaux). L'objectif du travail de Nouwen J. *et al.* est de gérer le risque lié à l'exposition des populations résidentes et non de travailler sur l'étude et la validité d'un modèle d'exposition. Par contre, il est intéressant de souligner que cette évaluation des risques

sanitaires a été complétée par des études chromosomiques sur les cellules sanguines des enfants de la zone d'étude dont les résultats ont été comparés à ceux d'un groupe témoin. L'évaluation des risques sanitaires a donc été considérée, à juste titre, comme l'un des éléments d'aide à la gestion des risques.

Les auteurs ont montré que les risques sanitaires étaient dépendants des habitudes de consommation, en particulier de produits locaux, et du poids des personnes étudiées, amenant les enfants à des risques plus élevés que les adultes. Par contre, à titre indicatif, les observations chromosomiques n'ont pas montré de différence entre le groupe exposé et le groupe témoin alors que l'évaluation des risques sanitaires a montré que des risques pouvaient ne pas être exclus pour les émissions les plus anciennes (avant 1980).

L'article de Meneses M. M. *et al.* (2003) va un peu plus loin dans l'étude de la chaîne en comparant les résultats de la modélisation des émissions d'un incinérateur obtenus avec un modèle à simple compartiment (air-sol-végétaux) avec des mesures dans les sols, mais aussi dans les végétaux.

Il ressort de cet article :

- l'importance de ne pas considérer la tetrachlorodibenzo(para)dioxine (TCDD) comme représentant l'ensemble des congénères à cause des propriétés différentes de transport d'un congénère à l'autre.
- la nécessité de distinguer les phases particulaires et gazeuses dans les émissions de dioxines car la végétation fixe plus rapidement la phase gazeuse, et pour quelques congénères, une faible fraction de dioxines et furannes sous forme vapeur peut contribuer à la part la plus importante incorporée dans les tissus des feuilles.

Toujours pour ce qui concerne les milieux environnementaux, l'article de Castiglioni S. *et al.* (2003) présente les résultats de la modélisation (modèle EMEA) de la quantité de médicaments consommée (poids estimé pour une zone géographique donnée) qui se retrouve dans les rivières. Ces résultats sont comparés avec la mesure des médicaments dans la rivière Po (Italie). Le modèle tient compte du taux de métabolisation des médicaments dans l'organisme, du taux de dégradation des molécules dans l'environnement et dans les stations d'épuration, de la demi-vie dans l'eau et du laps de temps à compter entre l'émission des molécules et leur présence dans l'environnement. Les concentrations modélisées donnent une bonne approximation des mesures dans 40 % des cas. Dans les 60 % de cas restants, la moitié diffère d'un ordre de grandeur de 1 et l'autre moitié de 2 ordres de grandeur.

Une étape supplémentaire dans la chaîne alimentaire humaine et donc du nombre d'hypothèses de transfert supplémentaires prises en compte est franchi dans la publication de Douben P.E.T. *et al.* (1997). Il compare les résultats de la modélisation dans les végétaux et dans le lait de vaches à partir des concentrations atmosphériques. Les données sont relatives au Royaume-Uni. La modélisation des transferts est réalisée selon 3 approches différentes. Il ressort de l'utilisation de ces 3 systèmes d'équations de transfert que :

- les équations ne prenant pas en compte la photodégradation des molécules dans les végétaux surestiment les concentrations mesurées dans l'herbe.
- les écarts entre les résultats issus des équations de transfert et les mesures dans le lait peuvent ne pas varier dans le même sens entre les dioxines d'une part et les furannes d'autre part et/ou au sein d'une même famille entre des molécules ayant des degrés de chloration différents.

Les 3 modèles (difficiles à décrire simplement ici) présentent des résultats ayant des écarts de moins d'un facteur 10 avec les mesures environnementales dans les végétaux et dans le lait, ce qui satisfait les auteurs, comme dans les publications présentées précédemment.

Une étude plus ancienne (Huijsmans K.G.A. *et al.*, 1995) montre par contre des différences importantes entre les résultats obtenus avec le modèle et les concentrations mesurées. Il est comparé les résultats du modèle CSOIL du RIVM, qui calcule des concentrations dans l'herbe, dans les endives et dans l'air intérieur à partir des concentrations dans les sols, avec des mesures environnementales dans ces végétaux. Les paramètres accessibles du modèle sont spécifiques au site d'étude. Les concentrations calculées dans les végétaux peuvent être plus élevées (en général d'un facteur 4) ou moins élevées (en général d'un facteur 2) selon les éléments traces testés. Les concentrations calculées dans l'air intérieur peuvent être beaucoup plus élevées que les concentrations mesurées (de 36 à 650 000 fois pour les BTEX et de 2 à 690 fois pour le trichloréthylène et le tetrachloréthylène, mais sont moins élevées d'un facteur 1,5 à 2 pour le tetrachloréthylène calculé dans l'un des 2 intérieurs testés). Les auteurs recommandent un meilleur ajustement du modèle au site étudié et une validation systématique du modèle avec des mesures environnementales jusqu'à maîtrise du sens des résultats modélisés par rapport aux concentrations mesurées.

Dans le cadre du programme SACARTOM, qui traite des méthodes prédictives de caractérisation de la contamination des végétaux exposés à un site pollué, l'INERIS a comparé différents modèles de transfert sol- plante de composés organiques (solvants chlorés, hydrocarbures aromatiques polycycliques et benzène, toluène, éthylbenzène et xylène). Les modèles testés sont la relation empirique de Briggs (3.4.2) utilisée dans le modèle HESP et des modèles tenant compte de la physiologie végétale, avec des données obtenues après cultures de végétaux sur des sols contaminés et obtenues en conditions contrôlées de laboratoire. Les travaux effectués dans le cadre de ce programme ont permis de montrer, entre autres, que la complexité d'un modèle et des paramètres mis en œuvre n'assure pas l'efficacité de la prédiction des teneurs en polluant organique dans les organes consommés. En effet, les écarts relatifs du modèle par rapport à la mesure réalisée sur l'échantillon végétal varient fortement d'un modèle à l'autre et d'une substance à l'autre. En conséquence, il est difficile de préconiser un modèle particulier de façon systématique, pour la prédiction des teneurs d'une substance dans un organe consommé. Pour certaines des substances choisies dans et pour un modèle particulier, les concentrations prédites peuvent être du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les végétaux pour une molécule aux propriétés physico-chimiques données, mais inadaptées pour d'autres substances aux propriétés différentes. Pour la relation de Briggs, utilisée dans le modèle HESP, il a été notamment possible de montrer qu'elle surestime de façon importante certaines concentrations, en particulier celles des molécules légères et volatiles. Ainsi, systématiquement, la relation de Briggs surestime les concentrations en naphthalène, en anthracène, et de façon encore plus importante, les teneurs en chloroforme et tetrachloroéthylène (exemple pour les feuilles de laitue, Figure 1).

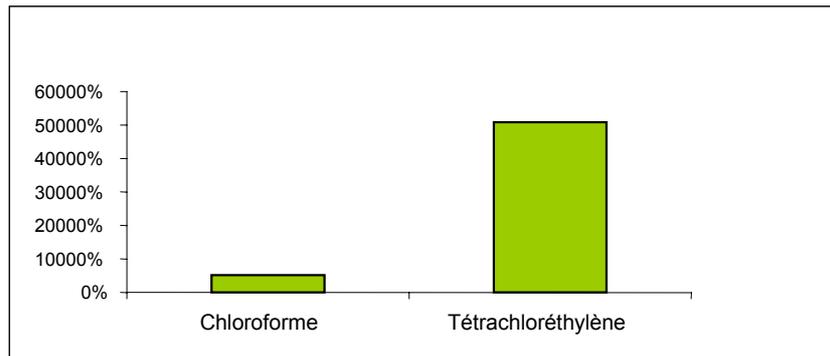


Figure 1 : Ecart relatif (%) des prédictions des teneurs en chloroforme et tetrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la laitue (0 %), en utilisant le modèle empirique de Briggs

Pour de tels composés, cette relation pourra donc être très majorante, ce qui se répercutera sur le résultat final de l'analyse de risque. Pour des composés plus lourds et moins volatils (cas du benzo(a)pyrène et de l'anthracène), la relation de Briggs se rapproche de la concentration de référence (Figure 2 pour les HAP).

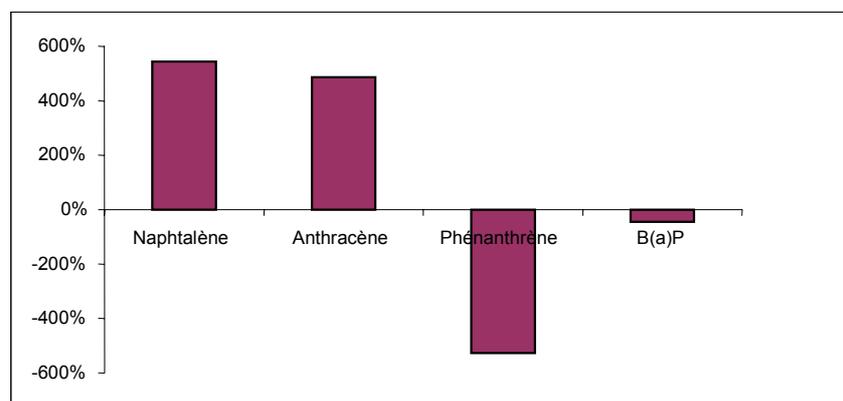


Figure 2: Ecarts relatifs (%) des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue (0 %) en utilisant le modèle empirique de Briggs

Enfin, il nous paraît intéressant de signaler l'étude de Hough R.L. *et al.* (2003) qui présente les résultats d'une modélisation des risques pour l'homme à partir des concentrations en éléments traces dans les sols. Cette étude prend place dans le contexte de réhabilitation des anciennes friches industrielles de la région des Midlands au Royaume-Uni et des questions qui en découlent sur les risques pour la santé humaine. Les éléments traces étudiés sont le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc. D'un point de vue modélisation, il apparaît que le plomb est moins bien transféré dans les légumes consommés que les autres éléments traces étudiés. D'une façon plus générale, cette étude a permis de déterminer les zones les plus fortement exposées et quel scénario (zone géographique couplée à habitudes de consommation de produits locaux) pouvait amener à des risques pour la santé humaine. Ainsi certains secteurs trop contaminés ont été exclus d'une possible reconstruction ou feront l'objet de méthodes de réhabilitation appropriées.

Cette étude présente l'avantage de prendre en compte les principales voies d'exposition, c'est-à-dire non seulement l'ingestion de produits agricoles (locaux), mais également l'ingestion de produits non locaux, l'inhalation de poussières et l'ingestion de terre. Par contre, les produits animaux locaux ne sont pas pris en compte dans cette étude, peut-être en correspondance avec l'absence de produits animaux élevés sur le site étudié. Enfin, dans l'intérêt du sujet traité

dans ce rapport, il est regrettable que les résultats de la modélisation dans les produits agricoles n'aient pas été comparés à des résultats d'analyses d'éléments traces dans des produits agricoles qui auraient poussé sur le terrain étudié.

Comparaison de résultats issus de la modélisation et de mesures

Les quelques articles étudiés portent sur une grande variété de milieux (dose interne, sol, eau, végétaux et lait de vaches). Les conclusions sont relatives à des modèles et des composés particuliers, étudiés dans certaines conditions et testés pour certains paramètres, ce qui ne permet pas de généraliser les conclusions à l'ensemble des composés et à toutes les conditions d'utilisation des modèles.

D'une façon générale, un modèle n'est pas "bon" ou "mauvais", tout dépend des conditions dans lesquelles il est utilisé (composés étudiés, gamme de concentration, ...). Or les limites d'utilisation des modèles ne sont jamais présentées de façon exhaustive pour l'ensemble des paramètres. Les auteurs restent satisfaits des résultats jusqu'à des facteurs 10 de différence entre les concentrations modélisées et celles mesurées. Cependant dans l'objectif de l'évaluation des risques sanitaires, il est important de connaître qu'elles sont les conditions qui permettent une surévaluation du risque sanitaire et celles qui amènent à une sous-estimation du risque sanitaire. Une modélisation sous-estimant l'exposition des populations va à l'encontre du principe de précaution de majoration des hypothèses de travail. Quant aux sur-estimations, il est intéressant qu'elles ne soient pas démesurées de façon à ce que les conclusions de la caractérisation des risques et la gestion des risques ne soient pas disproportionnées par rapport aux conclusions qui auraient été prises à partir des mesures dans les milieux.

2.2.2 Comparaison de résultats de plusieurs modèles

Cinq publications relatives à la comparaison de modèles entre eux sont présentées dans ce paragraphe : 3 concernant CalTOX et 1 concernant HESP.

Huijbregts M. A. J. *et al.* (2005) ont testé 365 composés avec 2 modèles, CalTOX et USES-LCA (Uniform System for Evaluation of Substances adapted for Life-Cycle Assessment). Ils ont calculé un facteur d'incertitude à partir des doses obtenues avec chacun des 2 modèles. Ils ont d'abord utilisé les logiciels avec leurs valeurs par défaut et ils ont ensuite ajusté les deux modèles quant à leurs dimensions, leurs équations et leurs données d'entrée. Comme attendu, plus les modèles sont ajustés, plus le facteur d'incertitude calculé est proche de 1. Mais l'amélioration n'est pas identique selon que la source d'émission est l'air, l'eau ou le sol et selon que les apports sont respiratoires ou digestifs. Les différences de doses ingérées calculées par les 2 modèles sont moins importantes à partir des émissions aériennes qu'à partir des dépôts au sol. Ce résultat peut surprendre puisque les calculs réalisés à partir des émissions aériennes nécessitent des transferts supplémentaires par rapport aux données de dépôts au sol. Cette publication, récente, a le mérite de tester un grand nombre de composés et de montrer les améliorations apportées par chacun des ajustements réalisés.

Les auteurs rappellent les résultats de publications antérieures qui montrent que les différences liées aux paramètres chimiques par défaut des molécules étudiées (comme par exemple le taux de dégradation des molécules), augmentent les doses ingérées d'un facteur 50 et que les différences de paramètres paysagers et de caractéristiques humaines augmentent les doses ingérées d'un facteur 10.

Les autres articles portent sur un nombre plus restreint de composés.

Chang S.-H. *et al.* (2004) compare CalTOX avec un autre modèle américain, RBCA (Risk-based corrective action) créé en 2000. Les objectifs des 2 modèles sont les mêmes, à savoir d'estimer les niveaux de risque pour la remédiation des sols pollués. En utilisant les mêmes paramètres de modélisation et les mêmes hypothèses de dégradation, les niveaux de remédiation estimés par les 2 modèles sont proches pour le benzène, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le pentachlorophénol, le tétrachloréthylène et le méthyl terbutyl éther. Mais les résultats sont divergents pour l'hexachlorobenzène et le chlorure de vinyl. Ces différences sont mises en relation avec les valeurs des constantes de Henry et des coefficients de partage carbone organique/eau. Les auteurs n'extraient pas de ces exemples une règle qui permettrait de savoir pour quels composés les 2 modèles sont cohérents.

Dans l'article de Maddalena R. L. *et al.* (1995), plus ancien, les résultats de CalTOX sont comparés avec les résultats d'un autre modèle basé sur le principe de fugacité, Fug3ONT, publié par Mackay et Paterson en 1991. Il ressort que les concentrations en benzène, perchloréthylène, 1,4-dichlorobenzène, atrazine, benzo(a)pyrène et TCDD, estimées par CalTOX dans la zone racinaire, sont inférieures aux concentrations estimées par Fug3ONT. La différence la plus importante (ordre de grandeur de 3) concerne les composés à faible mobilité dans le sol (la TCDD et le benzo(a)pyrène). Ces différences sont peut-être à rapprocher du fait que CalTOX divise le sol en 3 couches, chacune avec des caractéristiques particulières alors que Fug3ONT n'en considère qu'une seule.

Moskowitz P. D. *et al.* (1996) comparent 3 logiciels (MEPAS, MMSOILS, PRESTO-EPA-CPG) en donnant pour chacun d'eux les voies d'exposition, les milieux et les modes de transfert pris en compte. Cette publication présente l'avantage de comparer 3 logiciels américains de l'EPA actuellement encore utilisés. Par contre, pour ce qui nous intéresse dans cette étude l'article présente peu d'intérêt car c'est une description comparative du mode de fonctionnement des 3 modèles (que nous n'avons pas retenus dans cette étude), sans application, ce qui ne permet pas de comparer les résultats des modèles entre eux.

La publication relative à HESP (Human Exposure to Soil Pollutants) analyse également 2 autres modèles, AERIS (Aid for Evaluating the Redevelopment of Industrial Sites) et CLEA (Contaminated Land Exposure Assessment) (Dor F. *et al.*, 1998) 3 molécules sont testées pour représenter 3 familles chimiques : le benzo(a)pyrène (composé organique persistant), le benzène (composé organique volatil) et le cadmium (élément trace minéral). Il est présenté une synthèse, claire, des voies d'exposition prises en compte pour chacun des 3 modèles. Et il est réalisé une comparaison des estimations des modèles, utilisés avec leurs valeurs par défaut, c'est-à-dire comme des « boîtes noires ». Les auteurs expliquent les écarts entre les estimations des 3 modèles (jusqu'à 10^6 pour certains scénarios d'exposition) par les différences entre les équations de transfert du sol vers l'eau et l'air et par les valeurs affectées aux paramètres. Les différences sont variables en fonction des composés et des scénarios, pouvant amener à des voies majoritaires d'apport différentes d'un modèle à l'autre pour un même composé et un même scénario.

Comparaison de résultats de plusieurs modèles

La plupart des modèles proposent des scénarios d'exposition préétablis. Les équations et paramètres régissant le modèle sont plus ou moins accessibles et plus ou moins modifiables par l'utilisateur. Il nous paraît peu intéressant de comparer les modèles en terme de « boîte noire » c'est-à-dire en utilisant les paramètres par défaut du modèle. En effet, tout utilisateur consciencieux et respectueux des personnes qui vont utiliser son travail, se doit de chercher à spécifier les paramètres d'entrée du logiciel aussi complètement que le permettent les données existantes. La comparaison de modèles selon le mode « boîte noire » n'a d'intérêt que pour montrer le rapprochement des résultats qui peut être obtenu en intégrant les mêmes données d'entrée dans différents modèles que l'on souhaite comparer.

2.2.3 Analyses de sensibilité

Les analyses de sensibilité s'intéressent à la recherche des paramètres ayant le plus d'impact sur les résultats et sur la quantification des incertitudes liées à la valeur de ces paramètres.

Trois articles, sur 7 recueillis, présentent une analyse de sensibilité selon la méthode Monte Carlo, méthode probabiliste de quantification des incertitudes.

Il ressort de l'article de Cullen A. C. (1995) portant sur l'estimation des risques cancérigènes liés aux émissions de dioxines d'un incinérateur de déchets (Etats-Unis), que les paramètres déterminants sont les suivants :

- paramètres liés à la physiologie et aux coutumes alimentaires des cibles : poids, taux d'inhalation, taux de consommation quotidienne de produits cultivés localement,
- paramètres relatifs à la dispersion des contaminants ainsi qu'à leur transfert par voie atmosphérique : flux d'émission, direction et vitesse du vent, rapport masse de dioxines sous forme particulaire et volatile, taux de déposition des dioxines, taux de dégradation des dioxines au sol, profondeur du sol de culture, taux d'absorption par les feuilles, taux d'absorption par les racines, densité du sol,
- autres paramètres : risque unitaire, taux de déposition dans les poumons sous forme particulaire ou gazeuse, production vivrière, durée de la saison de culture.

Près de 90 % de la variance totale est attribuable à 5 paramètres (risque unitaire, taux d'émission, dispersion aérienne, vitesse de déposition et taux de consommation de produits locaux). L'exposition médiane attribuable à l'inhalation est 20 fois moins importante que l'exposition attribuable à l'ingestion.

L'article de Price P. S. (1996) concentre l'analyse de sensibilité encore sur les dioxines émis par un incinérateur de déchets mais également uniquement sur l'ingestion de viande bovine. Il ressort que l'incertitude totale est dominée par les paramètres de variabilité interindividuelle, comme la quantité de bœuf consommée par exemple.

L'article de Hertwich E. G. *et al.* (2000) présente une analyse de sensibilité (Monte Carlo) portant sur les doses calculées par le modèle CalTOX pour 336 molécules. Il permet d'analyser et d'identifier les principales sources d'incertitudes. Les incertitudes liées aux paramètres peuvent être assez bien appréhendées. Par contre les incertitudes liées au modèle et aux règles de décision sont plus difficiles à investiguer alors qu'elles peuvent amener à des doses d'exposition pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction des hypothèses limites utilisées. La variabilité n'affecte pas tous les composés de la même façon. Le choix des paramètres chimiques des molécules peut faire varier les doses d'exposition de 1 à 3 ordres de

grandeur et affecte tous les composés. La variabilité des paramètres paysagers, testée sur les valeurs rencontrées aux Etats-Unis, est négligeable.

Une autre analyse de sensibilité relative à CalTOX et portant sur un site contaminé par une usine à gaz (Canada) est présentée par Loranger S. *et al.* (1997). Elle ne porte que sur les HAP, mais permet de montrer que la demi-vie du benzo(a)pyrène dans le sol racinaire est le paramètre le plus sensible testé et qu'il contribue significativement à la variabilité de l'estimation de risque de cancer. Les auteurs mettent aussi en avant l'importance de la concentration initiale en polluant dans la zone racinaire puisque c'est le cas d'une exposition à partir d'un sol contaminé qui est étudiée.

Enfin, sans utiliser Monte Carlo, quelques auteurs étudient les différences observées entre les résultats obtenus avec les paramètres par défaut du logiciel et avec une meilleure spécificité des paramètres. C'est le cas par exemple de Vadász Zs *et al.* (2000) qui font varier individuellement 7 paramètres relatifs à la caractérisation du sol dans le modèle HESP. Les conclusions sont les suivantes :

- les types de sol testés n'ont pas d'influence sur les calculs d'apport en plomb et en cadmium, mais en ont une pour les composés organiques,
- les usages du sol, la longueur du site et la fraction d'eau souterraine dans l'eau de boisson influencent les calculs d'apport quels que soient les composés,
- le pH du sol, la nature de la roche mère et le taux d'évaporation de l'eau n'influencent pas les apports,

Bien sûr ces conclusions ne sont relatives qu'aux composés testés (plomb, cadmium, PCB, 1,2,3,4-tetrachlorobenzène) et les valeurs testées ne sont pas les extrêmes des valeurs pouvant être rencontrées sur le globe et susceptibles d'être utilisées comme paramètres d'entrée du logiciel HESP.

Analyses de sensibilité

Les analyses de sensibilité n'incluent pas toutes les sources possibles d'incertitude ni toutes les valeurs potentielles pouvant être rencontrées. Les conclusions de ces articles sont donc difficilement transposables à d'autres situations. Une analyse de sensibilité est bien spécifique à une situation particulière et il est rare de pouvoir en extraire des règles générales. En exception il peut être cité l'article de Hofelt C. S. *et al.* (2001) qui propose de remplacer, dans les équations proposées par le HHRAP (EPA, 1998) et pour les HAP, le facteur de métabolisme par défaut (MF = 1) par un facteur de métabolisme tenant compte du fait que les HAP se concentrent peu dans l'organisme (transformation et élimination). Ce facteur est calculé par les auteurs (MF = 0,01). Ce travail est donc de l'ordre de l'amélioration du modèle de calcul puisque ses conclusions sont transposables à toute utilisation ultérieure des équations du HHRAP, appliquées aux HAP.

2.2.4 Corrélation entre les concentrations mesurées dans différents milieux

Il n'est pas dans les objectifs de cette étude de corréler les résultats des mesures de polluants dans différents milieux puisqu'il est ici question de confronter les résultats des mesures environnementales à des résultats issus de la modélisation. Mais c'est l'occasion de rappeler que même en faisant abstraction des modèles il est déjà difficile de corréler des mesures entre-elles. Pour exemple, Kumagai S. *et al.* (2003) et Chen H. L. *et al.* (2004) recherchent s'il existe une relation de corrélation entre les concentrations en dioxines et furannes mesurées dans le sérum humain et les concentrations modélisées ou mesurées, dans l'air auquel les personnes sont exposées aux alentours d'incinérateurs de déchets. Il n'est finalement pas observé de corrélation entre les 2, certainement en lien, d'après les auteurs, avec les autres sources d'apport en dioxines, en particulier l'alimentation qui est une des principales sources d'apport en dioxines. Par contre les concentrations en dioxines mesurées dans le serum sont proportionnelles à l'index d'exposition (temps d'exposition \times quantité déposée mesurée) pour l'un des congénères de dioxines, l'HpCDF.

Conclusion de la synthèse bibliographique

Il ressort de cette synthèse que ni les corrélations entre les mesures dans différents milieux, ni les corrélations entre les modèles ne sont évidentes. On comprend alors l'ambition du travail de comparaison des résultats de modélisation avec des mesures environnementales et pourquoi les réponses retrouvées dans la littérature sont encore si partielles.

3. LES LOGICIELS ET MODELES UTILISES

3.1. Introduction

Le transfert des polluants organiques vers les produits animaux est un axe important des modèles multimédia car pour plusieurs familles de composés chimiques telles les dioxines et furannes (polychlorodibenzodioxines : PCDD, polychlorodibenzofurannes : PCDF) ou les polychlorobiphényles (PCB), les produits animaux sont la voie majeure d'exposition alimentaire. Les produits aquatiques (en particulier les poissons) et les produits laitiers sont les principaux vecteurs. La diversité des polluants organiques, avec des propriétés physico-chimiques très diverses est un écueil majeur à la connaissance du transfert potentiel de ces molécules dans la chaîne alimentaire, car si celui-ci est avéré il n'est pas toujours précisément quantifié. Cette variabilité est aussi liée à l'extrême diversité des conditions d'exposition des animaux, influencée d'une part par les caractéristiques d'émission et d'autre part par les pratiques d'élevage. Le coût des expérimentations animales et celui des analyses font que le pool de données disponible est restreint en comparaison du nombre de molécules libérées dans l'environnement.

Les modèles multimédia sont basés sur des équations générales permettant de prédire le transfert des molécules en fonction de l'une de leurs propriétés physico-chimiques.

La propriété la plus souvent retenue est l'hydrophobicité qui est estimée par le coefficient de partage entre une phase octanol et une phase eau. Ce paramètre est noté $\log P$ ou $\log K_{ow}$. Il est à noter que de nombreuses valeurs coexistent pour les différentes molécules et que la précision dans la détermination de ce paramètre est une première source d'incertitude pour les résultats fournis par le modèle.

Jusqu'à présent les équations utilisées dans les modèles étaient tirées de deux publications : Travis et Arms (1988) et Kenaga (1980) pour la chaîne terrestre. Le principe était que plus la molécule est lipophile ($\log K_{ow}$ élevé) plus la molécule est transférée dans la matrice animale cible (lait, viande, œuf) ; les molécules sont considérées comme bioaccumulées avec une concentration à l'équilibre (steady-state concentration) proportionnelle à l'exposition de l'animal et à l'hydrophobicité du polluant.

Des critiques ont été formulées à l'égard du principe de linéarité croissante, tout d'abord dans la chaîne trophique aquatique où ce type de modèles était aussi utilisé (Dearden, 2002) mais également dans la chaîne terrestre (Birak *et al.*, 2001 ; Fries, 2002 ; Feidt *et al.*, 2005).

Parmi les trois modèles proposés dans cette étude, deux continuent d'utiliser une relation linéaire croissante entre hydrophobicité et transfert (HESP, CalTOX) et le troisième (HHRAP) vient de proposer, à partir du jeu de données utilisé par Travis et Arms (1988), enrichi de données plus récentes, un modèle exponentiel proche de celui utilisé en chaîne aquatique. Les concepteurs du modèle HHRAP se sont intéressés à un autre paramètre pour caractériser les molécules : l'indice de connectivité mais ont délaissé ce dernier puisque les simulations conduites n'ont pas montré d'amélioration de prédiction par rapport à l'hydrophobicité habituellement utilisée (RTI, 2005 ; US-EPA, 2005).

Les modalités de calcul des concentrations du polluant dans les produits animaux terrestres sont données dans le paragraphe suivant.

3.2. CalTOX

3.2.1 Description générale

CalTOX est un logiciel de calcul élaboré par l'Université de Berkeley pour le compte de l'EPA. Il s'agit d'un modèle multimédia d'exposition, conçu à l'origine pour aider à évaluer les expositions humaines liées à des sites pollués et à définir des seuils de réhabilitation des sols. Dans ce travail, la version 4.0 de CalTOX sera la version utilisée. Elle est encore considérée par ses auteurs comme une version de travail qui ne doit pas être utilisée dans l'aide à la décision.

Le modèle CalTOX comporte deux parties principales : un modèle de transfert des polluants dans l'environnement, permettant de calculer les concentrations dans les compartiments environnementaux (sol superficiel, couche de sol cultivable, végétaux, air,...) et un modèle d'exposition, permettant de calculer les concentrations dans les compartiments d'exposition (fruits et légumes consommés, viande, œufs,...) et les doses d'exposition.

Le modèle de transfert est basé sur une représentation de l'environnement à partir de sept compartiments : une couche de sol superficiel, une couche de sol sous-jacent cultivable ou végétal, une couche de sol plus profond correspondant à la zone située entre la couche cultivable et la nappe, l'air, les eaux superficielles, les sédiments et les végétaux. Un système de sept équations représente les échanges diffusifs et convectifs de polluants entre ces compartiments. Les variations de la masse de polluant dans la couche de sol végétal et la couche de sol la plus profonde au cours du temps sont représentées grâce à deux équations différentielles du premier ordre. Les échanges entre les autres compartiments sont représentés par des équations linéaires, ces compartiments étant considérés dans un état quasi-stationnaire par rapport à la couche de sol cultivable et la couche de sol profond. Ce système d'équations permet d'assurer la prise en compte du principe de conservation de la masse du polluant.

Les concentrations de polluant dans les milieux d'exposition sont ensuite calculées par le module d'exposition à partir des concentrations dans les milieux environnementaux.

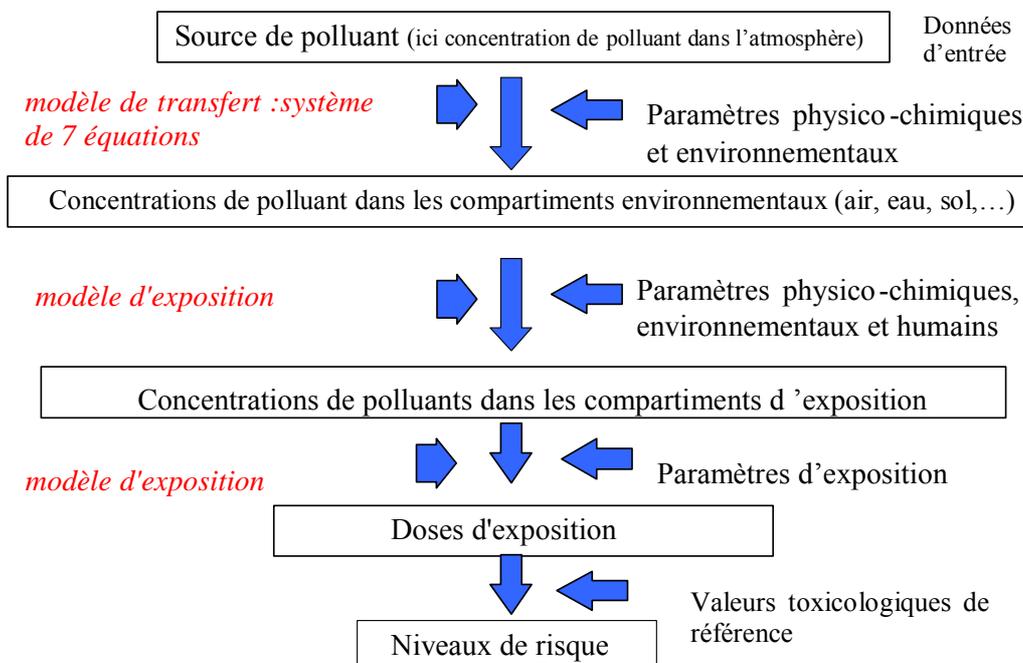


Figure 3 : Schéma de principe de CalTOX

3.2.2 Prise en compte du transfert vers les plantes

Le compartiment « plante » ne concerne que les parties aériennes du végétal. La partie souterraine du végétal est considérée comme une phase à part entière du compartiment « sol-racine ». Ceci permet d'individualiser la surface d'échange importante entre les racines et le sol ou la solution du sol. Dans CalTOX, la partie aérienne interagit avec la solution du sol et le compartiment aérien. L'interaction de la partie aérienne avec le compartiment « sol-racine » se fait par prélèvement racinaire et par translocation par le flux de transpiration. L'interaction de la plante avec le compartiment « atmosphère » se fait par la diffusion de gaz au travers de la cuticule et considère également l'accumulation et la diffusion de polluant adsorbé sur les particules de l'atmosphère.

Une équation de conservation de masse est établie pour les 2 compartiments, le système étant résolu à l'équilibre.

Les échanges pris en compte par le modèle sont les suivants :

Entre la partie supérieure des plantes et le compartiment racine/sol :

- prélèvement par les racines ;
- translocation par le courant de transpiration dans les vaisseaux de xylème ;
- translocation dans les vaisseaux de phloème.

Entre la partie supérieure des plantes et le compartiment air :

- diffusion des substances en phase gazeuse à travers les stomates ;
- diffusion des substances en phase gazeuse à travers les cuticules ;
- accumulation et diffusion des composés en phase solide déposés à la surface des feuilles.

Entre le sol et les racines :

- transfert d'eau du sol vers les racines.

Entre l'atmosphère et le sol :

- déposition ;
- resuspension de poussières ;
- diffusion à la limite sol/air.

3.2.2.1 Fugacité, capacité de fugacité et expression des flux

Le modèle CalTOX repose sur la fugacité du polluant considéré et sur la capacité de fugacité des phases dans lesquelles le polluant est présent.

La fugacité est équivalente au potentiel chimique de la substance. Il s'agit de la pression idéale à laquelle une substance tend à s'échapper d'une phase donnée. La concentration de la substance dans la phase i , C_i , peut alors s'exprimer selon la relation :

$$C_i = f_i \cdot Z_i$$

avec Z_i la capacité de fugacité de la phase i .

Lorsque deux phases sont à l'équilibre, les fugacités sont égales. Dans ce cas, le rapport des concentrations dans les phases i et j s'exprime de la manière suivante :

$$C_i/C_j = Z_i/Z_j = K_{ij}$$

avec K_{ij} le coefficient de partage de la substance entre les phases i et j .

3.2.3 Capacité de fugacité des différents compartiments

3.2.3.1 Capacité de fugacité du compartiment racine/sol

Le compartiment « sol-racine » se compose dans le modèle CalTOX de quatre phases distinctes : air, solution du sol, solide et racine. Ainsi la capacité de fugacité du compartiment « sol-racine » est calculée en sommant les capacités de fugacités de chacune de ces phases selon l'équation :

$$Z_s = \alpha_s * Z_{air} + \beta_s * Z_{eau} + vol_{pr} * Z_{pr} + (1 - \alpha_s - \beta_s - vol_{pr}) * Z_{sp}$$

avec

- α_s fraction volumique de l'air
- β_s fraction volumique de la solution du sol
- vol_{pr} fraction volumique de la racine
- $1 - \alpha_s - \beta_s - vol_{pr}$ fraction volumique de la phase solide du sol
- Z_{pr} capacité de fugacité des racines ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$)
- Z_{sp} capacité de fugacité du sol ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$)

3.2.3.2 Capacité de fugacité des racines

La capacité de fugacité des racines est déterminée indirectement par le coefficient de partage sol-plante du composé et par la capacité de fugacité de la fraction non racinaire du sol :

$$Z_{pr} = \frac{K_{ps} * (\alpha_s * Z_{air} + \beta_s * Z_{eau} + Z_{sp} * (1 - \alpha_s - \beta_s)) * \rho_p}{\rho_s * (1 - \alpha_s - \beta_s)}$$

avec

- K_{ps} coefficient de partage du composé entre les racines et le sol

et

- ρ_s la densité du sol (kg m^{-3}).

3.2.3.3 Capacité de fugacité de la partie aérienne des plantes

Elle est déterminée différemment selon que le polluant considéré est un composé organique, non ionique et volatil (composé pour lequel la pression de vapeur n'est pas nulle, c'est à dire pour lequel $Z_{air} > 0$) ou un composé non volatil ($Z_{air} = 0$).

Pour les composés organiques, non ioniques et volatils :

$$Z_p = (K_{pa} * \rho_p * Z_{air}) + (K_{pa}^{part} * \rho_p * Z_{ap} * \rho_{ba} * \frac{1}{\rho_{sg}})$$

Pour les composés non volatils ($Z_{air} = 0$) :

$$Z_p = K_{pa}^{part} * \rho_p * Z_{ap} * \rho_{ba} * \frac{1}{\rho_{sg}}$$

avec

- K_{pa} le coefficient de partage plante-atmosphère ;
- K_{pa}^{part} le coefficient de partage plantes-particules de l'atmosphère ;
- ρ_{ba} la charge en poussières de l'atmosphère (kg m^{-3}) ;
- ρ_{sg} la densité de la surface du sol dont est supposée provenir la charge en poussières de l'atmosphère (kg m^{-3}) ;
- Z_{ap} capacité de fugacité des particules atmosphériques ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$).

Les méthodes d'estimation de K_{pa} et K_{pa}^{part} sont détaillées ci-dessous.

Dans le cas où aucune valeur expérimentale n'est disponible, K_{pa} est déterminé à partir des fractions volumiques de la phase air (f_{pa}), de la phase eau (f_{pw}) et de la phase lipidique (f_{pl}) dans les tissus de la partie aérienne du végétal :

$$K_{pa} = f_{pa} + (f_{pw} + f_{pl} * K_{ow}) * \frac{RT}{H}$$

Le modèle CalTOX propose des valeurs par défauts pour les paramètres f_{pa} , f_{pw} et f_{pl} :

- $f_{pl} = 0,01$ (Bacci, 1990).
- $f_{pa} = 0,5$ (Paterson et Mackay, 1989).

La fraction restante (0,49) est de l'eau et une fraction solide non lipidique. L'hypothèse est prise que 80% de la masse totale de la plante correspond à de l'eau, c'est pourquoi $f_{pw} = 0,4$. K_{pa}^{part} , coefficient de partage de la substance entre les plantes et les particules de l'air est indépendant de la spéciation chimique du polluant. Mac Kone et Ryan (1989) proposent une valeur de 3000 mol kg^{-1} (plante) par mol m^{-3} (air).

3.2.3.4 Capacité de fugacité du phloème

Dans le modèle CalTOX, le phloème est constitué d'une phase aqueuse dans laquelle certains nutriments (en majorité des sucres) sont dissous et d'une phase non aqueuse. La capacité de fugacité de la phase non aqueuse est notée $Z_{phl-autre}$ et englobe les nutriments (sucre, lipide...) qui pourraient être en suspension dans cette phase. En l'absence de donnée expérimentale, $Z_{phl-autre}$ est supposée négligeable devant la capacité de fugacité de la phase aqueuse et $Z_{phl-autre} = 0$.

La capacité de fugacité du phloème est la somme des capacités de fugacité de chacune des phases du phloème :

$$Z_{phl} = (1 - f_{autre}) * Z_{eau} + f_{autre} * Z_{phl-autre}$$

Avec f_{autre} la fraction volumique de la phase non aqueuse du phloème (fixée à 0,01) et Z_{eau} la capacité de fugacité de l'eau.

Par défaut, $f_{autre} = 0,01$.

3.2.4 Constantes de transfert entre les compartiments

3.2.4.1 Entre l'air et la partie supérieure des plantes

T_{ap} et T_{pa} expriment la probabilité (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée respectivement de l'air vers la plante ou de la plante vers l'air.

Dans T_{ap} , 3 termes interviennent, un terme pour la phase gazeuse de l'air, un autre pour la phase particulaire, et un pour la couche de sol se déposant sur la plante (via l'air) :

$$T_{ap} = \frac{Z_{air} * \frac{LAI}{r_{stom}} + Y_{ap} * LAI + \frac{\rho_{ba}}{\rho_{Ss}} * V_{int} * V_{dep} * Z_{ap}}{Z_a * d_a}$$

avec

- LAI « Leaf Area Index » qui exprime la surface de la zone végétative par rapport à la surface totale du sol.
- r_{stom} exprime la résistance des stomates au transfert de masse de la substance vers la plante. Elle s'exprime à partir du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (approximée à $2,1 \text{ m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$), de la résistance des stomates au transfert de la vapeur d'eau (approximée à $0,0027 \text{ m} \cdot \text{j}^{-1}$) et du coefficient de diffusion dans l'air du composé.

- Y_{ap} est le coefficient de transfert de masse entre l'air et la couche de sol et concerne les substances déposées à la surface des plantes. Il s'exprime (entre autre) à partir de l'épaisseur de la couche limite entre l'air et la surface des parties aériennes des plantes (approximée à 0,005 m) et l'épaisseur de la couche de sol sur la surface de la plante (approximée à $5 \cdot 10^{-6}$ m).
- V_{int} est la fraction de matériau déposé depuis l'atmosphère sur le sol et qui est intercepté par les plantes. Whicker et Kirchner (1987) l'ont exprimé par $1 - \exp(-2.8 \cdot bio_{inv})$, bio_{inv} étant la quantité de masse sèche de plante par unité de surface.
- V_{dep} est la vitesse de déposition effective des particules depuis l'air sur la plante et la surface du sol, elle est approximée à 300 m j^{-1} .

En supposant que le taux de déposition de particules sur la surface des feuilles est contrebalancé par le refoulement par le vent et le lessivage, T_{pa} s'écrit de façon similaire à T_{ap} :

$$T_{pa} = \frac{Z_{air} * \frac{LAI}{r_{stom}} + Y_{ap} * LAI + \frac{\rho_{ba}}{\rho_{ss}} * V_{int} * V_{dep} * Z_{ap}}{Zp * dp}$$

3.2.4.2 Entre le sol profond et la plante

T_{gp} et T_{pg} expriment respectivement les probabilités (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée du sol profond (sous le compartiment racine/sol) vers la partie aérienne de la plante et qu'une molécule soit transférée de la partie aérienne de la plante vers le sol profond.

CalTOX propose les valeurs de T_{gp} et T_{pg} fondées sur deux hypothèses :

- il n'y a pas de transfert significatif par lequel la substance peut aller du sol profond vers la partie aérienne et $T_{gp}=0$.
- la substance présente sur la partie aérienne est transportée vers le sol profond avec une demi-vie de 180 jours et $T_{pg}=1/180 \text{ j}^{-1}$.

3.2.4.3 Entre la plante et le compartiment « sol-racine »

T_{sp} et T_{ps} expriment la probabilité (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée de la partie aérienne de la plante vers le compartiment « sol-racine » et *vice-versa*. La capacité de fugacité du xylème est assimilée à celle de l'eau.

On a :

$$T_{sp} = \text{transpire} * Z_{eau} / (Z_s d_s)$$

avec « transpire » le flux d'eau lié à l'évapotranspiration (flux de xylème).

et

$$T_{ps} = \text{Phlm}_{flux} * Z_{ph} / Z_p d_p$$

avec Phlm_{flux} le flux de phloème.

Le transfert de masse des racines vers la partie supérieure de la plante s'effectue dans les vaisseaux de xylème (flux assuré par le flux de transpiration).

Le transfert de masse de la partie supérieure de la plante vers les racines s'effectue dans les vaisseaux de phloème (flux assuré par le flux de phloème).

Le flux de phloème est approximé à 10% du flux de xylème.

Le métabolisme de la substance dans les 2 compartiments de la plante est considéré (réaction du premier ordre) mais la dilution de la substance liée à la croissance des compartiments ne l'est pas.

3.2.5 Prise en compte du transfert vers l'animal

$$TF = TF_{\text{air}} + TF_{\text{eau}} + TF_{\text{sol}}$$

Pour les différentes matrices ingérées des sous-parties peuvent être distingués telle la phase gazeuse et particulaire pour l'air extérieur, la part d'eau de surface et d'eau de nappe, la part issue du sol de surface et de celui exploité par la zone racinaire. Le compartiment végétal n'apparaît pas isolé car il est pris en compte comme compartiment intermédiaire dans les trois précédents soit via l'absorption racinaire (eau, sol de l'horizon racinaire), soit via le dépôt aérien (gaz, particules).

Le facteur de biotransfert est calculé à partir des publications de Travis et Arms (1988) et de Kenaga (1980).

A partir des équations issues de chacune de ces publications, un BTF est calculé :

- Eq 1 $\log \text{BTF} = \log K_{ow} - 8,1$
- Eq 2 $\log \text{BTF} = 0,5 \times \log K_{ow} - 3,457$

La valeur BTF du composé étudié est alors calculée en utilisant ces deux équations, par exemple pour la 2,3,7,8-TCDD ($\log K_{ow} = 6,66$) les deux valeurs suivantes sont obtenues : 0,037 et 0,00035. La valeur de synthèse estimée est 0,019 (en [mg/kg]/[mg/j] soit en j/kg).

L'ensemble des paramètres nécessaires au calcul d'exposition du bovin sont listés en annexe (Annexe 2).

3.3 HHRAP (Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities)

3.3.1 Description générale

Il s'agit d'une méthode de calcul publiée en 1998 par l'Office of Solid Waste (structure appartenant à l'US-EPA) et développée dans le but d'évaluer les risques liés aux émissions d'incinérateurs de déchets dangereux.

Dans HHRAP, les données d'entrée sont les concentrations atmosphériques et les retombées au sol de polluants dans la zone d'étude. Ces éléments d'entrée sont calculés par un logiciel de dispersion atmosphérique.

Les concentrations dans les milieux d'exposition sont ensuite calculées à partir de la concentration dans le ou les milieu(x) amont(s) ou source(s). A titre d'exemple, la concentration de polluant dans les végétaux est calculée à partir de la concentration dans le sol, de la concentration gazeuse de polluant dans l'air et du dépôt particulaire. Une des différences par rapport à un modèle comme CalTOX vient du fait que les transferts de polluants sont pris en compte dans un seul sens : du compartiment A (source) vers le compartiment B (récepteur) tandis que sous CalTOX, les équations de calcul représentent les échanges de polluants dans les deux sens : le transfert principal du compartiment A vers le compartiment B, mais aussi le transfert secondaire du compartiment B vers le compartiment A.

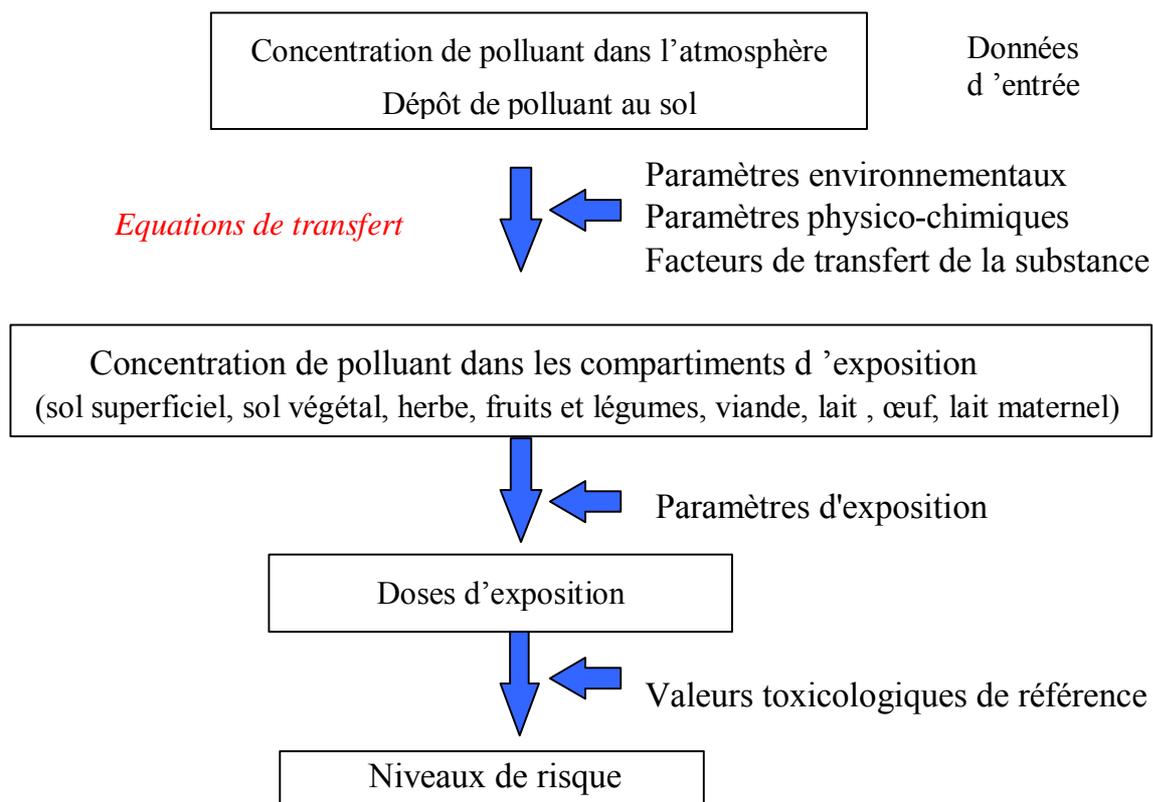


Figure 4 : Schéma de principe du modèle proposé dans les documents de HHRAP

3.3.2 Prise en compte du transfert vers les végétaux

En ce qui concerne le transfert sol-plante, le modèle HHRAP distingue trois phénomènes : la déposition de particules, le transfert direct air-plante (sous forme vapeur) et l'absorption racinaire.

Chacun de ces phénomènes est considéré dans le modèle et la concentration totale dans le produit végétal est calculée comme étant la somme de la contribution pour chacun de ces trois phénomènes.

Pour les produits cultivés sous terre (pomme de terre, carotte), la contamination est supposée se produire uniquement via le transfert racinaire.

La concentration déposée est calculée d'après une équation similaire à celle proposée par le modèle HESP et présentée ci-dessus (section 3.4.1). Une distinction supplémentaire est toutefois considérée pour la fraction de particule déposée : celle-ci se compose de la fraction gazeuse et la fraction humide et un coefficient

Le manuel d'utilisation de HHRAP propose pour le paramètre « fraction interceptée » une valeur par défaut de 0,39 ; pour le paramètre « coefficient de perte », une valeur par défaut de 18 ; pour le paramètre « rendement » une valeur par défaut de 2,24 ; pour le paramètre « durée d'exposition du végétal à la substance » une valeur par défaut de 0,164 année.

En ce qui concerne le second phénomène considéré (le transfert direct air-plante), la concentration qui pénètre dans le végétal selon cette voie est calculée comme suit :

$$C_{\text{air-plante}} = Q * F_v [C_{\text{air}} * BCF_{\text{sol-air}} * FC] / D_{\text{air}}$$

avec les significations suivantes des paramètres

- Q : le taux d'émission du polluant considéré
- F_v : la fraction de contaminant dans la phase vapeur
- C_{air} : la concentration du contaminant dans la phase vapeur
- $BCF_{\text{sol-air}}$: la facteur de transfert sol-air du contaminant considéré
- FC : facteur de correction empirique (0,01 pour les substances dont le $\log K_{ow} > 4$ et 1 pour les substances dont le $\log K_{ow} < 4$).
- D_{air} : densité de l'air (g/m^3)

Concernant le transfert racinaire, le modèle HHRAP utilise le modèle de Briggs déjà décrit pour le modèle HESP en prenant toutefois en compte un facteur correctif qui est le K_d de la substance considérée (coefficient de rapport liquide/ solide ou rapport entre la concentration de la substance dans la solution et la concentration de la substance considérée dans le sol). Ce paramètre permet en effet de prendre en compte l'effet « rétention » de la substance considérée sur le sol, puisque le modèle de Briggs a été développé en conditions de solution nutritive et non à partir d'échantillons de sol.

3.3.3 Prise en compte du transfert vers les animaux

$$C_i = (Q_{pi} \times C_{pi} + Q_{si} \times C_s \times B_s) \times BTF$$

Légende :

- C_i : Concentration de polluants dans le produit i considéré ($\mu\text{g/kg MF}$)
- Q_{pi} : Quantité de végétaux absorbés quotidiennement par l'animal producteur (kg MF/j)
- C_{pi} : Concentration de polluant dans la plante p consommée par l'animal ($\mu\text{g/kg MF}$)
- Q_{si} : Quantité de sol ingérée quotidiennement par l'animal producteur (kg sol/j)
- C_s : Concentration en polluant dans le sol ($\mu\text{g/kg sol}$)
- B_s : Facteur de biodisponibilité relative du polluant dans le sol par rapport à la biodisponibilité du polluant dans les végétaux consommés par l'animal
- BTF : Facteur de biotransfert du polluant dans le produit i en j/kg MF

La valeur BTF est issue de la régression polynomiale suivante :

$$\text{Log BTF} = - 0,099 (\log K_{ow})^2 + 1,07 (\log K_{ow}) - 3,56$$

3.4 HESP (Human Exposure to Soil Pollutant)

3.4.1 Description générale

HESP est un logiciel développé par la compagnie Shell Internationale Petroleum (Veerkamp *et al.*, 1994). La dernière version disponible de ce logiciel date de 1995 et est indexée 2.10b. Ce modèle a été conçu en relation avec l'institut de l'environnement et de la santé publique néerlandais (RIVM) sur la base d'une monographie du groupement ECETOC (European Chemical Industry Ecology & Toxicology Centre). Ses équations sont identiques à celles décrites dans le rapport du modèle C-Soil ayant servi à l'élaboration des valeurs d'intervention néerlandaises.

Ayant été le premier logiciel disponible sur le marché européen pour estimer les expositions liées aux sols pollués, HESP a été utilisé au départ comme base de travail par les groupes du Ministère de l'Environnement chargés de proposer une méthode d'évaluation des risques liés aux sites et sols pollués. Par la suite, il a souvent été repris par des bureaux d'études pour évaluer les risques liés à différentes situations de pollution.

Ce logiciel ayant été conçu pour évaluer les expositions liées à des sols pollués, la source de pollution ne peut être définie que sous la forme d'une concentration de polluant dans le sol.

Les voies d'exposition représentées sont :

- l'inhalation de polluant :
 - sous forme gazeuse émis à partir du sol,
 - sous forme de particules remises en suspension,
 - en mélange avec la vapeur d'eau formée à partir d'eau de distribution contaminée,
- l'ingestion
 - de sol et de poussières issues du sol,
 - d'eau de distribution contaminée par diffusion du polluant à travers les canalisations,
 - de produits végétaux contaminés par passage racinaire et dépôt atmosphérique de particules remises en suspension à partir du sol,
 - de viande, de lait et d'œufs issus d'animaux inhalant des polluants sous forme gazeuse et particulaire, ingérant du sol, des végétaux et de l'eau (souterraines, superficielles ou de distribution) éventuellement contaminée,
- l'absorption cutanée de polluant
 - à partir d'eau de distribution (lors de la prise de bains ou de douches) ou d'eau superficielle (lors de baignades),
 - l'absorption cutanée à partir de particules de sol et de poussières.

HESP distingue trois couches de sol (de 0 à 25 cm, de 25 cm à 1,5 m de profondeur et de 1,5 à 2,5 m de profondeur), qui peuvent être caractérisées par des concentrations différentes et qui contribuent chacune à une ou plusieurs voies d'exposition.

HESP fournit à partir des paramètres d'entrée les concentrations de polluants dans les milieux d'exposition et les doses d'exposition d'un adulte et d'un enfant.

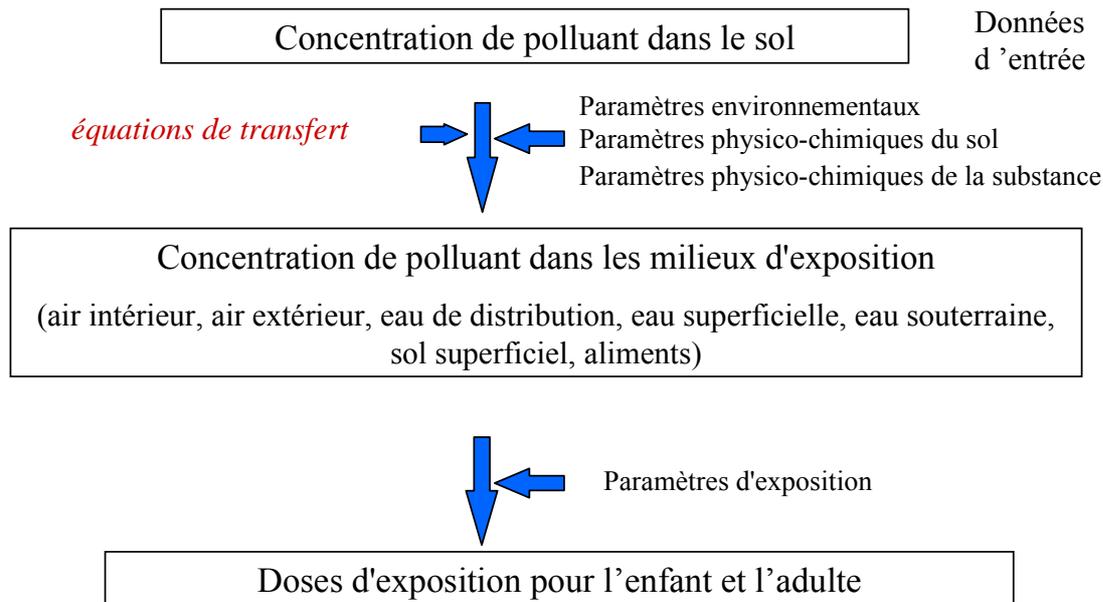


Figure 5 : Schéma de principe de HESP

3.4.2 Prise en compte du transfert vers les végétaux

Les équations de transfert sol-plante considérées dans le modèle HESP sont des équations empiriques pour chaque type de substance considérée (qu'elles soient organiques ou inorganiques).

Pour les polluants organiques et le transfert racinaire, la relation de Briggs est mise en œuvre pour le transfert vers les foins (organes tige) est la suivante :

$$\text{Log BCF} = [0,95 * \log K_{ow} - 2,05] * \log (0,784) - 0,434(\log K_{ow} - 1,78)^2 / 2,44$$

Avec la signification suivante pour les paramètres :

- BCF : le facteur de transfert sol-plante du composé, rapport entre la concentration de la substance considérée dans le végétal et sa concentration dans le sol à l'équilibre
- K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau de la substance.

Cette relation a été obtenue à partir d'expérimentation en solution et de la mesure du prélèvement de 18 composés organiques par de l'orge. Le $\log K_{ow}$ de ces composés était compris entre $-0,57$ et $3,7$ (Briggs et al., 1982).

3.4.3 Prise en compte du transfert vers l'animal

$$DU_s = C_s \times AID_c \times f_{ac,ing} \times N_y$$

Légende :

DU_s	ingestion directe de contaminants via le sol par unité de poids vif par saison
AID	quantité de sol ingérée par le bovin (mg/j)
$f_{ac,ing}$	fraction absorbée par le bovin
N_y	fraction des jours passés à l'extérieur sur l'année
y	extérieur.

Le même raisonnement est appliqué à l'air, l'eau et au fourrage, on obtient alors la quantité totale de polluant ingéré par jour :

$$TI = DU_s + IP + IV + V_i + DU_w \quad \text{en mg/kg de poids vif et par jour}$$

Avec

- IP polluant inhalé sous forme particulaire
- IV polluant inhalé sous forme vapeur
- V_i ingestion via le fourrage
- DU_w ingestion du polluant via l'eau de boisson

L'ensemble des paramètres nécessaires au calcul d'exposition du bovin sont listés en annexe (Annexe 1).

La concentration dans le lait est alors obtenue en multipliant cette quantité ingérée par le facteur de biotransfert (BTF) donné par l'équation issue de Travis et Arms (1988) :

$$\text{Log BTF} = \text{log } K_{ow} - 8,1$$

$$C_{\text{lait}} = TI \times \text{BTF}$$

3.5 Difficultés rencontrées dans l'ajustement des paramètres aux conditions de terrain

3.5.1 L'animal est en fin de chaîne

Une part des paramètres utilisés pour déterminer la concentration dans les tissus animaux sont eux-mêmes issus d'estimation donc empreints à la fois d'incertitude et de variabilité. C'est le cas du ruminant avec la part importante du végétal, du sol et éventuellement de l'eau. Les estimations chez l'animal présentent donc le risque de cumuler ces incertitudes sauf si les concentrations des compartiments intermédiaires ont été analysés et pas seulement prédits.

3.5.2 Part des différentes matrices

L'exposition aux polluants organiques tels que les PCDD et PCDF peu volatiles et peu solubles dans l'eau est a priori limitée à l'exception de consommation importante d'eau de surface riche en particules en suspension (solubilité apparente). La prise en compte des voies d'exposition : inhalation et eau de boisson est donc à raisonner en fonction du site. La contamination via le végétal est par contre significative par dépôt atmosphérique ou projection de particules de sol alors que l'absorption racinaire puis la translocation vers les parties aériennes sont souvent considérées comme négligeables.

La connaissance de tous les paramètres requis est le plus souvent impossible ce qui amène l'utilisateur soit à fixer des paramètres par défaut, ce qui nécessite un compromis entre souci d'exhaustivité des sources d'exposition et pertinence des valeurs non mesurées.

3.5.3 Particularité de la contamination via le sol

Dans le cadre des modèles multimédia deux problèmes sont à résoudre pour cette voie d'exposition, d'une part l'exposition (notamment sa composante quantité de sol ingérée) et

d'autre part la disponibilité du polluant dans la matrice sol. Pour ces deux paramètres peu de mesures sérieuses ont été entreprises.

L'ingestion de sol peut être très variable car sujette à de nombreux facteurs de variation comme le montre la bibliographie (Tableau 1). La fixation de cette quantité peut influencer de manière significative l'exposition des animaux. L'exemple est donné chez le ruminant mais la question se pose de la même façon chez les monogastriques, élevés en plein air comme la volaille.

Tableau 1 : Variabilité de l'ingestion de sol chez le ruminant

Animal	P _{sol} (%)	Q _{sol} (kg/animal/j)	Facteurs de variation	Références
Bovin		0,26 - 2,07	Individu, saison	Healy (1968)
		0,1 - 1,5	Type de végétation Disponibilité du fourrage (chargement + saison)	Mayland <i>et al.</i> (1975)
	10-16 %	0,28 - 0,84	Interventions sur prairie mécaniques, chimiques, témoin	Kirby et Stuth (1980)
		0,52 - 1,37	Chargement	Healy (1968) <small>Erreur ! Signet non défini.</small>
	2-23 %		Saisons et notamment en hiver	Beresford et Howard (1991)
		0,9 - 1,6	Saisons et notamment en hiver	Cronin <i>et al.</i> (2000)
	0,5-0,8 0,25-2,4 1,4-2,4 1,6-3,8	Bâtiment Stabulation / Sol nu Pâtûre + compléments Pâtûre seule	Fries et Marrow (1982)	
Bison	5,5-8,2		Multifactorielle non explicitée	Beyer <i>et al.</i> (1994)
Mule deer (cervidé)		Été 7,7 ±10,2 Printemps 29,6 ±20,1	Saison Pic au printemps et en hiver	Arthur et Allerdge (1979) cités par Sample <i>et al.</i> (1997)
Ovin		Hiver 0,005 – 0,150 Automne 0,000 – 0,010	Saison	Healy et Ludwig (1965)
		0,143 - 0,300	Saisons et notamment en hiver	Cronin <i>et al.</i> (2000) <small>Erreur ! Signet non défini.</small>
	0-11	Été 0,001 - 0,075 Hiver 0,90 - 0,360	Saisons Chargement Individus ciblés	McGrath <i>et al.</i> (1982)

Comme la quantité ingérée est rarement connue les modèles proposent des valeurs par défaut exprimées soit en valeur absolue (kg par animal et par jour) soit en valeur relative (pourcentage de la ration en matière sèche).

Le deuxième élément est la biodisponibilité du polluant dans le sol souvent supposée réduite dans la matrice sol en comparaison avec celle observée dans le fourrage (adsorption sur le complexe argilo-humique). Un coefficient de disponibilité relative est alors proposée dans le modèle (<1), si sa valeur n'est pas précisée, la valeur 1 lui est affectée. Lorber *et al.* (1994) ont proposé une valeur de 0,65 pour les dioxines, coefficient repris par Fries (2002) Erreur ! Signet non défini.

4. JEU DE DONNEES DANS LES SOLS ET LES PRODUITS ALIMENTAIRES ET COMPARAISONS MODELES / MESURES

4.1 Jeu de données dans les sols et les produits alimentaires

Le travail de comparaison des données de modélisation avec des mesures environnementales nécessite de recueillir les données environnementales avec des caractéristiques et des précisions qui, avant cette étude, n'étaient pas rassemblées dans une base de donnée unique informatisée.

4.1.1 Définition des données nécessaires à l'étude

Les données environnementales vont être utilisées à la fois pour être intégrées dans les modèles de transfert (c'est le cas par exemple des données de concentrations dans les sols) et comme élément de comparaison avec les résultats fournis par les modèles de transfert. Cette comparaison n'est possible que si les modèles de transfert fournissent des résultats de concentration dans les différents milieux de transfert étudiés, ce qui n'est pas toujours le cas.

Les données environnementales sont nombreuses (plus de 500 mesures) et sur un large secteur géographique de plus de 200 km². Les milieux environnementaux utilisés pour reconstituer la chaîne alimentaire doivent avoir été exposés aux mêmes concentrations en dioxines et furannes pour pouvoir être comparés. L'idéal est donc de disposer en un même lieu de concentrations dans tous les milieux environnementaux nécessaires à la reconstitution de la chaîne alimentaire humaine. En pratique, toutes les étapes de la chaîne alimentaire n'ont pas été étudiés et les matrices analysées ne se trouvaient pas sur les mêmes lieux. Le groupe de travail a donc retenu les données environnementales les plus représentées en terme d'étapes de la chaîne alimentaire humaine et les plus regroupées en terme de distance. Les cartographies de modélisation de la dispersion des émissions de l'incinérateur lors de la période de fonctionnement précédant sa fermeture ont été utilisées pour repérer des données soumises aux mêmes ordres de concentrations.

Les caractéristiques des analyses de dioxines et furannes ont été recueillies auprès de la Direction des Services Vétérinaires de Savoie. Les résultats des dioxines et furannes, par congénère, ont été obtenus auprès des 3 laboratoires d'analyse CARSO, LEM (anciennement IFRA) et LABERCA.

Au total 542 analyses ont fait l'objet de recherches des concentrations par congénère. Ces résultats détaillés ont été croisés avec les référencements géographiques fournis préalablement par la DSV de Savoie. Les milieux investigués sont le sol, le foin, des végétaux, le lait, le fromage, des œufs, du miel et de la viande.

4.1.2 Critères d'exclusion

Le miel, la cire, l'ensilage et le maïs ont été exclus de l'étude comme n'étant pas représentatifs de la chaîne alimentaire étudiée.

Les résultats qui n'avaient pas bénéficié d'un géoréférencement, soit environ la moitié, ont été exclus car c'était une condition nécessaire au choix des points à étudier.

Enfin, 1 résultat n'a pas pu être validé par l'un des laboratoires et 2 erreurs dans le géoréférencement des mesures ont été relevées. Ces 3 données ont été exclues des données potentiellement utilisables.

4.1.3 Résultats

260 données sont finalement exploitables pour l'étude. Le Tableau 2 présente la répartition de ces données en fonction des matrices en reprenant le nombre de données initialement disponibles.

Tableau 2 : Bilan des données environnementales de dioxines disponibles initialement et exploitables dans l'étude

NATURE DES MATRICES	ANALYSES DISPONIBLES	ANALYSES EXPLOITABLES
	Nombre	Nombre
SOL	0-3 cm	41
	3-10 cm	31
FOIN (ensilage, foin, regain)	28	27
VEGETAUX	92	22
MAIS	7	0
LAIT	1	0
FROMAGE	279	150
VIANDE	8	0
ŒUFS	73	24
MIEL et cire	9	6
TOTAL	542	260

4.1.4 Limites d'exploitation des données environnementales

Parmi les analyses exploitables, seuls les géoréférences de sol, de foin et de végétaux correspondent aux lieux d'exposition de ces produits. En effet, pour les autres matrices, les géoréférences correspondent à l'adresse de l'exploitant qui n'est pas forcément le lieu d'exposition. De plus, le lieu d'exposition de ces matrices a pu varier dans le temps et il n'y a pas de traçabilité de ces produits animaux pendant la période de fonctionnement de l'incinérateur. Les géoréférences de produits d'origine animale sont donc sans utilité dans cette étude.

4.2 Définition des paramètres d'entrée

4.2.1 Choix des communes d'étude

Le choix des communes s'est fondé sur les teneurs en dioxines et furannes dans le lait. La sélection s'est faite à partir de teneurs représentatives des variations constatées entre les valeurs minimale et maximale. Le Tableau 3 donne les mesures de concentrations utilisées dans les laits (avec écart-type et nombre de mesures par commune), les foins et les sols mesurées sur chacune de ces communes, exprimées en I-TEQ. Les communes sont présentées par teneurs décroissantes dans le lait.

Tableau 3: Communes utilisées pour la comparaison entre prédictions et mesures avec caractéristiques des valeurs initiales

Commune	LAIT			FOIN	SOL
	m	ec	n	m	m
Albertville	34,6	11,6	3	0,21	1,99
Gresy/Isere	18	-	1	0,23	0,64
Gilly/Isere	13	9,3	3	0,19	2,05
ND Millières	9,4	6,8	5	0,45	1,01
Mercury	7,5	4,4	9	0,23	1,29
Esserts Blay	5,6	4,1	3	0,30	0,98
Marthod	3,9	5,9	4	0,43	1,93
Beaufort sur Doron	2,6	1,8	13	0,36	0,77

4.2.2 Les paramètres physico-chimiques et physiologiques

Les modèles HESP, HHRAP et CalTOX ont un paramètre d'entrée commun qui est le log K_{ow} du congénère considéré. Pour ces trois modèles, la valeur du paramètre a été prise égale aux valeurs mentionnées dans le Tableau 4.

4.2.3 Les concentrations en congénères dans les sols utilisées pour la modélisation

Pour certains congénères et certaines communes, les concentrations de chacun des congénères dans les sols ont été mesurées dans 2 profondeurs de sols : 0-3 cm et 3-10 cm. Dans ce cas, la concentration retenue pour modéliser les concentrations dans les produits végétaux et animaux sont les moyennes des concentrations mesurées. Si certaines valeurs de concentrations étaient inférieures à la limite de quantification, alors la valeur considérée est celle de la limite de quantification (LQ).

Toutefois, pour deux communes, Albertville et Esserts-Blay, il est également réalisé un calcul où la concentration est prise égale à 0 lorsque la valeur mesurée dans les sols est inférieure à la limite de quantification.

4.2.4 Modélisation en I-TEQ

En plus d'une modélisation par congénère, il a également été réalisé une modélisation d'après les valeurs obtenues en équivalent toxique selon les coefficients définis par l'OMS (1997). Ces coefficients d'équivalence toxique sont rappelés dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

Tableau 4 : Coefficients d'équivalent toxique et log K_{ow} des congénères

Congénère	I-TEF (OMS, 1997)	Log K _{ow}
2,3,7,8 TCDD	1	6,8
1,2,3,7,8 PeCDD	1	6,64
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,1	7,8
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,1	7,3
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,1	7,8
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,01	8
OCDD	0,001	8,2
2,3,7,8 TCDF	0,1	6,10
1,2,3,7,8 PeCDF	0,05	6,79
2,3,4,7,8 PeCDF	0,5	6,5
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,1	7,0
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,1	7,0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,1	7,0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,1	7,0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01	7,92
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01	7,9
OCDF	0,0001	8,0

4.3 Comparaison modèle et concentration de référence

4.3.1 Définition de la concentration de référence

La concentration de référence est la concentration dans les produits végétaux ou animaux, utilisée pour réaliser la comparaison avec les valeurs correspondantes et prédites par les modèles. Dans le cas où la valeur mesurée est inférieure à la limite de quantification (LQ), alors la concentration de référence est égale à cette limite de quantification.

4.3.2 Calcul de l'écart relatif

Pour ce qui est des calculs congénère par congénère, la comparaison de la concentration calculée par le modèle et de la concentration de référence se fait par le calcul d'un écart relatif (ER), pour chaque molécule, selon les formules ci-dessous :

- Si la concentration prédite est supérieure à la concentration de référence :

$$ER = [(C_p - C_r) / C_r] \times 100$$
- Si la concentration prédite est inférieure à la concentration de référence :

$$ER = [(C_p - C_r) / C_p] \times 100$$

Avec - C_p la concentration en polluant calculée par le modèle,
 - C_r la concentration de référence du polluant dans la plante

Par exemple, un écart relatif de +100 % correspond à une surestimation de la concentration prédite d'un facteur 2 par rapport à la concentration de référence.

5. RESULTATS DE COMPARAISON MODELES ET MESURES : CAS DES FOINS ET LES PRODUITS ANIMAUX

Les résultats sont discutés ci-dessous pour chacun des congénères et pour chacune des communes sélectionnées dans le cadre de l'étude. L'illustration graphique des résultats sous forme d'histogramme est uniquement faite ici pour deux communes, Albertville et Esserts-Blay. Afin de faciliter la lecture du texte, l'illustration graphique des six autres communes est présentée en annexe du rapport.

5.1 Transfert vers le foin

5.1.1 Prédiction congénère par congénère

Pour ce qui est de la prédiction congénère par congénère, les résultats sont succinctement décrits ci-dessous pour les trois modèles utilisés. Les 2,3,7,8 TCDD et 1,2,3,7,8 PeCDD contribuant majoritairement au calcul de l'I-TEQ, les résultats relatifs à ces congénères sont présentés de manière détaillée pour chacun des trois modèles utilisés.

Concernant CalTOX, le logiciel propose par défaut les paramètres physico-chimiques de 5 congénères : 2,3,7,8 TCDD, 2,3,4,7,8 PcCDF, 1,2,3,4,7,8 HxCDF et 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF et 2,3,7,8 TCDF. Les simulations sont réalisées pour ces cinq congénères. Ainsi pour l'utilisation de ce logiciel, il n'a pas été réalisé, pour la voie de transfert vers les végétaux de prédiction en équivalents toxiques.

5.1.1.1 Ecart relatif obtenu selon HESP

Pour chaque commune et chaque congénère, les Figure 6 et Figure 7 présentent les écarts relatifs obtenus selon les prédictions faites par le modèle HESP.

Concernant les écarts observés, il est difficile de dégager une tendance qui puisse être généralisée. En effet, les concentrations en congénère peuvent être sous ou sur estimées. Ainsi, pour l'ensemble des congénères, les écarts relatifs varient entre -1764 % pour la 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF (commune de Marthod) et 3195 % pour la 2,3,4,7,8 PeCDD (commune de Mercury).

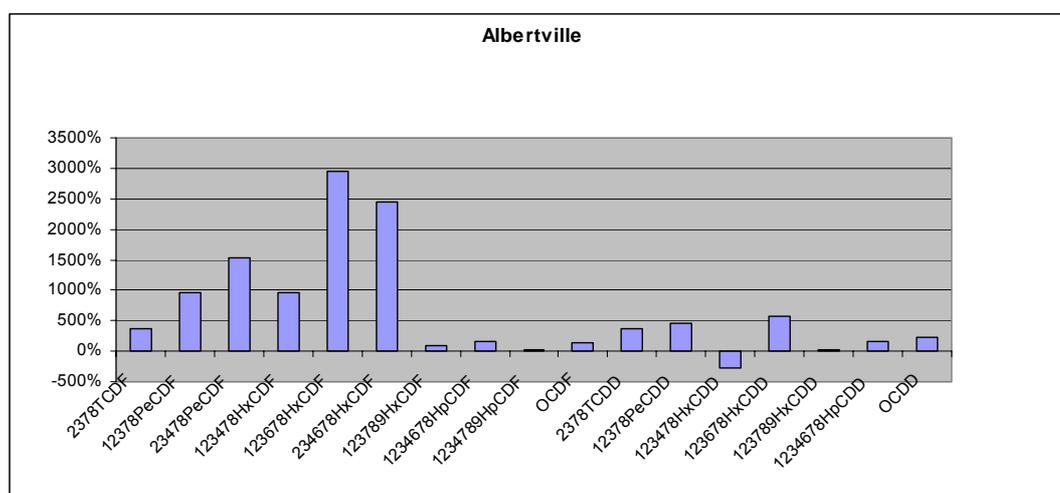


Figure 6 : Ecart relatif pour Albertville selon HESP

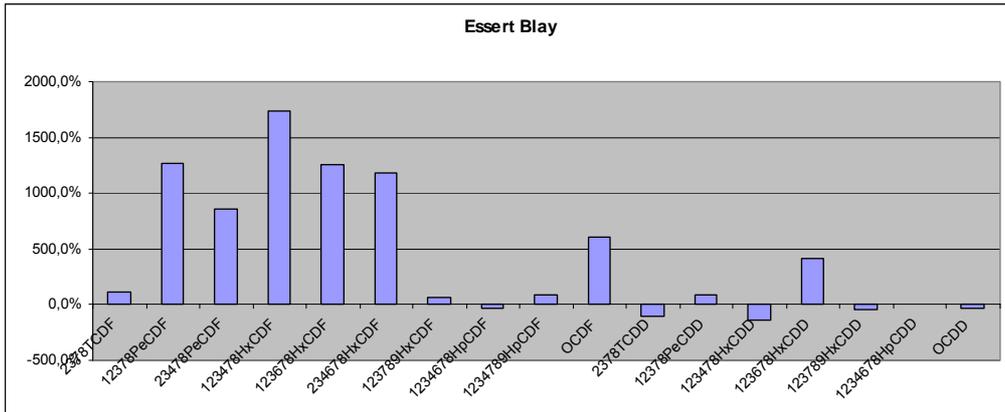


Figure 7 : Ecarts relatifs pour Essert Blay selon HESP

Toutes communes confondues, les écarts relatifs pour la 2,3,7,8 TCDD varient entre -100 % et 1000 %. Concernant la 1,2,3,7,8 PeCDD, les écarts relatifs varient entre 8 % et 1272 %.

5.1.1.2 Ecarts relatifs obtenus selon HHRAP

Les Figure 8 et Figure 9 présentent pour chaque congénère les écarts relatifs obtenus sur Albertville et Esserts-Blay selon les prédictions faites par le modèle HHRAP.

Pour chaque commune, les prédictions sous-estiment les mesures réalisées dans les produits végétaux. Quel que soit le congénère considéré, les écarts relatifs varient entre -86 200% pour la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (Marthod) et -244 % pour l'OCDD (Mercury).

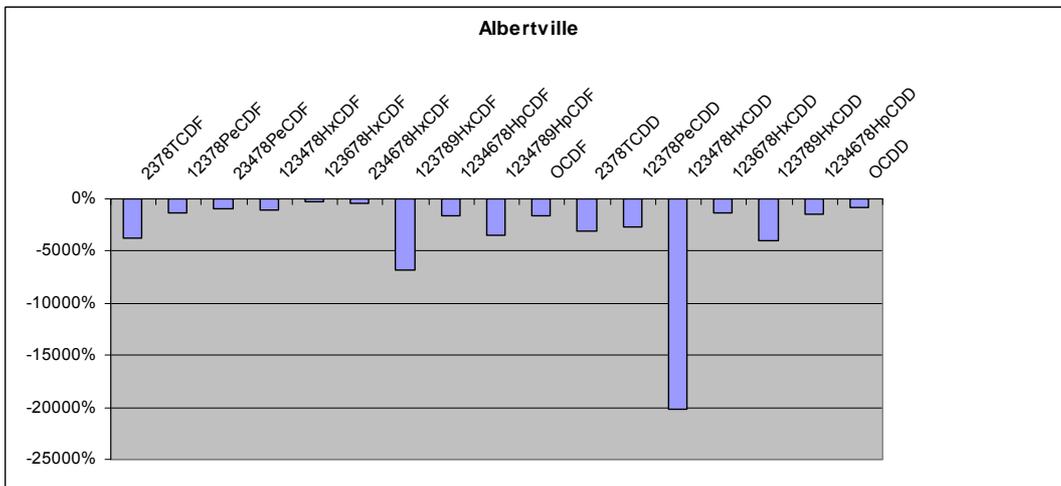


Figure 8 : Ecarts relatifs pour Albertville selon HHRAP

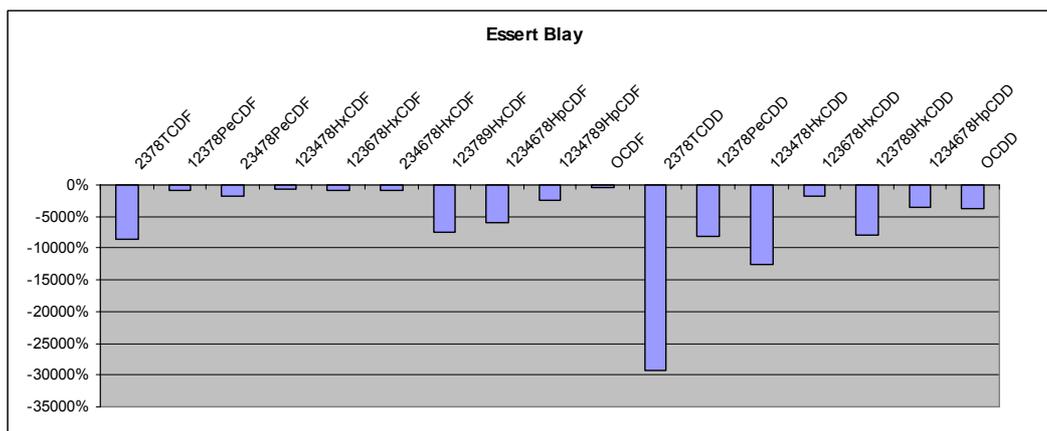


Figure 9 : Ecarts relatifs pour Esserts-Blay selon HHRAP

Toutes communes confondues, les écarts relatifs pour la 2,3,7,8 TCDD varient entre -29 200 % et -1 179 %. Concernant la 1,2,3,7,8 PeCDD, les écarts relatifs varient entre -14 700% et 1060%.

5.1.1.3 Ecarts relatifs obtenus selon CalTOX

La Figure 10 et la Figure 11 présentent les écarts relatifs obtenus pour les 5 congénères étudiés selon les prédictions faites par le modèle CalTOX. Quelle que soit la commune considérée, les écarts relatifs sont systématiquement négatifs, ce qui signifie que les valeurs prédites par le modèle CalTOX sont systématiquement sous-estimées par rapport aux valeurs mesurées. Ces écarts varient entre -713 000 % (Marthod) pour la 2,3,4,7,8 PeCDF et -5,7 % (Albertville) pour la 1,2,3,6,7,8 HxCDF.

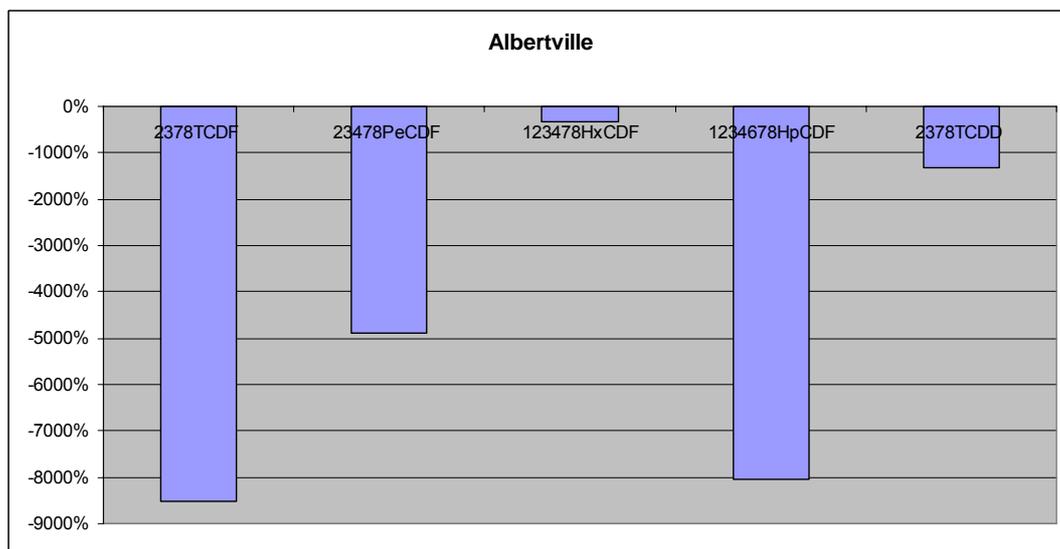


Figure 10 : Ecarts relatifs pour Albertville selon CalTOX

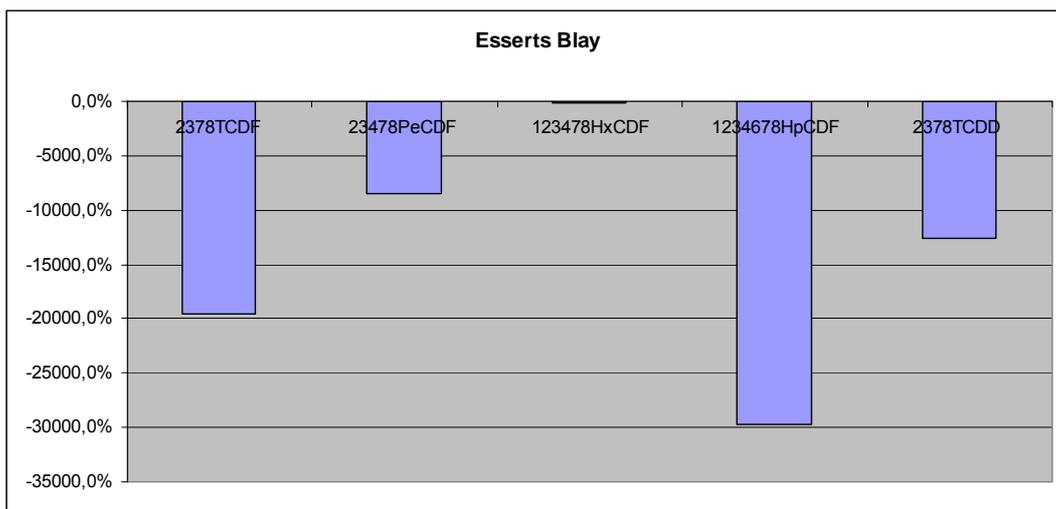


Figure 11 : Écarts relatifs pour Essert- Blay selon CalTOX

Toutes communes confondues, les écarts relatifs pour la 2,3,7,8 TCDD varient entre -12 600 % et -150 %. Concernant la 1,2,3,7,8 PeCDD, les écarts relatifs varient entre -125 622 % et -8 140 %.

5.1.2 Comparaison entre modèles

La relation empirique utilisée dans HESP entraîne une sur-estimation systématique des concentrations par rapport aux concentrations de référence. Concernant les modèles HHRAP et CalTOX, la prédiction est systématiquement sous-estimée par rapport à la concentration de référence mesurée dans le fourrage.

Dans le cas de HESP, les écarts relatifs les plus importants, en valeur absolue, ont tendance à être obtenus pour les furannes et notamment pour les congénères ayant entre 4 et 6 atomes de chlore. Dans le cas de HHRAP, les écarts relatifs les plus importants, en valeur absolue, ont tendance à être obtenus pour les dioxines, notamment pour les congénères ayant entre 4 et 6 atomes de chlore.

Dans le cas présent, il semblerait que les valeurs prédites dans les foins soient plus proches des valeurs mesurées par l'utilisation du modèle HESP. Les logiciels HHRAP et CalTOX ont tendance à donner des valeurs comparables d'écarts relatifs.

Ces observations sont valables pour la 2,3,7,8 TCDD et la 1,2,3,7,8 PeCDD qui contribuent tous deux majoritairement au calcul de l'I-TEQ tel que défini par l'OMS (1997). De ce fait, les résultats décrits par congénères sont transposables aux prédictions réalisées sur les calculs I-TEQ (Tableau 5).

Tableau 5 : Valeurs mesurées et prédites dans les foins en I-TEQ

Communes	Mesurées	HESP	HHRAP
Albertville	0,21	1,48	0,01
Gilly-sur-Isère	0,23	2,07	0,013
Grésy-sur-Isère	0,19	1,75	0,01
Notre-Dame des Millières	0,45	2,34	0,01
Mercury	0,23	3,15	0,02
Esserts-Blay	0,30	0,72	0,005
Marthod	0,43	1,32	0,008
Beaufort sur Doron	0,36	0,57	0,003

La comparaison entre valeurs prédites et valeurs mesurées montre que les valeurs des teneurs dans les foins prédites par HESP sont systématiquement surestimées alors qu'elles sont systématiquement sous-estimées pour les valeurs prédites par HHRAP.

5.1.3 Valeur nulle ou limite de quantification comme paramètre d'entrée pour la teneur en dioxines et furannes dans les sols

Le choix de prendre comme valeur de concentration dans les sols la valeur limite de quantification est une hypothèse forte qui peut biaiser de façon importante la comparaison modèle/mesure.

Un autre choix pourrait être de prendre une valeur nulle de concentration dans les sols lorsque la teneur mesurée est inférieure à la limite de quantification. Ce choix a été fait dans les communes d'Albertville et d'Esserts-Blay pour la 2,3,7,8 TCDD. Le tableau ci-dessous illustre l'impact d'un tel choix sur le résultat de prédiction des teneurs dans les foins (Tableau 6).

Tableau 6 : Impact du choix relatif à la concentration (en pg/g) en dioxines et furannes dans les sols sur la concentration prédite dans les foins. Comparaison avec la valeur mesurée.

Communes	Teneur d'entrée dans les sols		Concentration prédite dans les foins		Concentration mesurée
	LQ	0	LQ	0	
Albertville	0,35	0,18	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	<0,05
Esserts-Blay	0,11	0,00	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,14

Le choix d'une valeur nulle lorsque la valeur de concentration en dioxines et furannes dans les sols est inférieure à la limite de quantification entraîne logiquement une diminution des valeurs prédites dans les foins. L'impact est variable en fonction des données ponctuelles disponibles et relatives aux concentrations dans les sols. Ainsi, nous rappelons que le paramètre d'entrée « teneur en dioxines et furannes dans les sols » est la moyenne arithmétique de deux ou trois mesures ponctuelles. Pour la commune d'Albertville, seule une valeur ponctuelle était inférieure à la limite de quantification. Ainsi, le fait de considérer cette valeur comme nulle a comme incidence de diviser par deux la concentration de référence en dioxines et furannes dans les sols. Ceci a pour conséquence d'accroître la valeur de l'écart relatif en valeur absolue d'un facteur 1,5.

Pour la commune d'Esserts-Blay, l'ensemble des valeurs ponctuelles mesurées sur les sols étaient inférieures à la limite de quantification. Dans ce cas, la teneur en dioxines et furannes dans les sols est considérée comme nulle. L'impact de ce choix sur le calcul de l'écart relatif est beaucoup plus important par rapport à la commune d'Albertville puisque cet écart tendrait vers l'infini.

5.2 Transfert vers les produits animaux

5.2.1 Prédiction congénère par congénère

Comme pour les végétaux, seules les figures concernant Albertville et Esserts-Blay sont présentées dans le texte, les autres figurant en annexe.

5.2.1.1 Ecart relatif obtenu selon HESP

Pour chaque commune et chaque congénère, les écarts relatifs ont été calculés à partir des prédictions faites par le modèle HESP, ils sont présentés ici pour deux communes (Figure 12 et Figure 13).

Les concentrations en congénère sont systématiquement sur estimées par HESP. Ainsi, pour l'ensemble des congénères, les écarts relatifs varient entre +26 % pour la 2,3,4,7,8 PeCDF (commune d'Albertville) et $+2,6 \cdot 10^7$ % pour l'OCDD (Albertville également).

Quelle que soit la commune l'OCDD est toujours la molécule pour laquelle la concentration est la plus surestimée et ce de manière aberrante. La molécule pour laquelle la prédiction est la plus « réaliste » est toujours la 2,3,4,7,8 PeCDF pour laquelle la surestimation varie seulement de 26 à 1000 %.

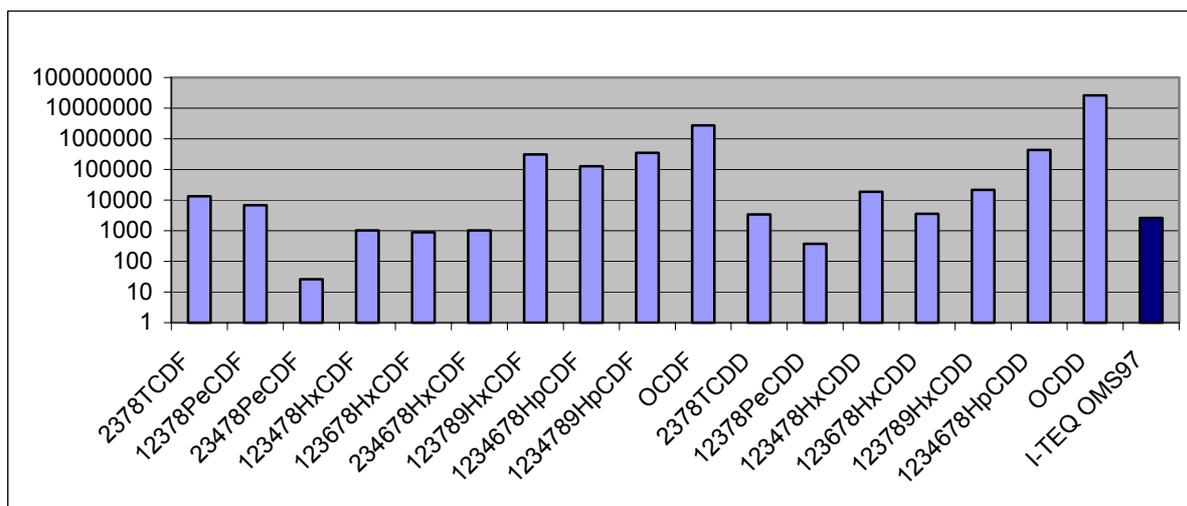


Figure 12 : Ecart relatif pour Albertville selon HESP

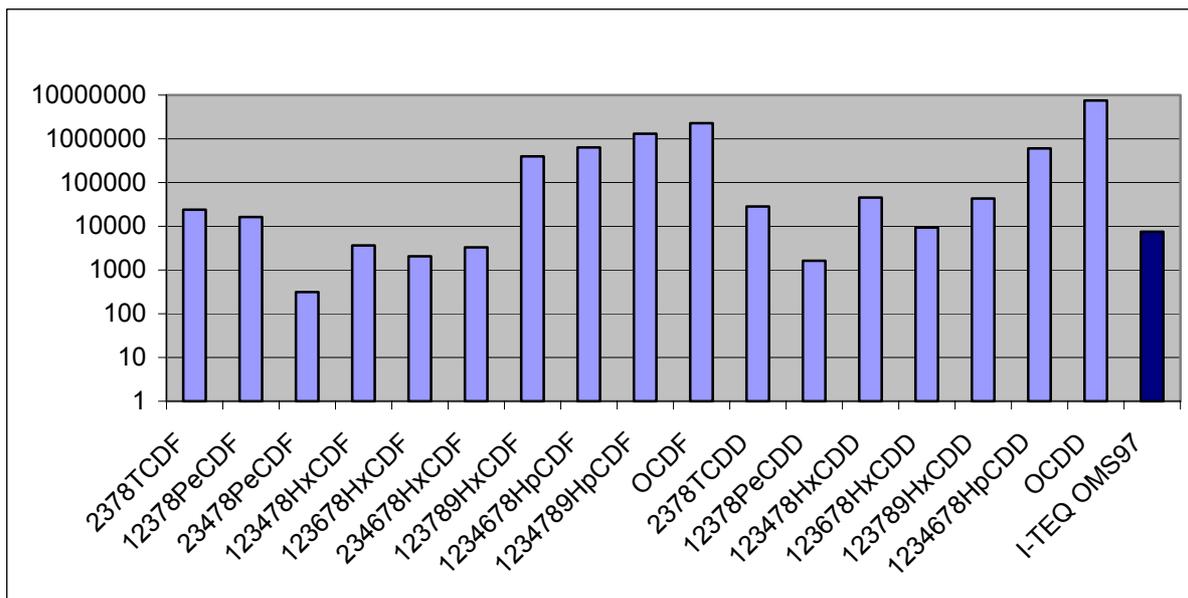


Figure 13 : Ecarts relatifs pour Esserts-Blay selon HESP

5.2.1.2 Ecarts relatifs obtenus selon HHRAP

Pour chaque commune et chaque congénère, les écarts relatifs ont été calculés à partir des prédictions faites par le modèle HHRAP, ils sont présentés ici pour deux communes (Figure 14 et Figure 15).

Pour chaque commune, les prédictions sur-estiment les mesures réalisées dans le lait. Quel que soit le congénère considéré, les écarts relatifs varient entre -151 % pour la 2,3,4,7,8 PeCDF (Albertville) et +32800 % pour l'OCDD (Albertville). Ces 2 congénères forment les extrêmes quelque soit la commune, à l'exception de la TCDD (+ 7350 %) à Beaufort et de la TCDF (+ 11660 %) à Notre-Dame des Millières.

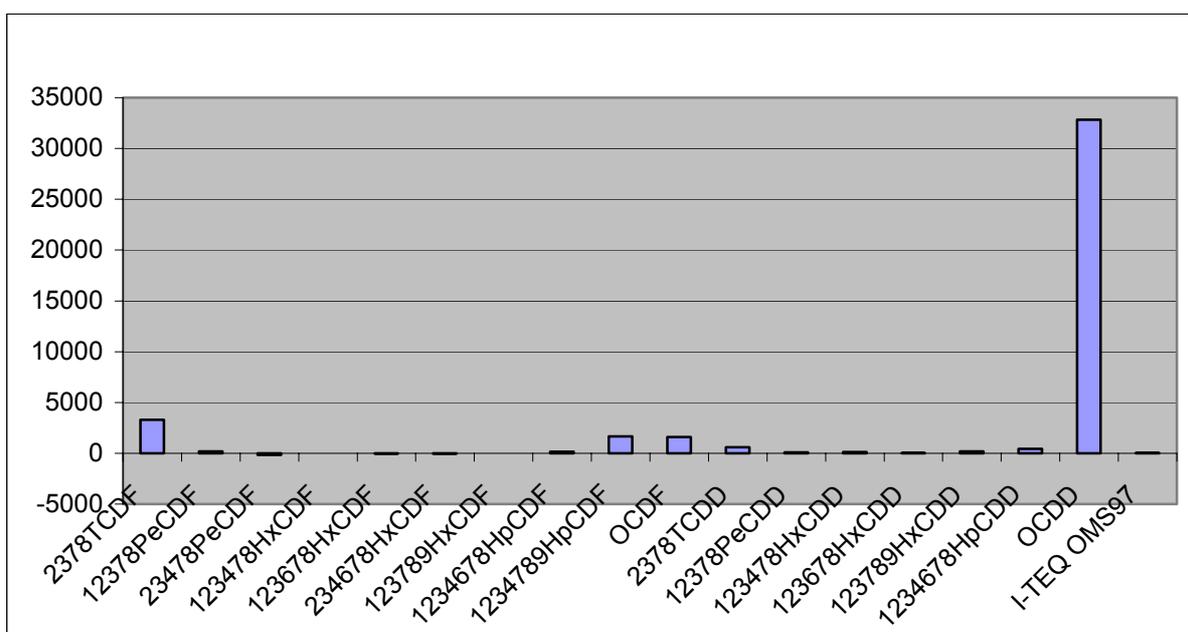


Figure 14 : Ecarts relatifs pour Albertville selon HHRAP

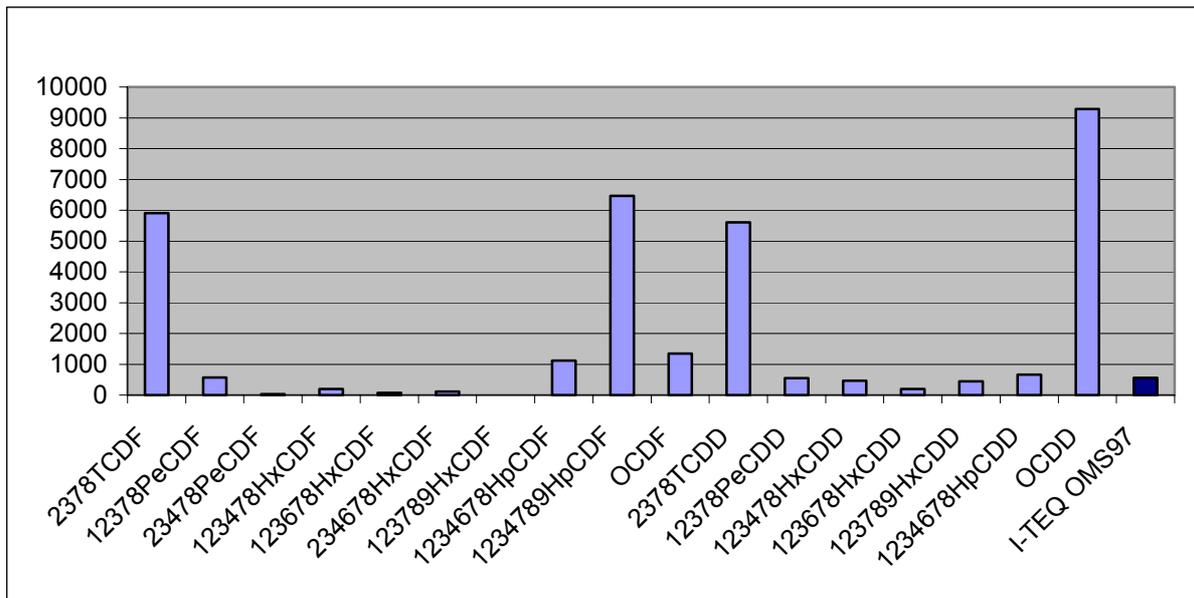


Figure 15 : Ecarts relatifs pour Esserts-Blay selon HHRAP

5.2.1.3 Ecarts relatifs obtenus selon CalTOX

Pour chaque commune et chaque congénère, les écarts relatifs ont été calculés à partir des prédictions faites par le modèle HHRAP, ils sont présentés ici pour deux communes (Figure 16 et 17, les autres communes étant présentées en annexe).

A une exception près (Albertville), quelle que soit la commune considérée, les écarts relatifs sont systématiquement positifs, ce qui signifie que les valeurs prédites par le modèle CalTOX sont systématiquement sur-estimées par rapport aux valeurs mesurées à une exception près la valeur la plus faible citée ci-après. Ces écarts varient entre -55 % (Albertville) pour la 2,3,4,7,8 PeCDF et $+1,3 \cdot 10^7$ % (Albertville) pour l'OCDD.

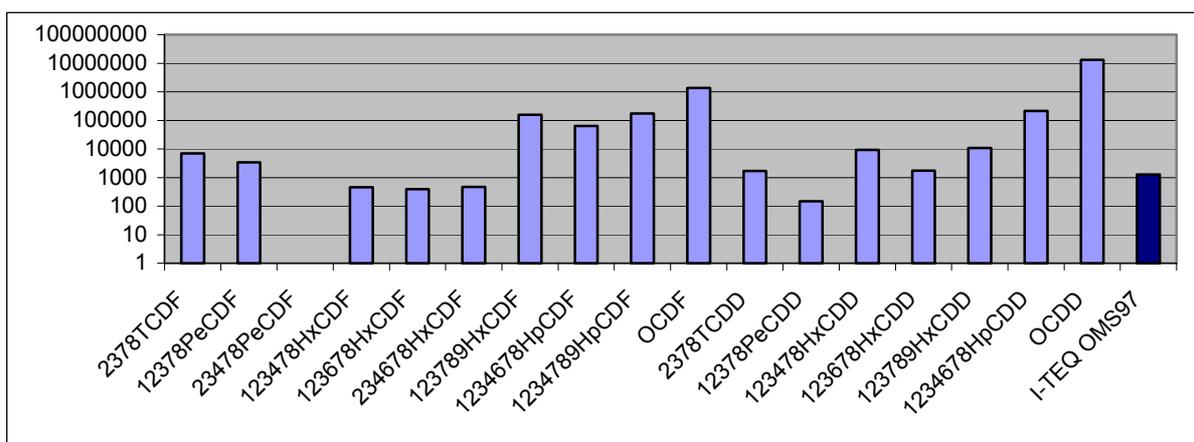


Figure 16 : Ecarts relatifs pour Albertville selon CalTOX

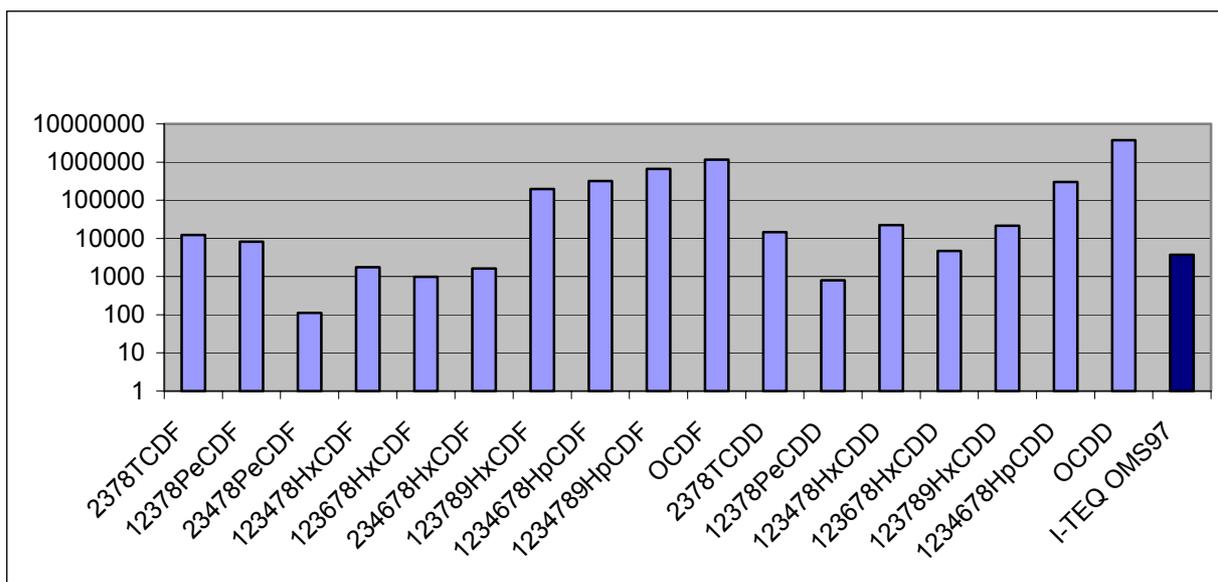


Figure 17 : Écarts relatifs pour Esserts-Blay selon CalTOX

5.2.2 Comparaison entre modèles

La figure 18 concernant Esserts-Blay montre pour les 3 modèles les écarts-relatifs avec les deux modes de calcul LQ ou 0 si valeur < LQ. L'échelle est semi-logarithmique pour HESP et CalTOX afin de visualiser l'ensemble des congénères. Il apparaît clairement que ces deux modèles, qui fonctionnent avec le même type d'équation, surestiment systématiquement le transfert et ce avec un écart relatif allant de 100 à près de 10^8 %. Hormis pour la TCDF et la 1,2,3,7,8TCDF, cette surestimation est croissante lorsque l'hydrophobicité de la molécule croît ce qui converge avec la critique formulée avant l'étape de simulation sur la base des équations utilisées par ces modèles : une relation croissante entre hydrophobicité et transfert. Cette tendance est représentée par les flèches sur les graphes. Cette large surestimation de transfert des molécules fortement chlorées a cependant peu d'effet sur l'I-TEQ puisqu'elles présentent un TEF faible, au moins 100 fois inférieur à celui de la TCDD à partir de 7 atomes de chlore. La surestimation de l'I-TEQ total est donc plutôt du même ordre de grandeur que celle des composés à 6 atomes de chlore et moins (fig. 18).

Concernant HHRAP les valeurs prédites sont beaucoup plus proches des valeurs mesurées et hormis l'OCDD dont la surestimation est décalée d'un facteur 100 par rapport aux autres molécules s'il n'y a pas de dérive systématique pour les molécules fortement chlorées.

HHRAP semble donc fournir parmi les 3 modèles testés et dans les conditions définies pour cette étude (calcul à partir des équations données dans les guides) une prédiction beaucoup plus proches des valeurs mesurées que les deux autres modèles et ne présentent pas de dérive pour les congénères très lipophiles.

La valeur de TCDD prédite dans le lait est étonnante, liée à une forte concentration dans le foin, c'est elle qui est responsable de quasiment tout l'écart sur l'I-TEQ, les autres congénères étant soit « mal prédits » mais avec un TEF très faible (OCDF, OCDD) , soit prédits en adéquation avec les mesures.

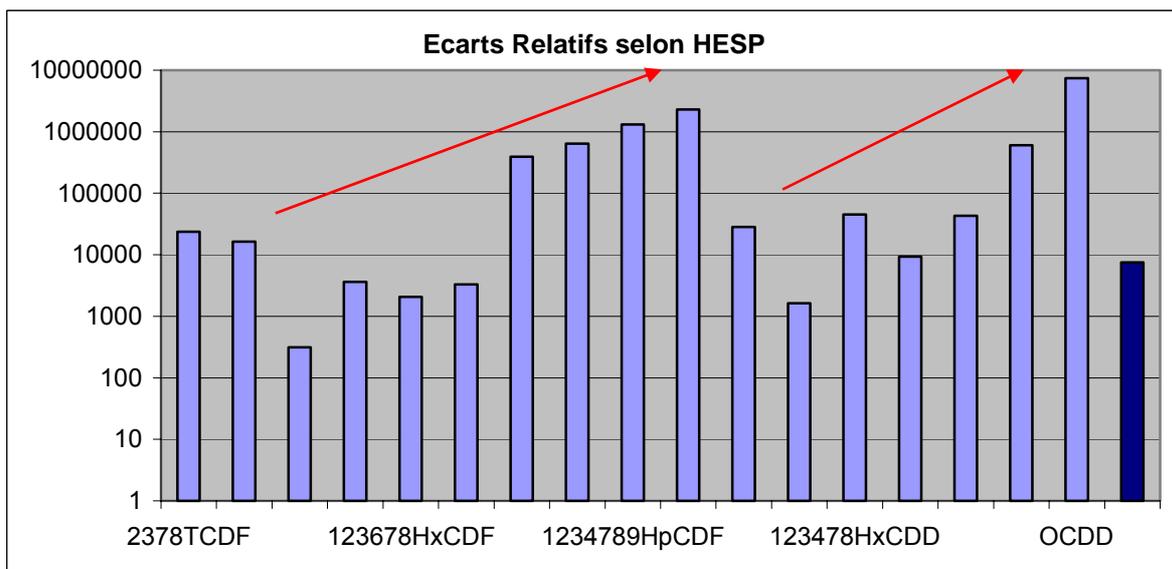
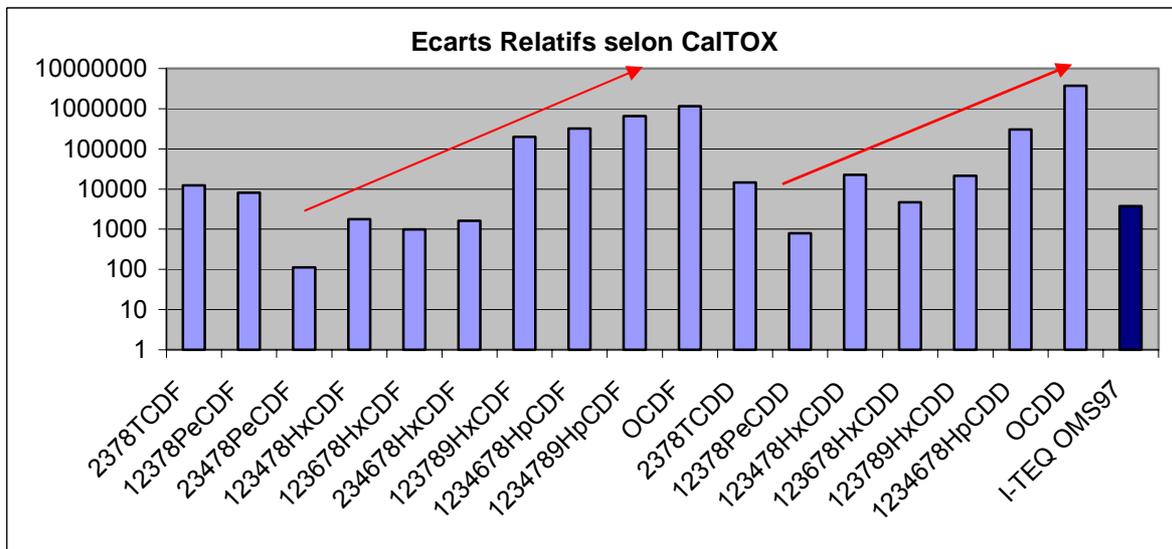
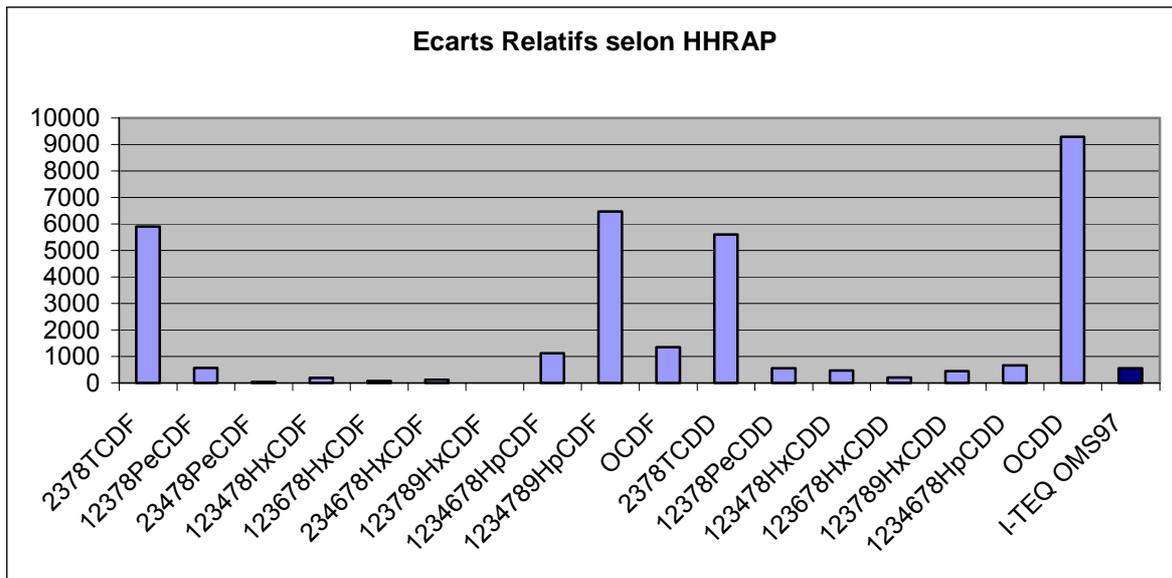


Figure 18: Comparaison des données prédites par les 3 modèles pour Esserts-Blay

5.2.3 Valeur nulle ou limite de quantification comme paramètres d'entrée pour la teneur en dioxines et furannes dans les sols et les foins

La commune représentée ici est Esserts-Blay car elle est parmi les plus faibles contaminations environnementales avec notamment 11 valeurs de LQ pour le foin et 2 pour le sol.

Le changement de pratique avec HESP n'entraîne pas vraiment d'amélioration de la prédiction (fig. 19), la surestimation de l'I-TEQ passant de + 5300 % à + 4000 %. L'absence de valeur pour la 2,3,4,7,8 PeCDF est due à une valeur négative de l'ER (- 11 %) impossible à représenter avec une échelle logarithmique.

HHRAP en utilisant les LQ donne un I-TEQ OMS97 de 45 pour une valeur mesurée de 7, en remplaçant les LQ par 0 le résultat est plus proche, avec 25 pg/g MG, soit une surestimation ramenée de +263 % à +144 % (fig. 20).

Pour de faibles concentrations, le risque de surestimation peut être amplifié en choisissant systématiquement la LQ comme concentration des matrices entrées dans le modèle.

La figure 19 représente la variation de prédiction pour HESP.

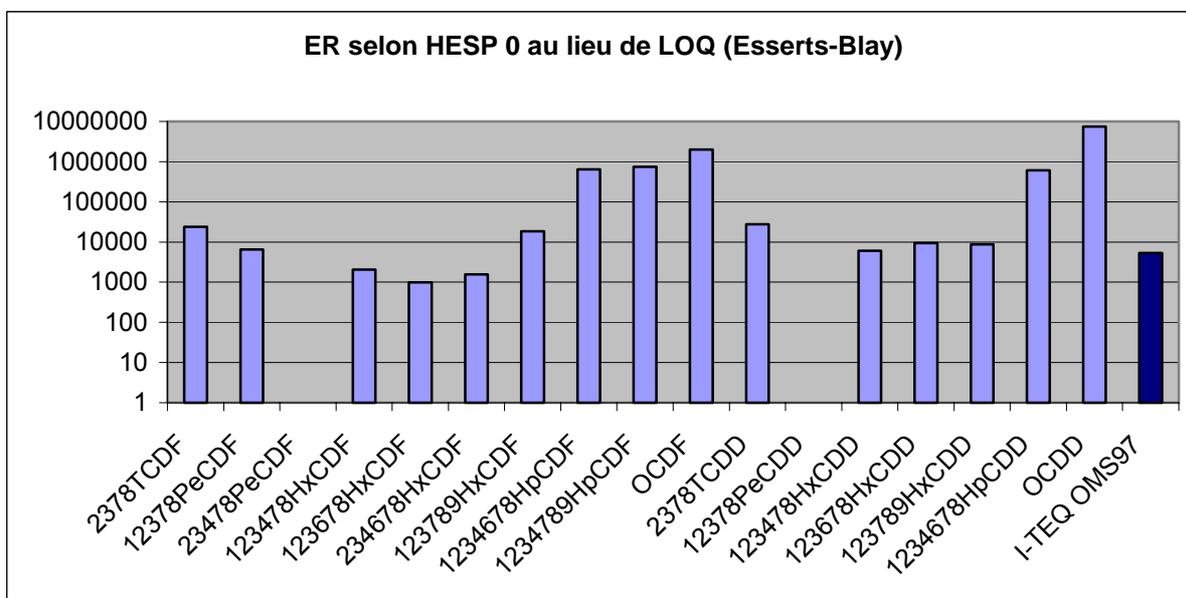
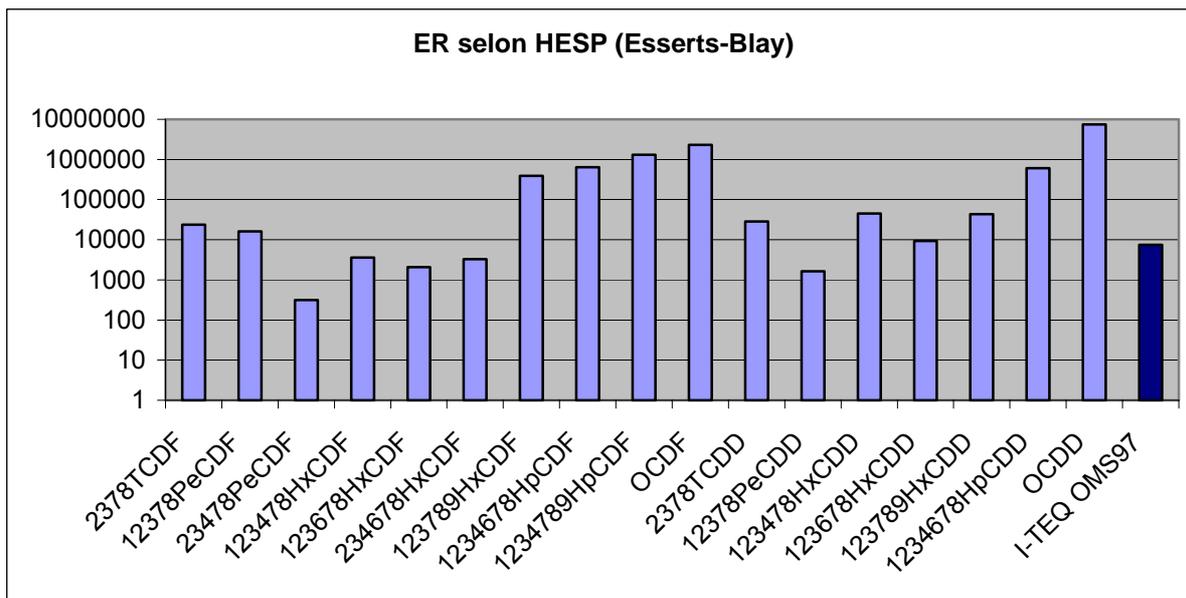


Figure 19 : Comparaison des écarts-relatifs obtenus avec LQ ou valeur nulle selon HESP

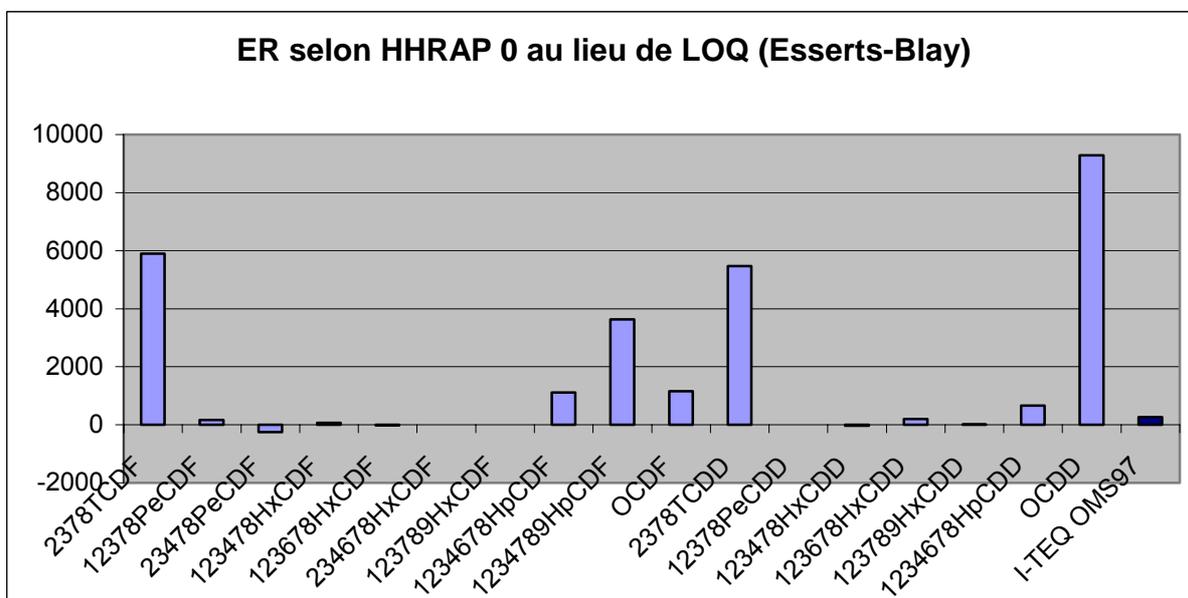
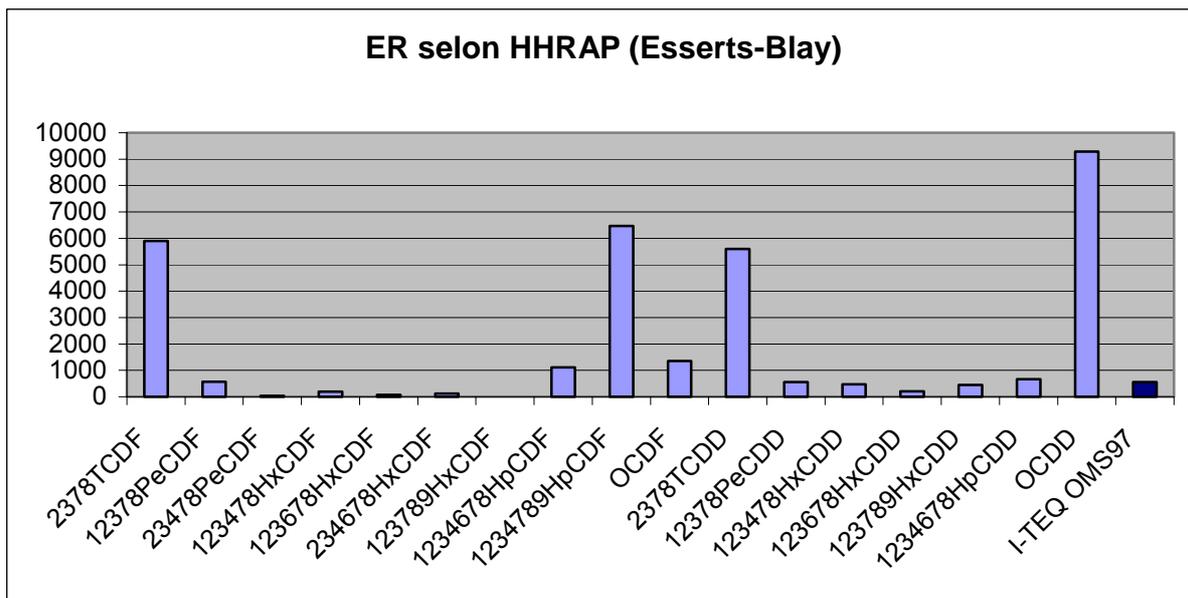


Figure 20 : Comparaison des écarts-relatifs obtenus avec LQ ou valeur nulle selon HHRAP

6. APPORTS EN DIOXINES ET FURANNES CHEZ L'HOMME

Les paragraphes précédents comparent les concentrations en dioxines et furannes mesurées dans les foins d'une part et dans le lait bovin d'autre part avec les concentrations prédites par les modèles HHRAP, HESP et CalTOX. Les concentrations dans les foins ont été prédites à partir des concentrations mesurées dans les sols et les concentrations dans le lait bovin ont été prédites à partir des concentrations mesurées dans les sols et dans les foins.

A la suite de ces 2 étapes, il a été envisagé de poursuivre l'étude de comparaison jusqu'à la cible humaine. Cet objectif a rencontré, outre les difficultés des précédentes étapes, amplifiées par le niveau de complexité, des contraintes qui ont amené à l'aménagement de l'objectif initial.

6.1 Contraintes et définition des objectifs

Pour calquer cette étape d'analyse au niveau de l'homme, strictement sur les 2 étapes précédentes, il faudrait pouvoir comparer les concentrations en dioxines et furannes mesurées chez l'homme (dose interne) avec les concentrations (internes) prédites par les modèles. Cet objectif se voit limité par le fait que les modèles actuellement disponibles sont des modèles d'exposition, c'est-à-dire qu'ils permettent d'estimer les apports (doses externes) chez l'homme en dioxines et furannes mais pas la dose interne. Le logiciel CalTOX présente cependant une exception puisqu'il permet de prédire la concentration dans le lait maternel à partir de la modélisation de données d'exposition. D'autre part, il a été réalisé une campagne de mesures de dioxines et furannes dans le lait maternel sur le site étudié (CAREPS, 2006) Les 2 paragraphes suivants présentent les limites d'utilisation de ces données.

6.1.1 Modélisation de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel à partir des concentrations dans les matrices environnementales

Les concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel ne peuvent être estimées que par le logiciel CalTOX. Les équations du HHRAP et le logiciel HESP ne permettent pas d'obtenir des concentrations internes chez l'homme. La comparaison des résultats des 3 modèles, qui a été réalisée au niveau des foins et du lait bovin ne pourra donc pas être réalisée au niveau du lait maternel.

Les données environnementales disponibles présentent deux principales limites pour la modélisation, par CalTOX, de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel :

- Elles ne permettent pas de couvrir l'ensemble des catégories alimentaires nécessaires à la représentation de l'alimentation humaine et à renseigner dans le logiciel CalTOX. Il n'est donc pas possible de modéliser les concentrations dans le lait maternel à partir des données environnementales disponibles.
- Comme il a été évoqué dans l'étude des données du lait bovin, le géoréférencement des données environnementales autres que le sol et les végétaux est relatif à l'adresse de l'exploitant mais peut être sans relation avec la zone d'exposition du produit. De la même façon, l'exposition des mères allaitantes n'est pas précisée au-delà de la signalisation de la présence dans 30 des communes de la zone d'exposition pendant 5 ans d'émission de l'incinérateur. Il ne peut donc pas être établi de relation de comparaison entre les concentrations prédites, non localisées, et les concentrations dans le lait maternel dont la localisation de l'exposition n'est pas connue non plus.

A défaut de pouvoir étudier les concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel à partir des concentrations dans les matrices environnementales, les tuteurs de l'étude ont

proposé d'étudier les concentrations dans le lait maternel, prédites par CalTOX, à partir des concentrations en dioxines et furannes émises par l'incinérateur.

6.1.2 Modélisation de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel à partir des mesures à l'émission de l'incinérateur

L'objectif était d'estimer les concentrations dans le lait maternel malgré l'indisponibilité des mesures environnementales. Il ne permet pas de répondre à l'objectif initial et présente des limites d'interprétation qui seront évoquées plus loin.

Les concentrations en dioxines et furannes à la cheminée de l'incinérateur de Gilly-sur-Isère ont fait l'objet de 2 mesures ponctuelles en 2001 (75 ng I-TEQ.Nm⁻³ et 1285 ng I-TEQ.Nm⁻³). L'écart entre ces 2 valeurs et leur représentativité quant aux émissions de dioxines et furannes de l'incinérateur ont été discutés dans d'autres études. Il n'est pas question ici de reposer le débat. Aussi, les tuteurs de l'étude ont-ils demandé que soient recherchées, à l'aide du logiciel CalTOX, les concentrations dans le lait maternel prédites à partir de l'exposition à des émissions fictives de 100 ng I-TEQ.Nm⁻³. En complément de cette demande, les bénéficiaires du contrat ont étendu l'étude de la concentration de 100 ng I-TEQ.Nm⁻³ à une gamme de concentrations fictives d'émission en dioxines et furannes à la cheminée pour étudier l'évolution des concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel prédites par CalTOX, en fonction des concentrations d'émission.

Dans ces conditions, les mêmes limites que précédemment avec les mesures environnementales sont retrouvées puisque les concentrations d'émission ne sont pas spécifiques de l'incinérateur. Par conséquent, les mesures en dioxines et furannes dans le lait maternel, réalisées sur le site (CAREPS, 2006), ne pourront pas être utilisées comme point de comparaison.

Enfin, il avait été fixé des objectifs d'étude par congénère afin de pouvoir appréhender les variations de comportement entre les 2 familles chimiques dioxines et furannes et entre les composés fortement et faiblement chlorés. Ces objectifs n'ont pas pu être tenus dans cette partie étant donné que les données de modélisation de la dispersion (ARIA, 2004) ne sont disponibles qu'en I-TEQ et pas individuellement par congénère. Cependant, les modèles d'exposition, dont fait partie CalTOX, intègrent dans leurs calculs les paramètres physico-chimiques de la molécule à étudier. Si, comme dans le cas présent, il n'est pas possible de connaître la répartition des congénères et donc de retrouver la concentration de chacun des congénères, il faut alors assimiler les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des congénères à celles de l'un d'entre eux. Les tuteurs ont proposé d'utiliser les propriétés physico-chimiques de la 2,3,7,8 TCDD qui est le congénère le plus toxique et qui serait donc utilisé par un grand nombre d'évaluateurs. Ce choix a un impact sur les résultats d'apports en dioxines et furannes et donc aussi sur les concentrations dans le lait maternel calculés par CalTOX. Enfin, il est à noter que la 2,3,7,8 TCDD retenue pour représenter les propriétés physico-chimiques de l'ensemble des congénères est rarement le congénère majoritaire dans les émissions des incinérateurs, en d'autres termes, le comportement d'une famille des composés est calqué sur le comportement d'un composé minoritaire de la famille, en terme de concentration.

6.2 Méthode

6.2.1 Données d'émission en dioxines et furannes utilisées

Les concentrations à l'émission étudiées ont été choisies pour répondre à la demande des tuteurs (étude de la concentration fictive de 100 ng.m^{-3}) et pour entourer la valeur de $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ qui est la valeur limite de rejets atmosphériques en dioxines et furannes pour les installations d'incinération (Arrêté du 20/09/2002). Il n'était pas question dans cette étude de refaire une modélisation de la dispersion atmosphérique des dioxines et furannes pour disposer des concentrations dans l'air auxquelles les populations sont exposées et qui est le paramètre à entrer dans le logiciel CalTOX. En même temps, il fallait bien tenir compte d'un abattement des concentrations en dioxines et furannes à partir des concentrations émises, du fait de la dispersion des émissions. Pour ne pas utiliser un coefficient arbitraire et étant donné les conditions particulières de dispersion dues à la complexité de la topographie du site, il a été choisi de déterminer les concentrations maximales dispersées à partir de la connaissance des concentrations maximales dispersées obtenues par ARIA Technologies pour la période de 1999 à 2001 (ARIA, 2004), en considérant que les concentrations dispersées sont proportionnelles aux émissions (équation ci-dessous). Les données utilisées sont présentées dans le Tableau 7.

$$C \text{ dispersée} = \frac{C \text{ maximale modélisée} \times C \text{ à l'émission à étudier}}{C \text{ mesurée à l'émission}}$$

Avec :

- C dispersée = concentration dispersée (ng.m^{-3})
C'est la donnée à entrer dans le logiciel CalTOX
- C à l'émission à étudier = concentration fictive à l'émission à étudier (ng.m^{-3})
C'est la concentration de la gamme à étudier et présentée dans le Tableau 7
- C mesurée à l'émission = concentration mesurée à l'émission (ng.m^{-3})
C'est la moyenne des 2 valeurs mesurées à l'émission qui a été modélisée par ARIA Technologies, à savoir 680 ng.m^{-3} (moyenne de 1285 et 75 ng.m^{-3})
- C maximale modélisée = concentration maximale modélisée par ARIA Technologies après dispersion, à savoir $1,36.10^{-3} \text{ ng.m}^{-3}$

Tableau 7 : Données de dispersion utilisées et obtenues à partir des données de dispersion d'ARIA Technologies

Concentrations fictives en dioxines et furannes émises ng.m^{-3}	Concentrations en dioxines et furannes dispersées* ng.m^{-3}
0,001	2,00E-09
0,005	1,00E-08
0,01	2,00E-08
0,05	1,00E-07
0,1	2,00E-07
0,5	1,00E-06
1	2,00E-06
5	1,00E-05
10	2,00E-05
50	1,00E-04
100	2,00E-04

* la dispersion a été réalisée à partir d'un modèle 3D, pour un débit de $55100 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ sur gaz sec, 7084 heures de fonctionnement par an et une vitesse d'éjection de $13,4 \text{ m.s}^{-1}$.

6.2.2 Donnée de sortie exprimée selon CalTOX

Les résultats des concentrations en dioxines et furannes prédites par le logiciel CalTOX dans le lait maternel sont lus dans la cellule T89 (« Total-Breast Milk Concentration ») dont l'unité n'est pas précisée mais qui, par déduction des autres unités, est exprimé en « mg.kg⁻¹ » de lait maternel. Pour une lecture plus aisée des résultats les concentrations dans le lait maternel sont présentées en « mg.kg⁻¹ de matière grasse » en considérant un taux de matière grasse de 3 % dans le lait maternel (InVS, 2000). De plus il est figuré la concentration moyenne nationale française obtenue lors de l'étude d'imprégnation réalisée en 1998 et 1999 sur 244 échantillons de lait provenant de mère primipares, en bonne santé, âgées de moins de 35 ans et allaitant essentiellement entre la 4^{ème} et la 8^{ème} semaine après l'accouchement, de façon à disposer d'un point de repère pour la lecture des résultats (InVS, 2000). Il est rappelé qu'il n'existe pas de norme, au sens réglementaire du terme, pour les dioxines et furannes dans le lait maternel, ni de concentration limite dans le lait maternel, au-delà de laquelle des effets sanitaires sont établis.

Les tuteurs ont également demandé que soient présentées les concentrations dans les sols, dans le foin et dans le lait de vache, calculées par CalTOX et que les concentrations mesurées sur les communes les plus exposées soient présentées en parallèle. Nous tenons cependant à rappeler que l'interprétation de ces résultats est limitée par les éléments suivants :

- La concentration dans l'air demandée à l'étude (100 ng.m⁻³) est une concentration fictive et il serait abusif de comparer les concentrations prédites dans les milieux avec les concentrations mesurées dans l'environnement. Il ne sera donc pas calculé d'écart relatif comme dans les parties précédentes.
- Comme pour le lait maternel, ce travail ne peut pas être réalisé congénère par congénère, ni à partir d'HESP et de HHRAP. Il sera donc présenté des résultats en I-TEQ obtenus à partir du logiciel CalTOX.

Les résultats des concentrations en dioxines et furannes prédites par le logiciel CalTOX dans le sol, le foin et le lait animal sont obtenus comme suit :

- Concentrations dans le sol : Moyenne des cellules Q99 et R99
Unité : mg/kg sol frais, convertie en pg/g MS avec un taux d'humidité du sol de 20 % (cette donnée est reprise dans le logiciel CalTOX à défaut de disposer du taux d'humidité moyen des échantillons analysés auquel il est demandé de les comparer).
- Concentrations dans les foins assimilées aux concentrations dans les végétaux exposés au-dessus du sol : Somme des cellules O110, P110, Q110, R110, S110 et T110
Unité : mg/kg MF, convertie en pg/g MS avec un taux d'humidité de 12 % (donnée présentée dans les analyses).
- Concentrations dans le lait de vache : Somme des cellules O113, P113, Q113, R113, S113 et T113.
Unité : mg/kg MF, convertie en pg/g MG avec un taux de matières grasses moyen de 4,1 % dans la commune d'Albertville où la moyenne mesurée en dioxines et furannes est la plus élevée.

6.3 Résultats

La Figure 21 représente les concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel prédites par CalTOX en fonction des concentrations fictives d'émission.

Les concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel sont directement proportionnelles aux émissions de l'incinérateur dans le modèle CalTOX ($y = 0,4 x$), utilisé avec les paramètres présentés par défaut. Dans ces conditions, la valeur moyenne française de $16,5 \text{ pg.g}^{-1} \text{ MG}$ (InVS, 2000) est atteinte pour des émissions de dioxines et furannes de 41 ng.m^{-3} , ce qui est 400 fois plus élevé que la valeur limite d'émission actuelle de $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ (arrêté du 20/09/2002). Cependant, la moyenne nationale de $16,5 \text{ pg.g}^{-1} \text{ MG}$ n'est pas une norme ni une limite sanitaire et ne permet donc pas de préjuger des concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel qui pourraient amener à des effets sanitaires.

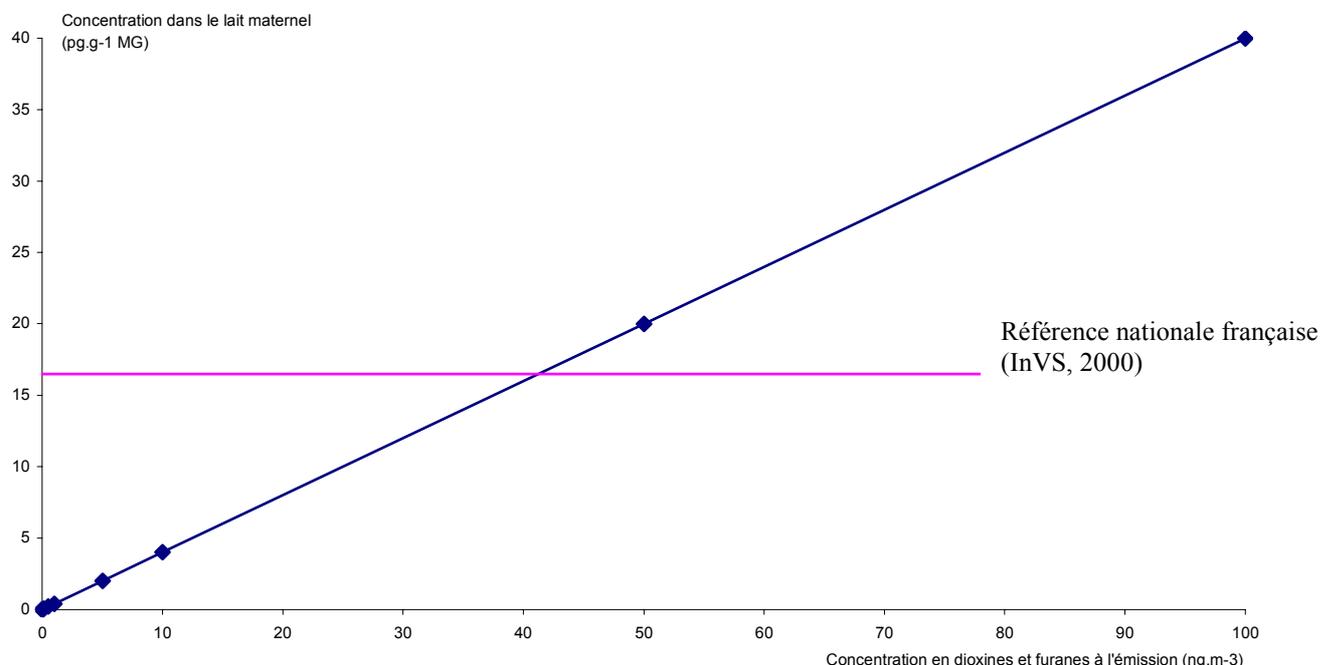


Figure 21 : Concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel prédites par CalTOX en fonction des concentrations fictives à l'émission de l'incinérateur

La lecture de la Figure 21 doit être accompagnée des hypothèses de calcul utilisées, en fonction des contraintes qui ont vu jour au cours de l'étude, et des limites connues d'utilisation du logiciel CalTOX.

D'après la Figure 21 :

- La prédiction des concentrations en dioxines et furannes dans le lait maternel ne tient pas compte des phénomènes de transformation et d'élimination des dioxines et furannes par l'organisme puisque la relation « concentration dans le lait = f(concentration à l'émission) » est linéaire. Cette relation permet peut-être une estimation suffisante de la concentration en dioxines et furannes dans le lait maternel pour une certaine gamme de concentrations en dioxines et furannes dans l'air. Mais les limites d'utilisation en terme de gamme de concentrations ne sont pas connues.

- Etant donnée la relation qui lie les concentrations d'émission aux concentrations prédites dans le modèle CalTOX, les concentrations en dioxines et furannes prédites dans le lait maternel à partir des valeurs réglementaires d'émission (0,1 ng.m⁻³), sont très inférieures aux concentrations moyennes nationales et même nulles pour des émissions nulles. Il est bien mis ici en évidence que le calcul réalisé par CalTOX ne tient compte que des émissions de l'incinérateur alors que les mesures relevées dans l'enquête nationale sont relatives à une exposition aux dioxines et furannes dans l'ensemble des 244 analyses de lait maternel réalisées. Finalement, dans l'intention d'estimer les concentrations cumulées en dioxines et furannes dans le lait maternel, les 244 analyses devraient être considérées comme un « bruit de fond » qu'il faudrait additionner aux concentrations prédites par CalTOX. Ces calculs resteraient de toutes façons, en l'état actuel des connaissances, sans référence en matière de risque sanitaire.

Les concentrations dans le sol, dans les végétaux et dans le lait de vache prédites par CalTOX pour une concentration fictive d'émission de dioxines et furannes de 100 ng.m⁻³ sont présentées dans le Tableau 8.

*Tableau 8 : Concentrations en dioxines et furannes prédites par CalTOX pour une concentration fictive d'émission de 100 ng.m⁻³.
Concentrations moyennes maximales mesurées sur les communes les plus exposées.*

Concentrations en dioxines et furannes	Sol (pg.g⁻¹ MS)	Végétaux (pg.g⁻¹ MS)	Lait de vache (pg.g⁻¹ MG)
Prédites par CalTOX	1,27	1,6.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁵
Maximales mesurées	2,05	0,45	34,6

7. DISCUSSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de comparer trois modèles entre eux dans leur capacité à prédire le transfert des dioxines et furannes dans les compartiments de la chaîne alimentaire. La qualité de leur prédiction devait être rapportée à des concentrations de référence issues de mesures réalisées sur des échantillons prélevés dans la région de Gilly-sur-Isère.

Les résultats présentés dans le cadre de ce travail, au niveau des différents maillons de la chaîne alimentaire sont à manier avec précaution, du fait de l'ensemble des limites associées à une telle étude.

7.1 Pertinence du jeu de données

Le travail réalisé ici aurait nécessité de pouvoir maîtriser l'acquisition du jeu de données utilisées pour la modélisation (concentrations dans l'air, dans les sols, dans les végétaux et dans les produits animaux). Cependant une telle maîtrise n'a pas été possible rétrospectivement et le travail a donc été effectué sur des données récoltées antérieurement, pour des objectifs différents de ceux de cette étude. Ainsi, des biais importants ont été introduits dans le jeu de données initial.

Il s'agit par exemple de l'absence d'éléments permettant de définir clairement l'exposition réelle des produits aux contaminants :

- de la localisation des prélèvements,
- de la connaissance de l'exposition des produits (la zone de prélèvement n'est pas forcément représentative de la zone d'exposition),
- de l'incertitude liés aux données d'émission de l'incinérateur (restreintes à 2 valeurs très éloignées) ;

ou de données permettant d'identifier la part réelle de chaque congénère dans l'air ambiant au moment de la contamination des différentes matrices :

- absence de mesures sur les concentrations en dioxines et furannes dans l'air et dans certaines matrices alimentaires,
- absence de données sur la répartition des congénères dans l'air,

ou d'absence de données relatives à la préparation des échantillons :

- de la pertinence des protocoles d'échantillonnage mis en œuvre pour les prélèvements des différentes matrices environnementales,
- des protocoles de préparation des échantillons avant l'analyse,
- de la participation de 3 laboratoires aux analyses environnementales en dioxines et furannes.

Sur le plan analytique, il convient également de signaler que la variabilité de mesure des organiques de cette famille est entachée d'une erreur relative assez forte mais surtout les données mesurées par commune sont très variables. Une commune comme Esserts Blay avec une moyenne de $5,6 \text{ pg mg}^{-1} \text{ MG}$ a un écart-type de 4,1 ce qui signifie que l'intervalle de confiance ($p < 0,05$) se situe (en $\text{pg mg}^{-1} \text{ MG}$) entre 13,6 et 0. C'est la même chose pour Notre-Dame des Millières avec une moyenne de $9,4 \text{ pg mg}^{-1} \text{ MG}$ et un écart-type de 6,8 (intervalle de confiance : 22,7 et 0 $\text{pg mg}^{-1} \text{ MG}$). Si le procédé de calcul d'écart relatif est appliqué à la borne haute de l'intervalle, cela donne 140% pour les deux communes. Le même calcul conduit à 300% pour Marthod. Il faut donc relativiser l'erreur de prédiction celle-ci étant calculée à partir d'une valeur dite de référence elle même porteuse d'incertitude. L'idéal aurait été de travailler sur les laits de vache ayant consommé la ration analysée et que celle-ci l'ait été dans son intégralité.

7.2 Incertitudes liées aux phénomènes modélisés

Concernant le transfert sol-plante, les équations utilisées reposent sur une approche empirique des mécanismes de transfert. Ainsi pour HESP et HHRAP, seul le transfert racinaire a été considéré faute de données concernant la fraction particulaire de l'atmosphère au moment de la croissance des végétaux. Toutefois, il est connu que le transfert de dioxines et furannes dans les végétaux se fait majoritairement par voie foliaire et très peu par voie racinaire (Smith et Jones, 2000 ; Barber *et al.*, 2004). Il est probable que la détermination de paramètres relatifs au transfert foliaire aurait sensiblement amélioré la prédiction par ces modèles.

Pour CalTOX, qui considère des mécanismes physiologiques, seules les données par défaut disponibles dans le logiciel ont été utilisées. Pour ce logiciel, et contrairement à HESP ou HHRAP il est possible de réaliser une estimation du dépôt foliaire et du transfert vers le végétal. Toutefois les résultats montrent que, même en considérant ce mécanisme dans CalTOX, les données prédites sont largement sous-estimées aux données modélisées. Là encore l'absence de données spécifiques au site lors de la déposition foliaire ne permet pas de modéliser avec pertinence cette voie de transfert.

L'évaluation des concentrations dans le lait a été recherchée avec les trois modèles d'exposition à partir des concentrations mesurées dans le sol et le foin, prélevés sur une même parcelle. Or les vaches n'ont pas consommé que ce foin (ensilage de maïs, concentrés divers, pâture). Suivant la part de ces autres aliments et leur niveau de contamination par rapport au foin prélevé, la prédiction a pu être sur ou sous-estimée largement sans qu'il soit possible de savoir le sens d'influence sur les résultats.

Les vaches en pâture pouvaient être sur des parcelles éloignées de la zone de fauche. Or en lien avec l'effet corridor, prégnant dans la zone d'étude, les concentrations pouvaient varier très fortement d'une parcelle à une autre, là encore sans qu'il soit possible de systématiser le sens d'influence de cette incertitude sur les résultats.

Ces deux éléments non maîtrisés impliquent une incertitude forte sur les paramètres d'exposition des animaux qui doit tempérer les divergences entre prédictions et observations.

Les éléments les plus pertinents utilisables à l'issue de ce projet sont donc des comparaisons soit entre les 3 modèles utilisés, soit sur les grandes tendances entre modèles et données mesurées.

Le travail a été réalisé ici pour une famille de polluants organiques persistants dont le transfert dans la chaîne alimentaire a été largement étudié. Les modèles utilisés sont basés sur des équations dont les dérives ont été soulignées dans le rapport. Une application de la méthode à d'autres familles de polluants organiques déboucherait sur les mêmes limites qui sont ici, il faut le rappeler, majoritairement issues du jeu de données, avec deux cas de figure :

- Soit le transfert de ces molécules est très bien connu et des facteurs de transfert mesurés figurent dans les paramètres fournis par le modèle (cas très rares), les limites seront alors issues du jeu de données.
- Soit ces molécules ne sont pas mieux connues que les dioxines et furannes, les équations étant appliquées telles que dans notre étude, les hypothèses de conservation de charge appliquées dans les équations utilisées peuvent engendrer des écarts pour les molécules fortement biotransformées telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques par exemple, amoindrissant encore plus la qualité de la prédiction.

8. CONCLUSION

Les résultats issus de ce travail ont montré qu'il était difficile de privilégier un modèle prédictif du transfert de dioxines et furannes vers les végétaux ou les animaux. Les résultats obtenus ont en effet montré une forte variabilité.

Toutefois, quelques tendances générales peuvent être décrites pour les prédictions, congénère par congénère, et qui se répercutent sur la modélisation en I-TEQ. Pour le transfert vers les végétaux, l'équation utilisée dans le modèle HESP tend à sur-estimer systématiquement la concentration de la molécule considérée par rapport à la concentration mesurée. Pour les modèles CalTOX et HHRAP, il semblerait que les prédictions sont sous-estimées par rapport aux concentrations mesurées. De façon globale, il semblerait que l'équation utilisée dans HESP prédise de façon plus proche les concentrations avec celles mesurées.

Les conclusions émises ici sont à prendre cependant avec de grandes précautions. En effet, le travail de comparaison des données mesurées avec les données modélisées n'a pu se faire qu'à partir de données mesurées dans des études antérieures et indépendantes de ce travail. En conséquence, certains paramètres d'entrée ou certaines informations qu'il aurait été important d'acquérir pour mener de façon pertinente la modélisation n'étaient pas disponibles au moment de la réalisation de ce travail. En particulier, pour le transfert sol-plante, seul le transfert racinaire a pu être considéré ici du fait du manque de données relatives à la présence de dioxines et furannes sous forme particulaire dans l'environnement des végétaux au cours de leur croissance. Ceci induit une incertitude forte sur le résultat de la modélisation puisque la littérature montre que le transfert des dioxines et furannes se fait essentiellement *via* les feuilles.

Il n'a pas été possible de poursuivre la comparaison des modèles entre eux et avec les mesures environnementales au niveau humain. Malgré l'importance du nombre d'analyses de dioxines et furannes et la variété des milieux environnementaux étudiés, les caractéristiques des mesures (environnementales ou à l'émission) sont insuffisantes pour permettre une reconstitution de la chaîne alimentaire congénère par congénère et par zone d'exposition. Il manque actuellement pour la poursuite de ce travail :

- la répartition des congénères de dioxines et furannes dans l'air après dispersion. Etant donné que l'incinérateur a maintenant cessé de fonctionner et que des mesures dans l'air n'ont pas été réalisées pendant sa période de fonctionnement, cette donnée ne pourra jamais être recueillie.
- l'identification des zones d'exposition de chacun des produits animaux. Ces zones d'exposition ont du varier dans le temps en fonction notamment des conditions climatiques et de la disponibilité des zones de pâture de chacun des exploitants. La recherche de l'historique de l'exposition de l'ensemble des produits animaux 5 ans après la fermeture de pouvoir, expose à des biais de mémoire et à la difficulté de prise en compte de zones d'exposition multiples dus aux déplacements et à la prise en compte de temps d'exposition très variés, dont certains parfois très courts.

L'étude des apports en dioxines et furannes chez l'homme à partir des résultats des mesures environnementales et des résultats issus de la modélisation nécessite des investigations qui vont bien au-delà de celles pratiquées dans le contexte de gestion crise comme celui pendant lequel les données autour de Gilly-sur-Isère ont été recueillies en 2001.

Ce travail montre aussi, par le biais de l'utilisation du logiciel CalTOX, que la complexité d'un modèle ne garantit pas le succès de la prédiction. En effet, dans notre cas, les approches

empiriques proposées par HHRAP et HESP permettent, selon les maillons considérés, d'obtenir des valeurs les plus proches des concentrations mesurées.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet tendent à confirmer les pratiques actuelles recommandées en évaluation du risque sanitaire. Il convient de privilégier, dans la mesure du possible, une mesure directe sur l'organisme exposé et échantillonné selon un protocole adéquat tenant compte de la spécificité du site. Dans le cas d'installation en projet, l'utilisation des modèles de transfert doit se faire de façon raisonnée en connaissant au mieux les mécanismes de transfert ainsi que les biais pouvant être induits par les modèles. Dans le cas de la prédiction du transfert de dioxines et furannes vers le végétal, il semble ainsi fondamental, afin de s'approcher au mieux des mécanismes naturels, de considérer les transferts aériens et, ainsi, de disposer de données réalistes et raisonnablement majorantes pour la modélisation de cette voie. Dans tous les cas, il importe de décrire précisément l'ensemble des hypothèses de travail utilisées et les incertitudes qu'elles engrangent sur les résultats. Ce travail montre également que les ordres de grandeur des incertitudes devraient amener à relativiser les résultats des évaluations des risques sanitaires, au moins au niveau de l'interprétation, si une analyse de sensibilité n'accompagne pas l'étude.

ANNEXES

Annexe 1 :
Paramètres nécessaires pour estimer la concentration dans le lait selon HESP

Part issue du sol

DU_c	ingestion directe de contaminants via le sol par unité de poids vif par saison
AID_c	quantité de sol ingérée par le bovin (mg/j)
$F_{ac,ing}$	fraction absorbée par le bovin
N_{yc}	fraction des jours passés à l'extérieur
y	extérieur
c	index pour bovin (cattle)

Part issue de l'air

IP_c	polluant inhalé via les particules (mg/j)
V_{ac}	volume d'air inspiré par bovin et par jour (m^3/j)
F_{rc}	fraction retenue dans les poumons
y	intérieur ou extérieur
C_s	concentration dans le sol (mg/kg matière sèche)
IV_c	polluant inhalée en phase vapeur par le bovin (mg/kg poids vif et par jour)
C_y	C_{oa} basée sur Y_c (profondeur de respiration du bovin)

Part issue de l'eau

DU_{cw}	ingestion via l'eau de boisson (mg/kg poids vif et par jour)
C_{dw}	concentration de l'eau du réseau (mg/l)
F_{gc}	fraction d'eau de nappe utilisée comme eau de boisson
F_{sc}	fraction d'eau de surface utilisée comme eau de boisson
C_{gw}	concentration dans l'eau de nappe (mg/l)
C_{sw}	concentration de l'eau de surface (mg/l)
Q_{wc}	consommation d'eau (l/j)

Part issue du fourrage

V_{ic}	Ingestion de fourrage (mg/kg poids vif et par jour)
Q_{pc}	Consommation de fourrage (kg/j)
C_{pl}	Concentration dans la partie consommée de l'herbe (tige + feuille)

Annexe 2 :
Paramètres nécessaires pour estimer la concentration dans le lait selon

Part issue de l'air

C_a	concentration aérienne dans la phase gazeuse
C_{ag}	concentration aérienne dans la phase particulaire
I_{nh}	inhalation par le bovin (m^3/j)
K^{ga}	ratio de concentration entre le végétal frais (mg/kg) et la concentration dans la phase gazeuse de l'air extérieur
K^{pt}	ratio de concentration entre le végétal frais (mg/kg) et la concentration dans la phase particulaire de l'air extérieur
I_{vb}	ingestion quotidienne de végétal à la pâture (kg matière fraîche / j)
BTF	facteur de biotransfert : ratio concentration dans le lait rapporté à la dose quotidienne ingérée

Part issue de l'eau

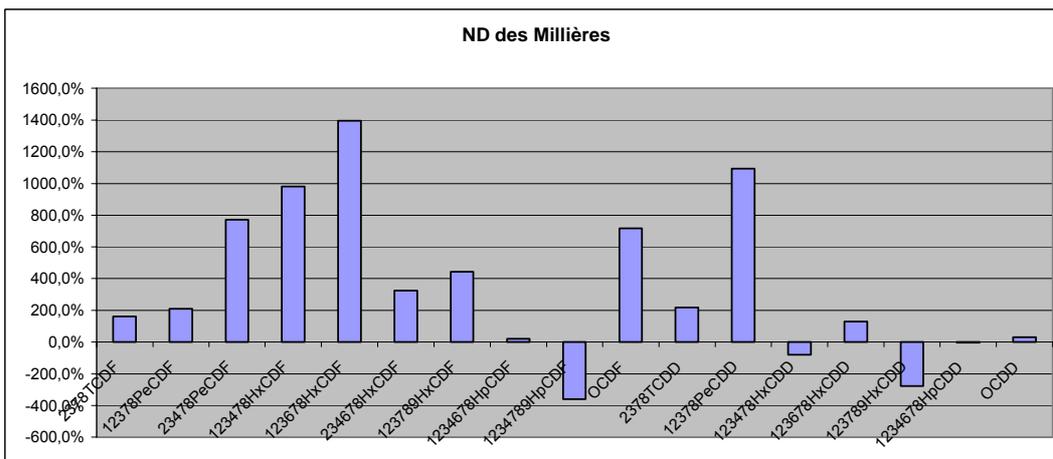
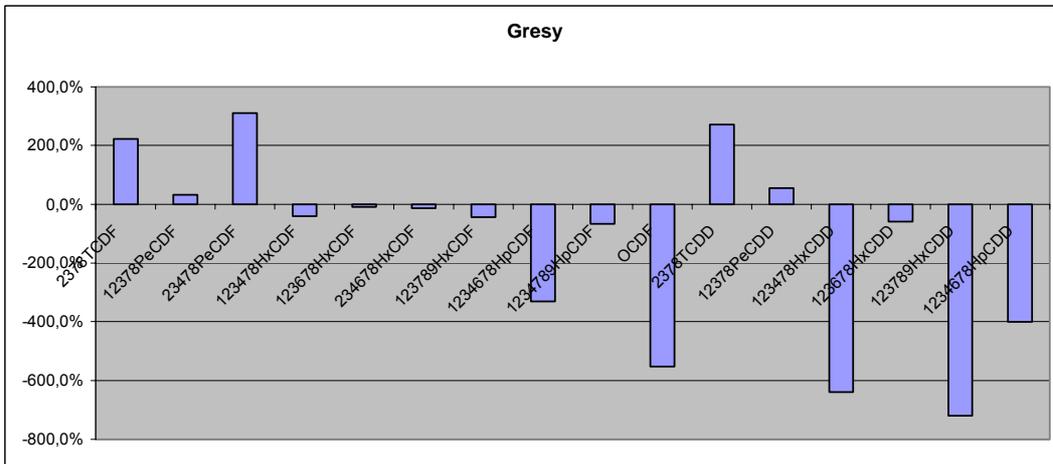
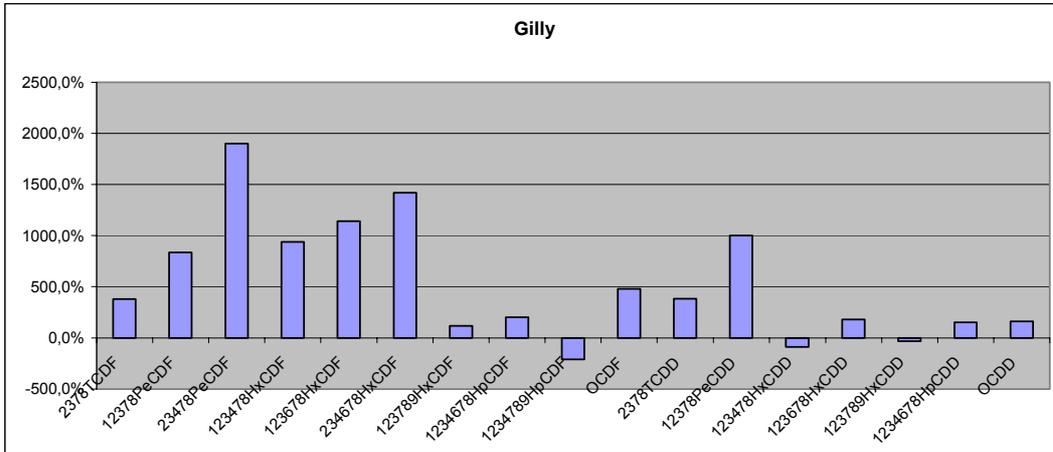
C_w	concentration dans l'eau de surface
C_q	concentration dans l'eau de nappe
$1 - f_q^w$	fraction de l'eau provenant de la surface
f_q^w	fraction de l'eau de nappe
I_{wb}	ingestion d'eau par le bovin (l/j)
I_{vb}	ingestion quotidienne de végétal à la pâture (kg matière fraîche / j)

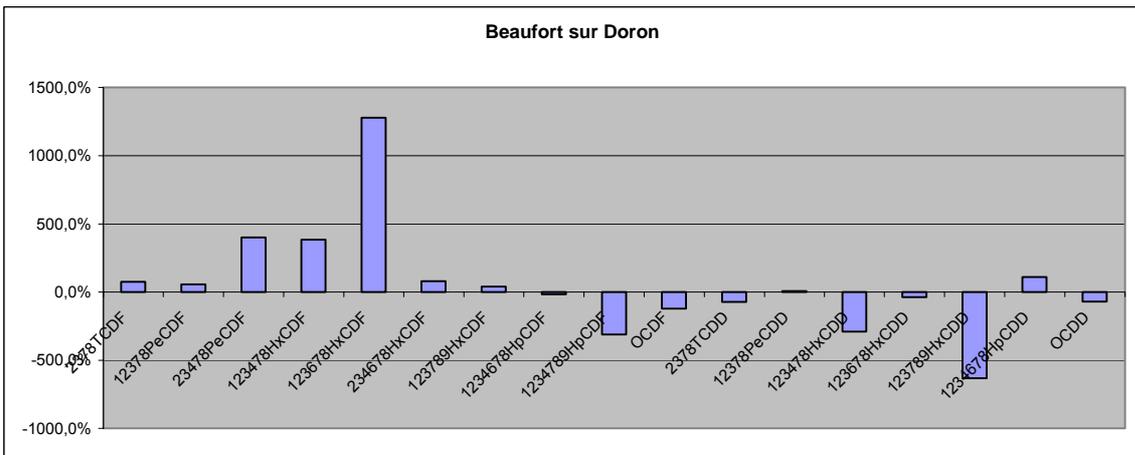
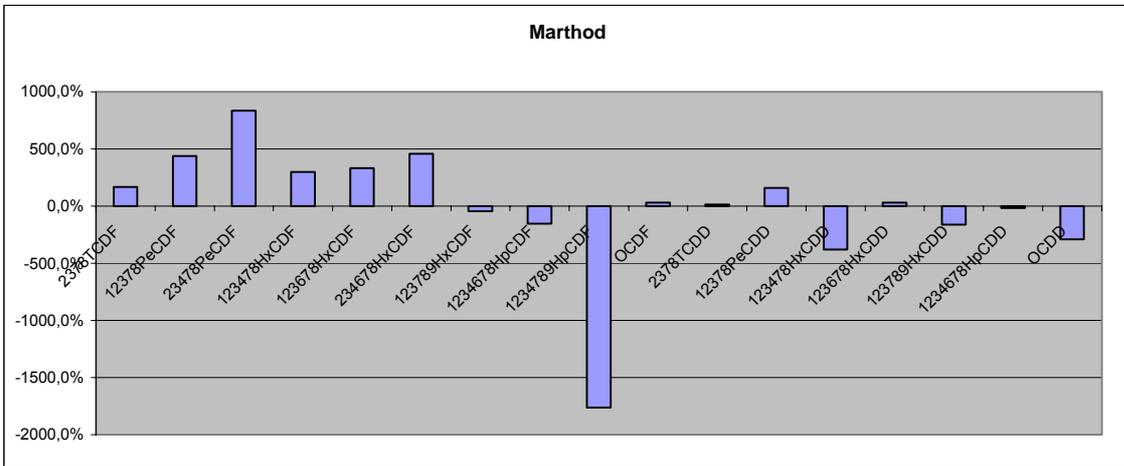
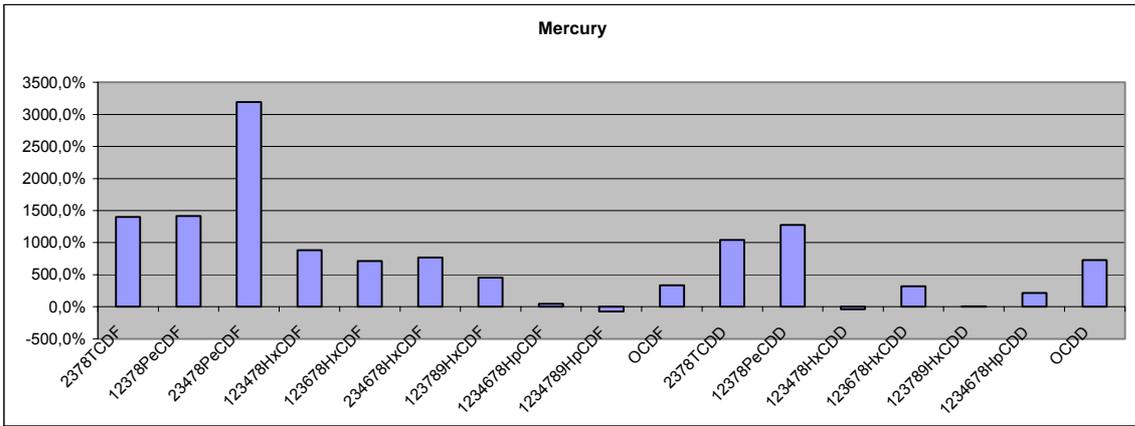
Part issue du sol

C_g	concentration dans le sol de surface
C_y	concentration dans le sol de l'horizon racinaire
I_s	ingestion de sol par le bovin (Kg/j)
I_{vb}	ingestion quotidienne de végétal à la pâture (kg matière fraîche / j)
K_{ps}^{rain}	coefficient de partition sol-plante pour le sol de surface projeté à la surface des feuilles
K_{ps}	coefficient de partition sol-plante pour le sol racinaire

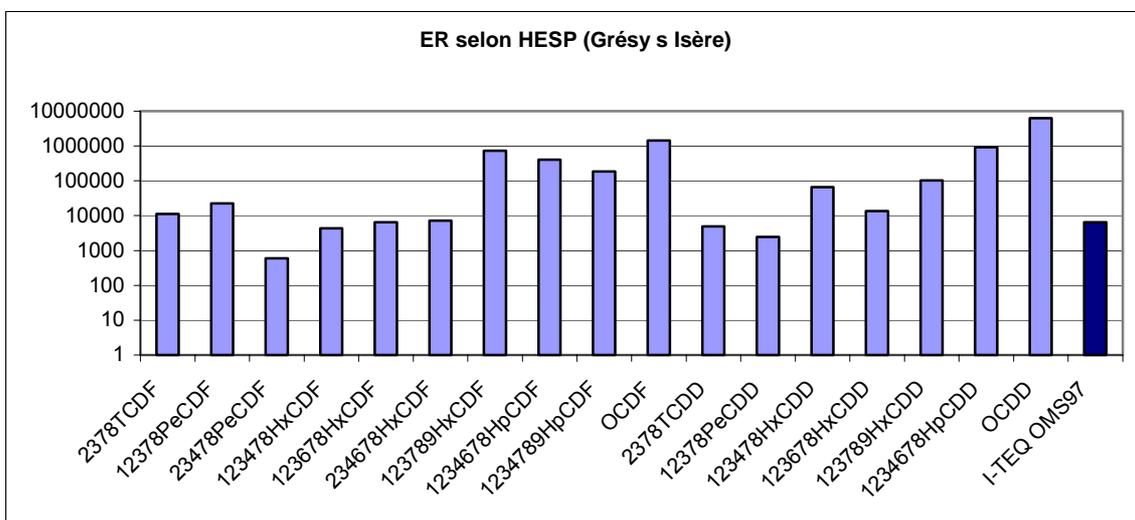
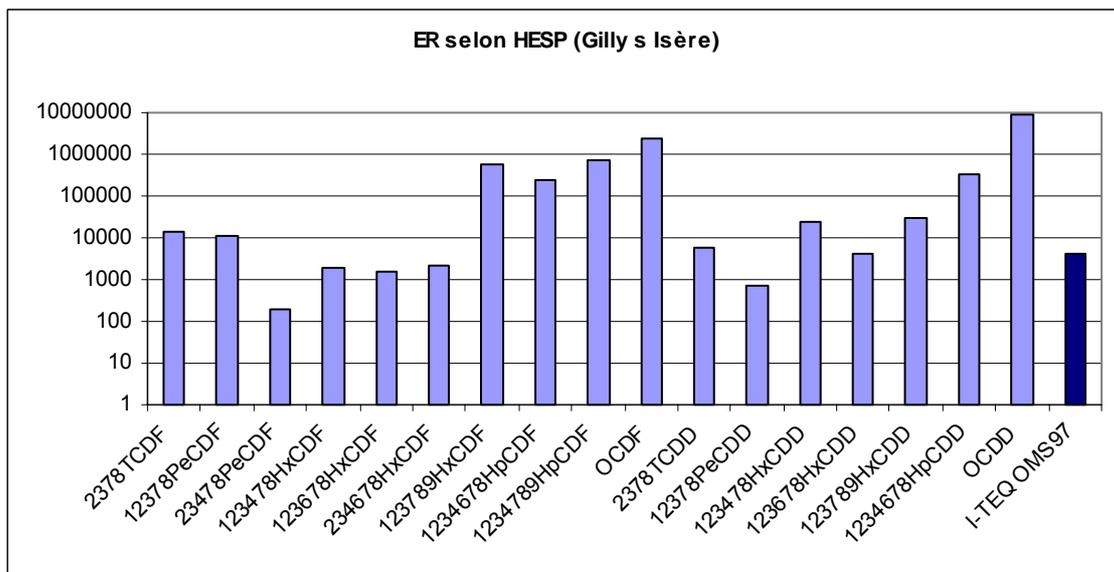
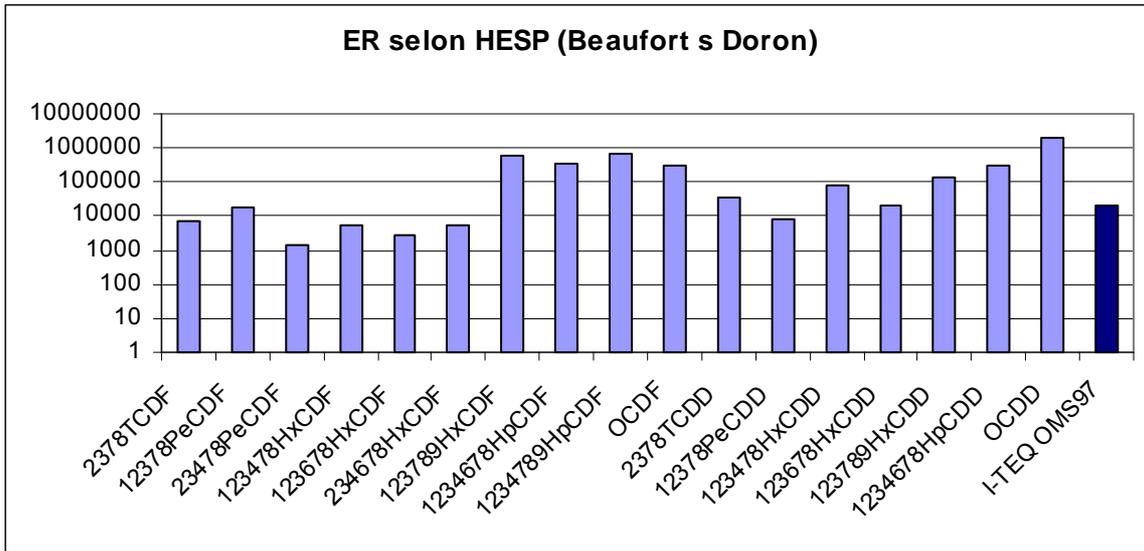
Annexe 3 :

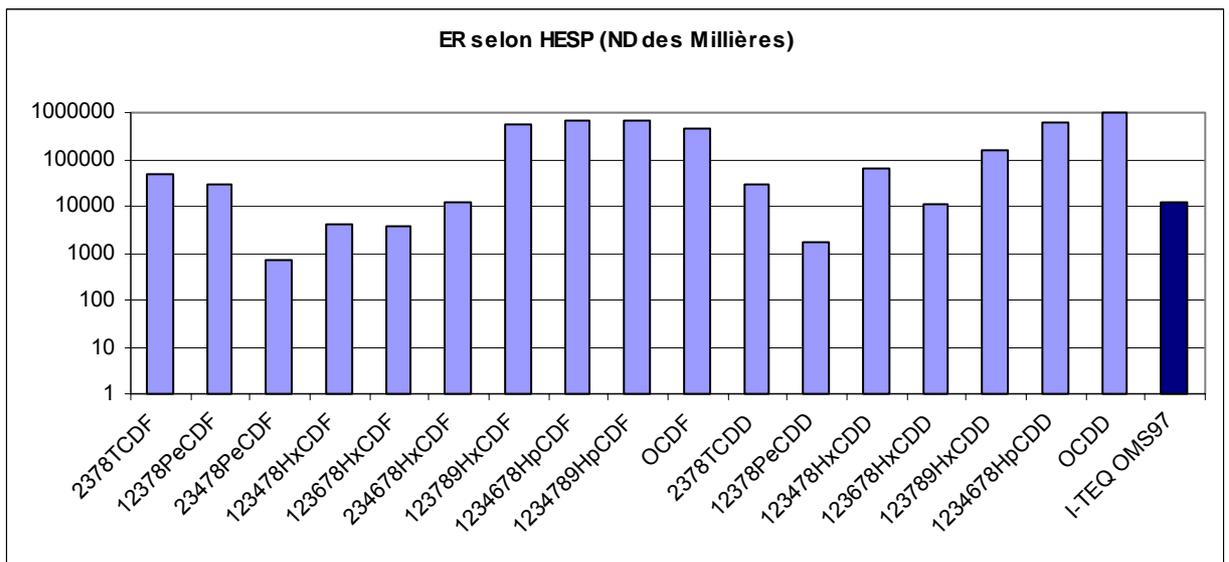
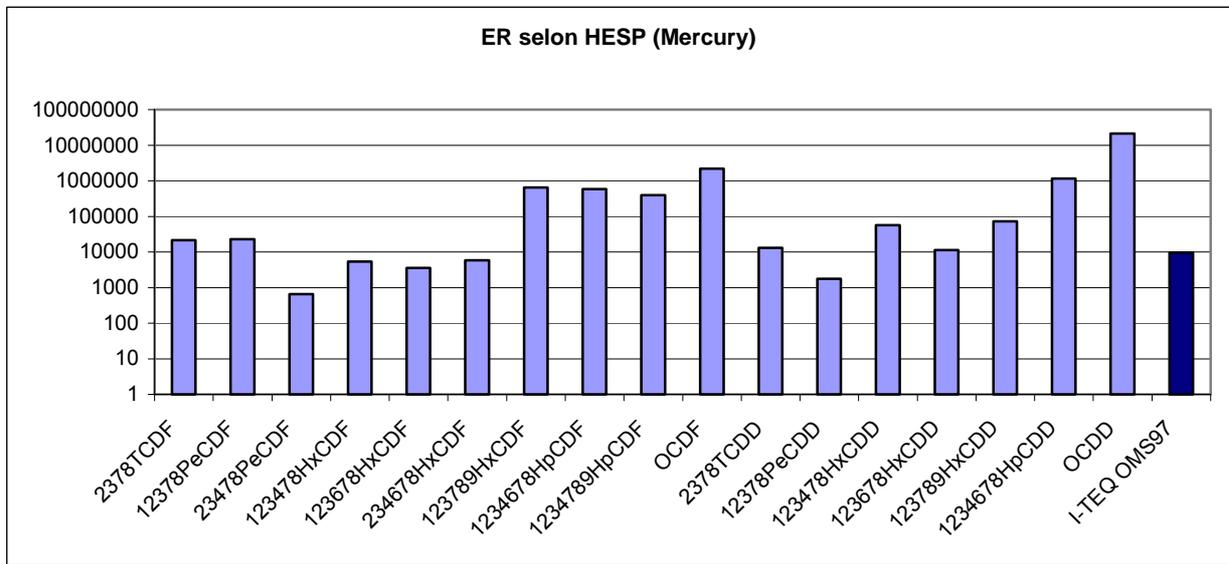
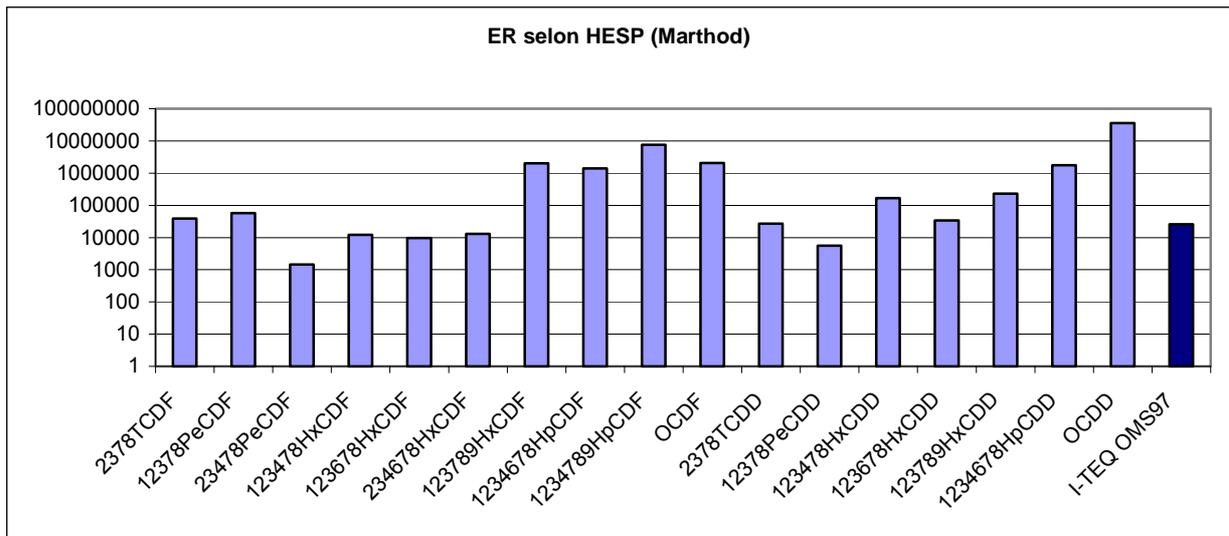
Ecarts relatifs obtenus avec HESP pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières





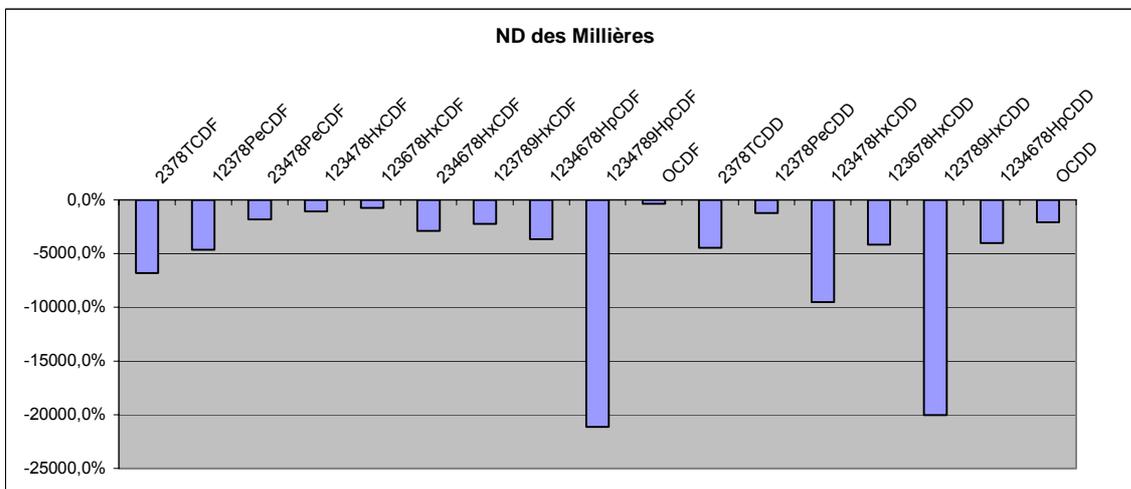
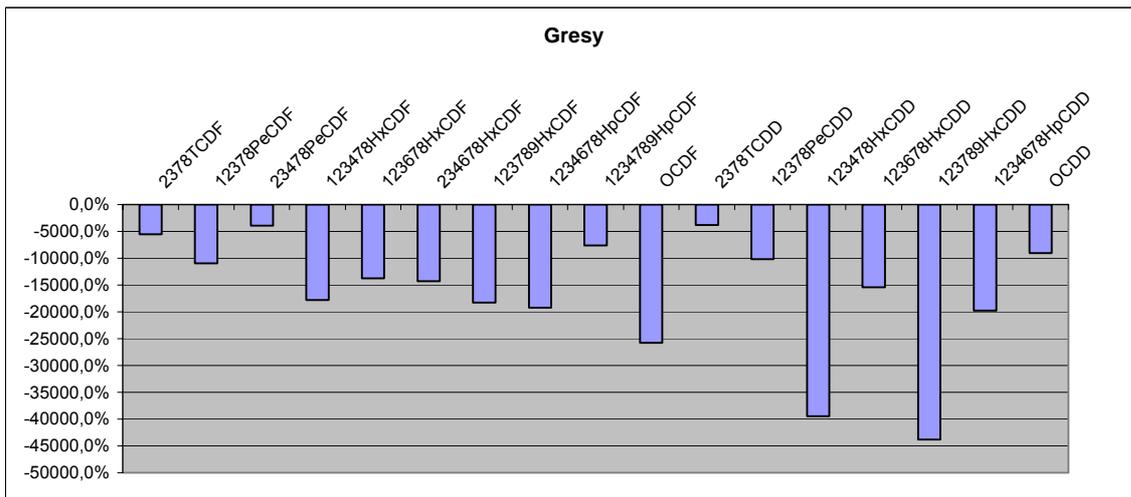
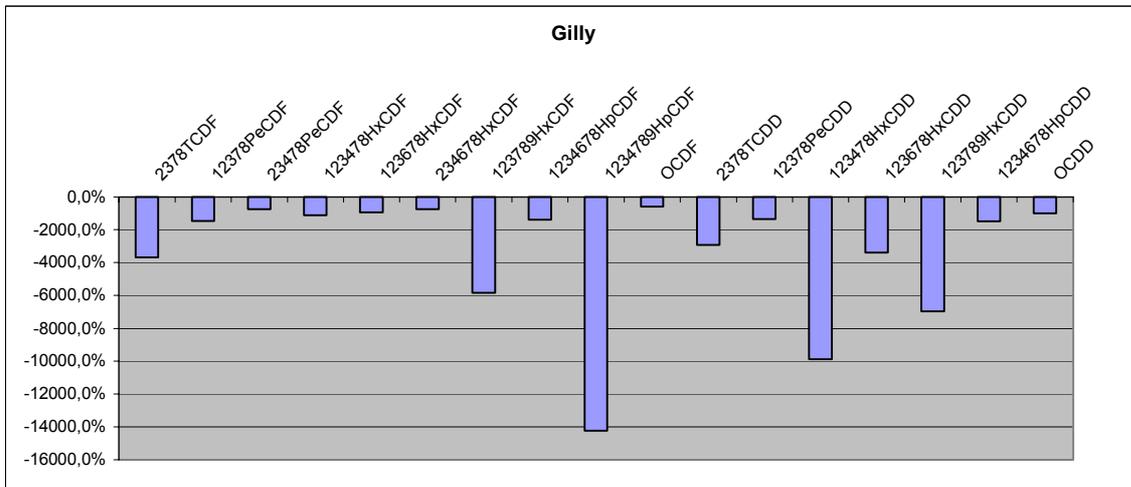
Ecarts relatifs obtenus avec HESP pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières

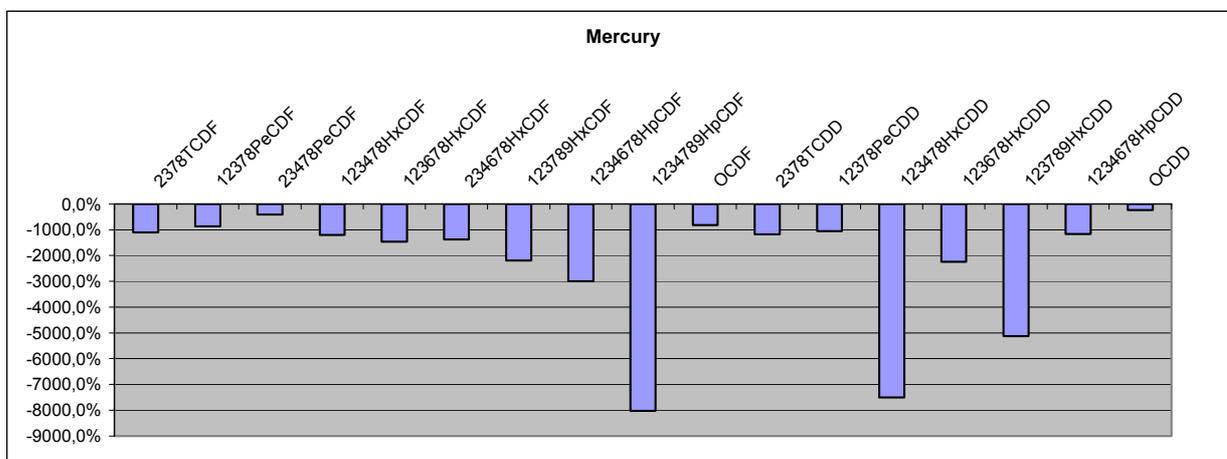
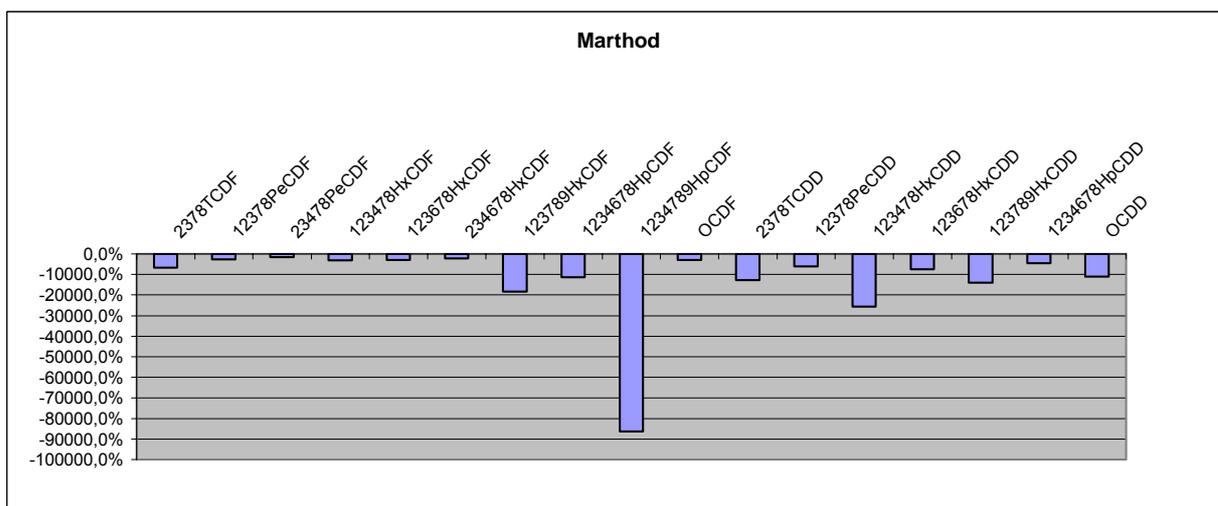
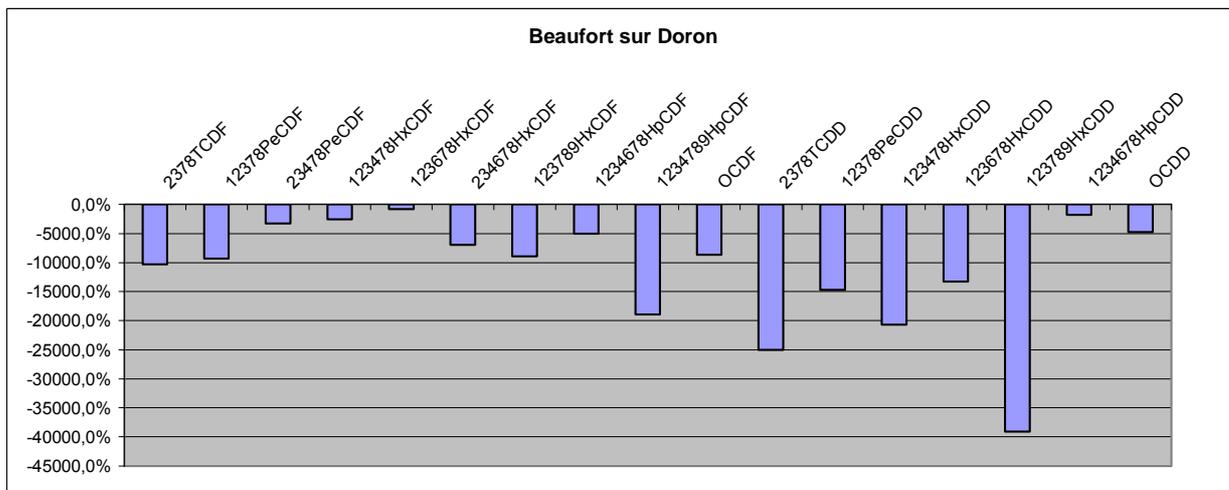




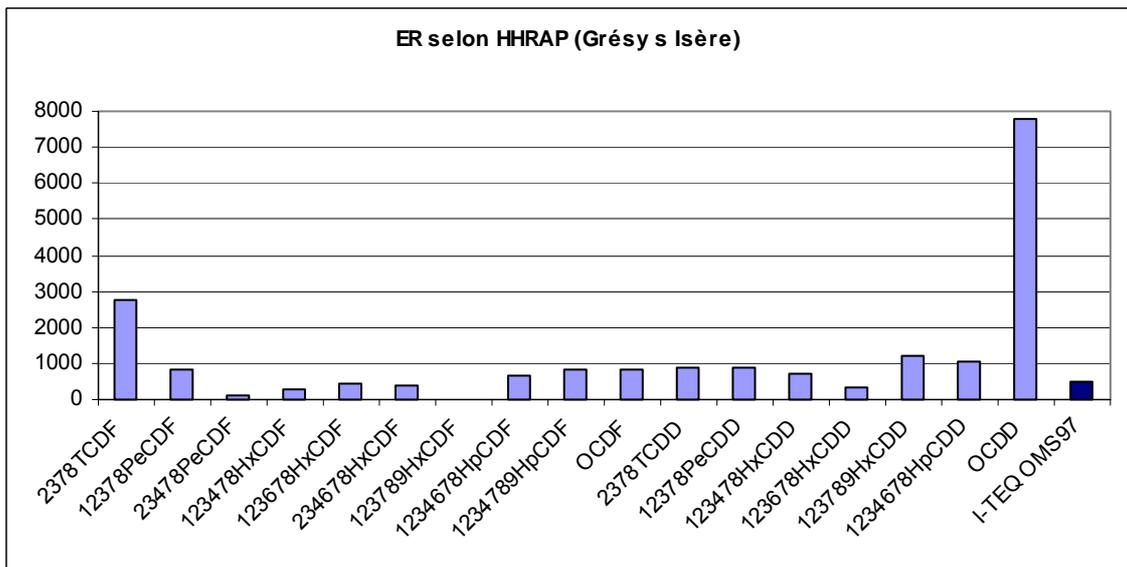
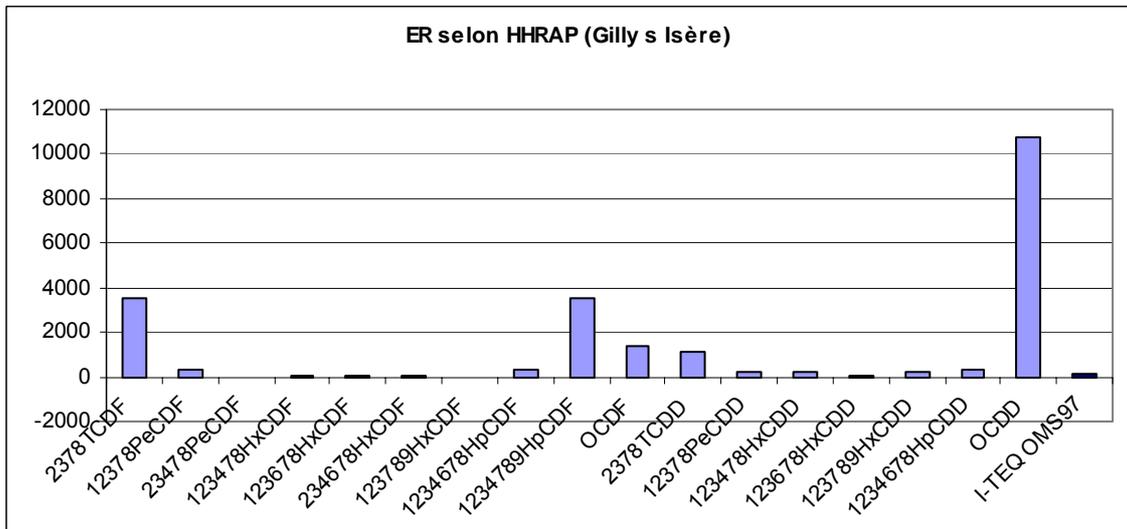
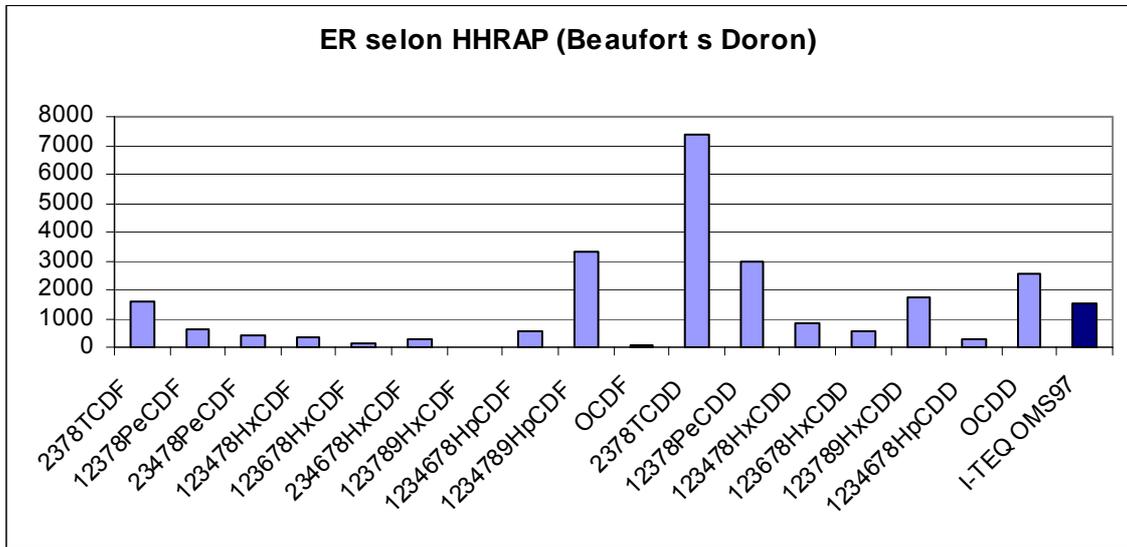
Annexe 4 :

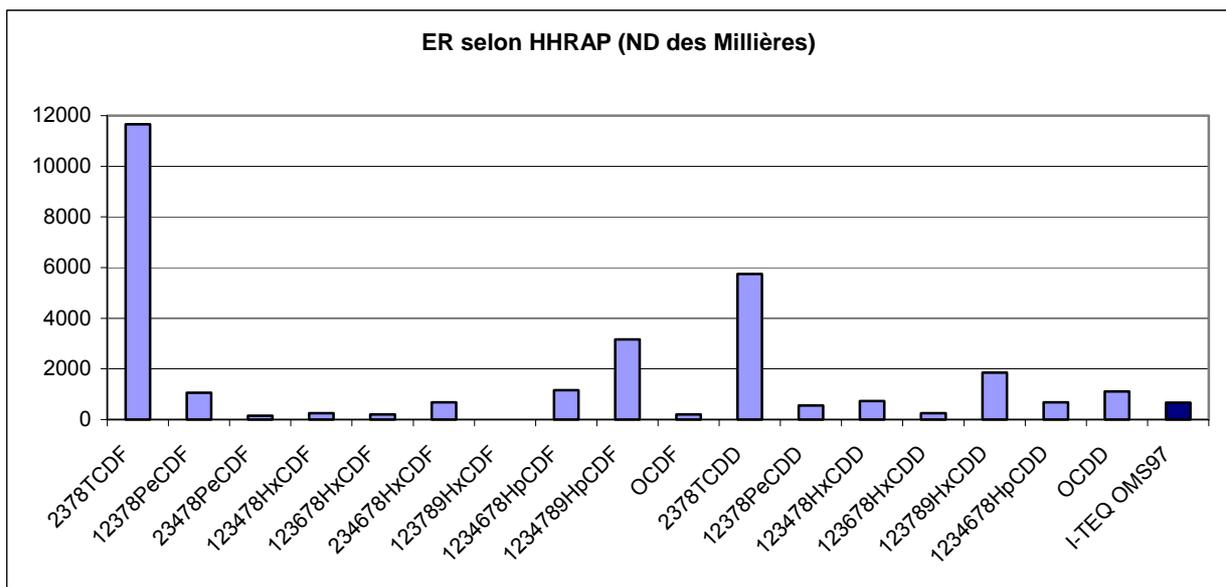
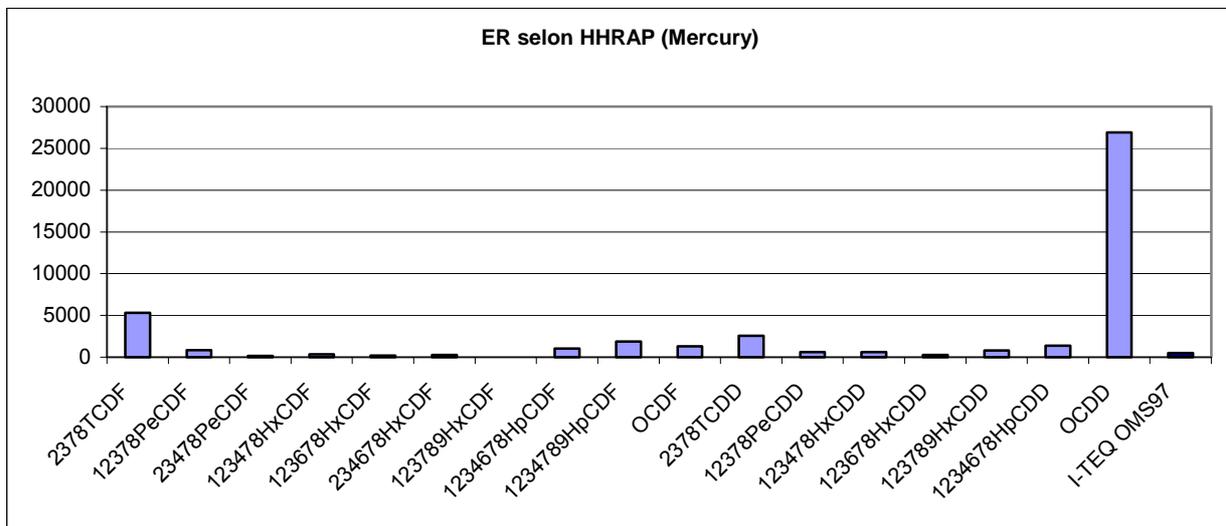
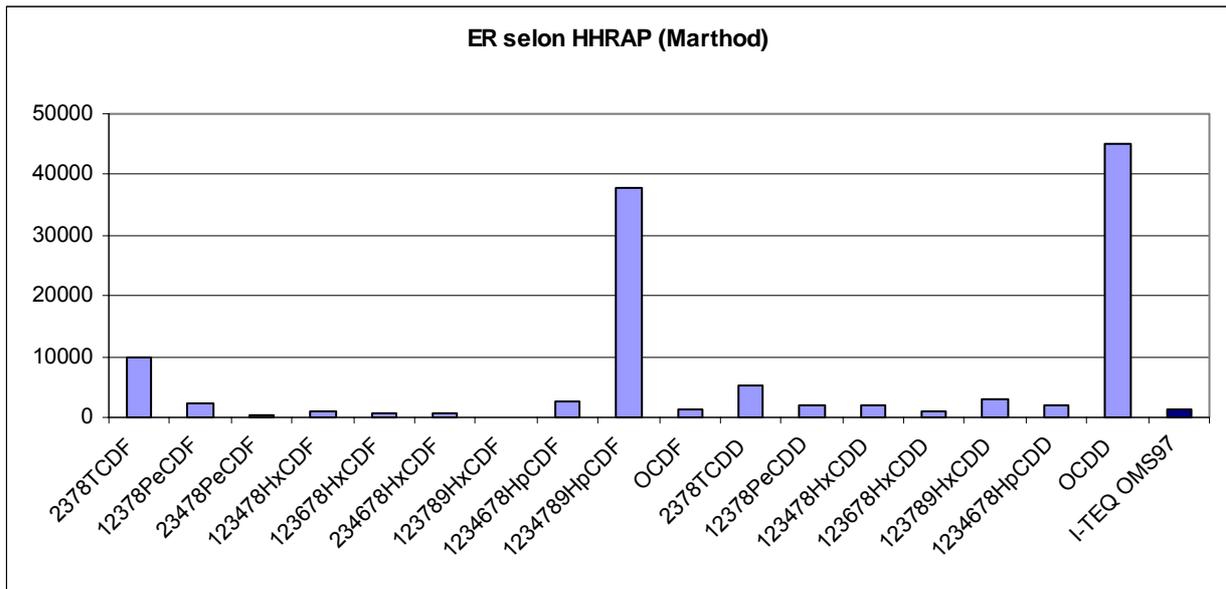
Ecarts relatifs obtenus avec HHRAP pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières





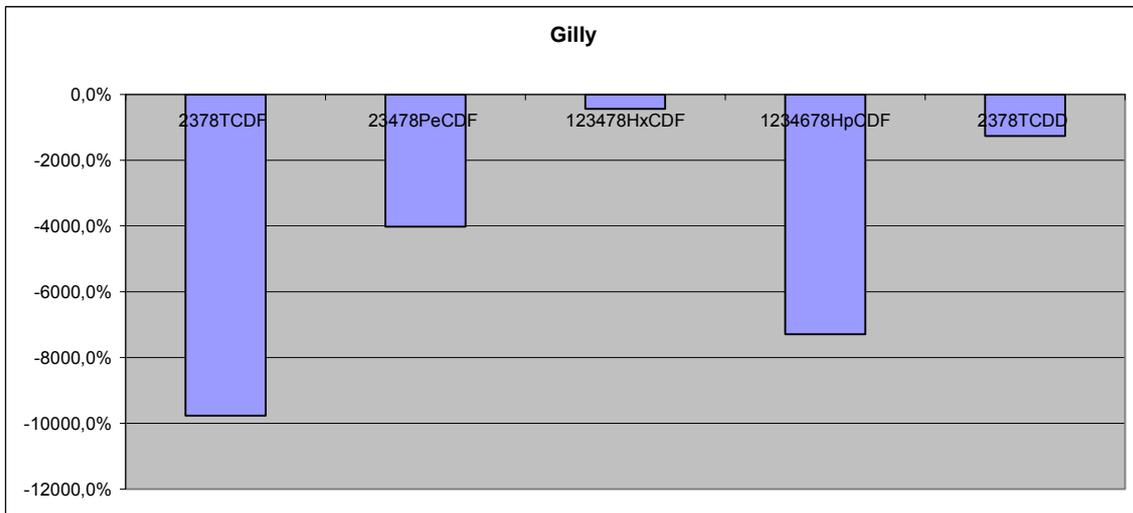
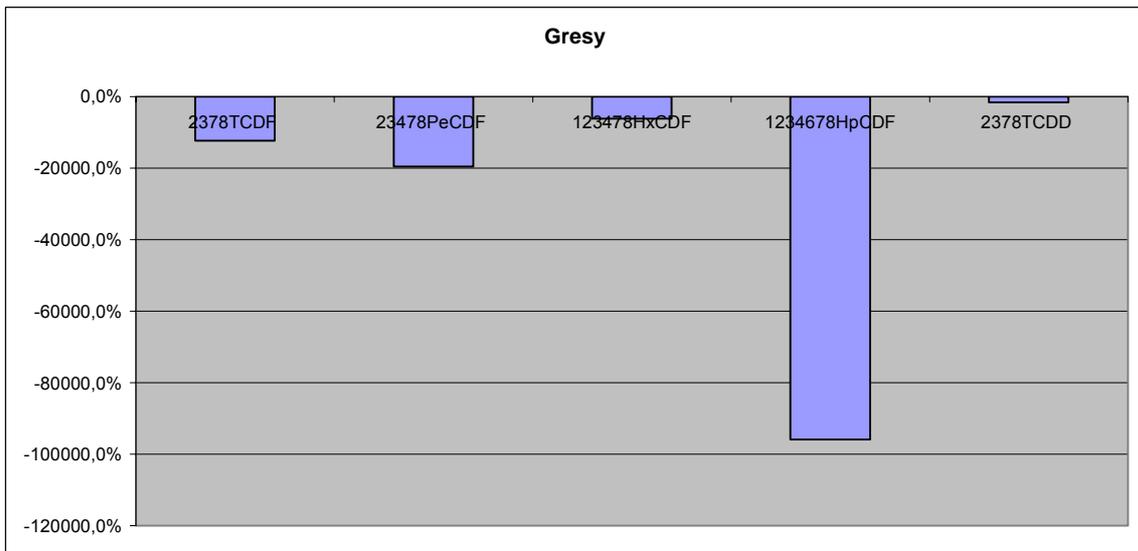
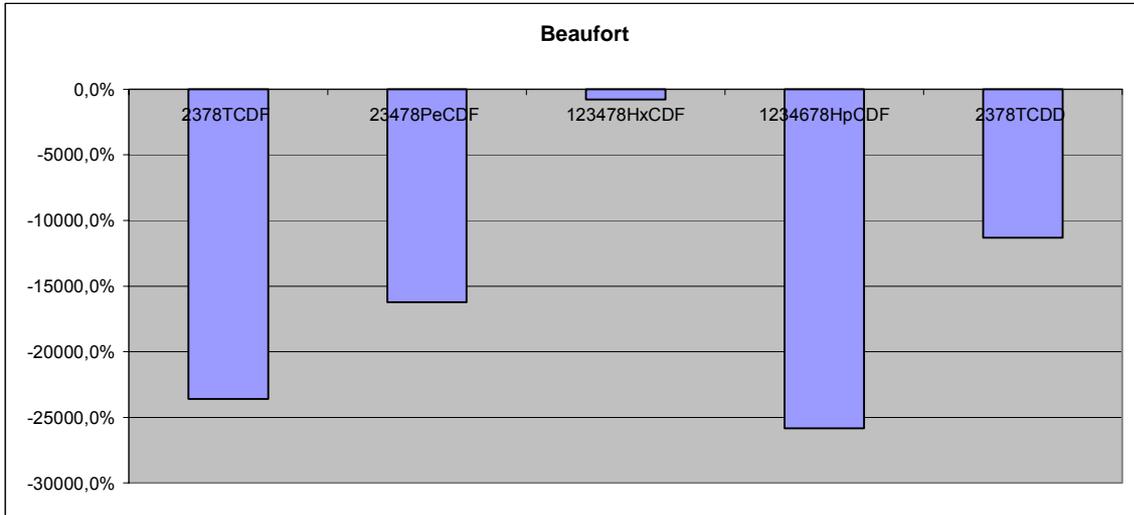
Ecarts relatifs obtenus avec HHRAP pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières

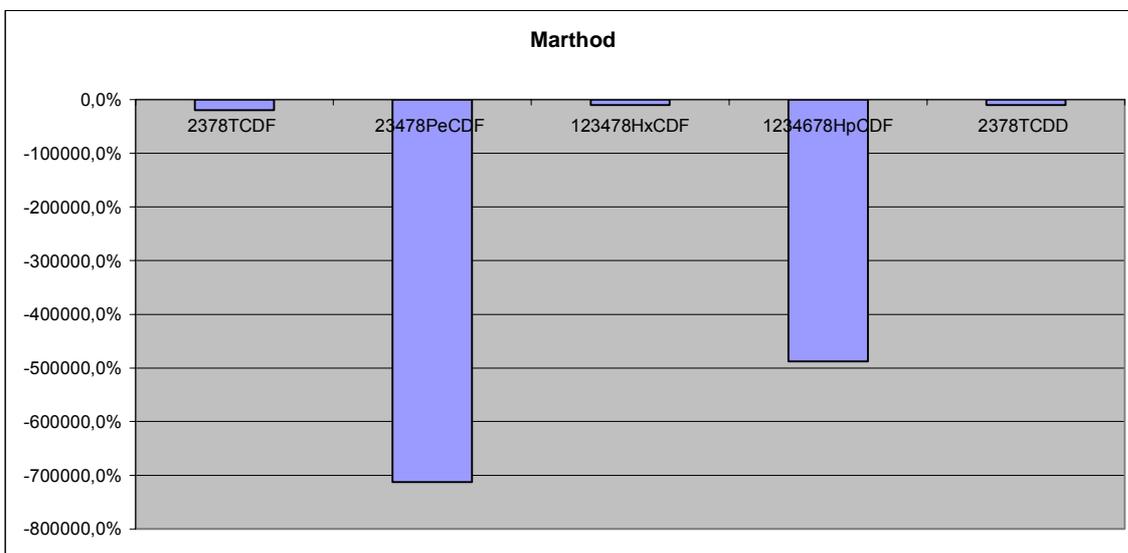
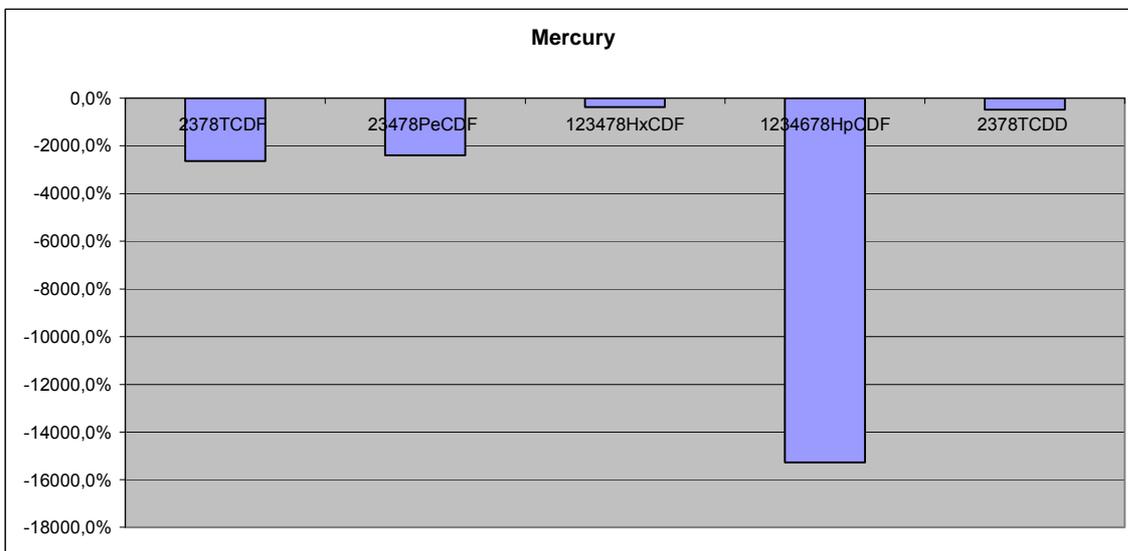
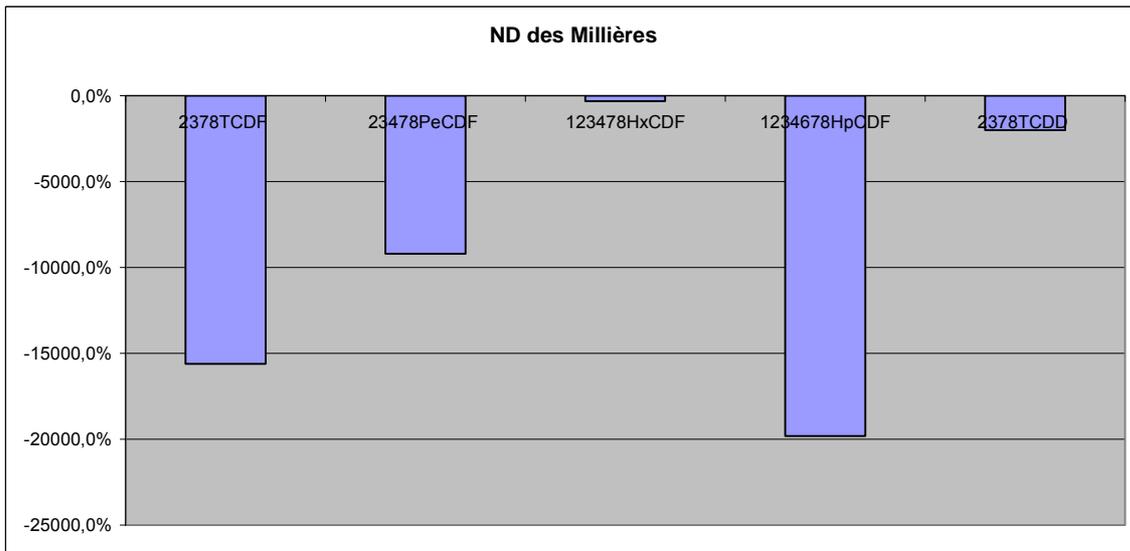




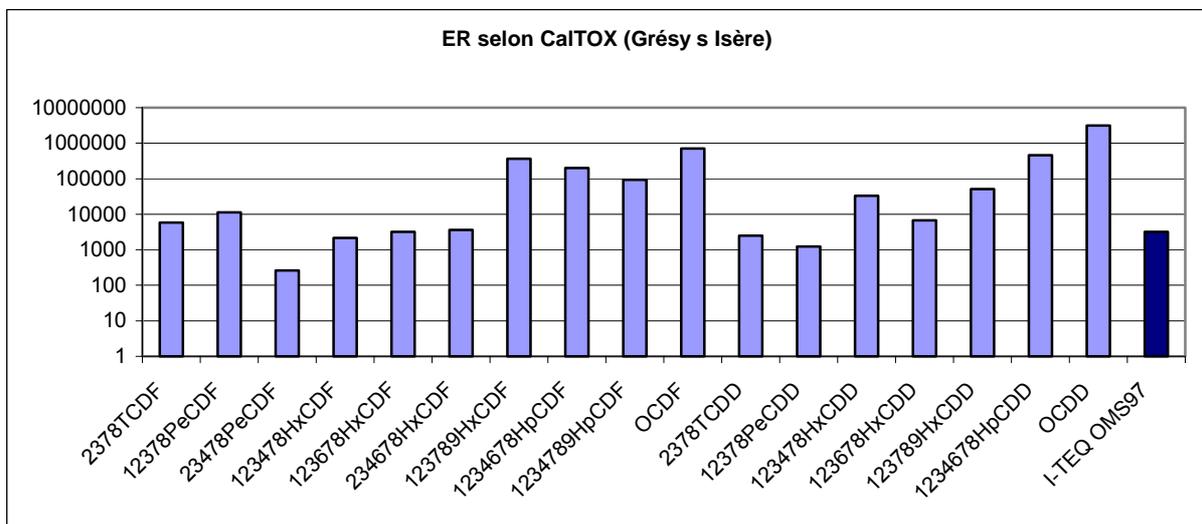
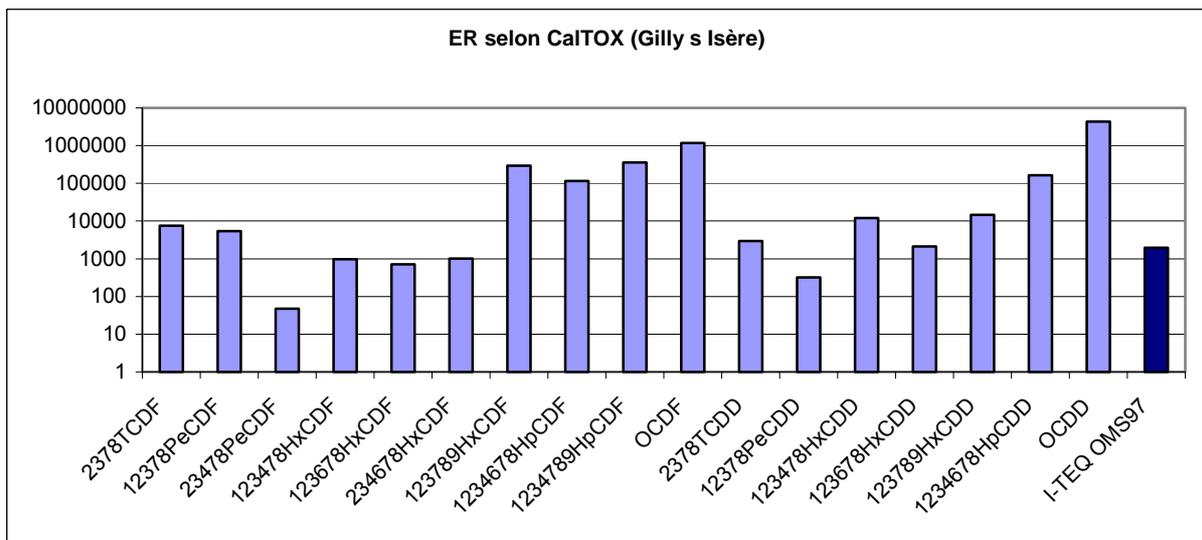
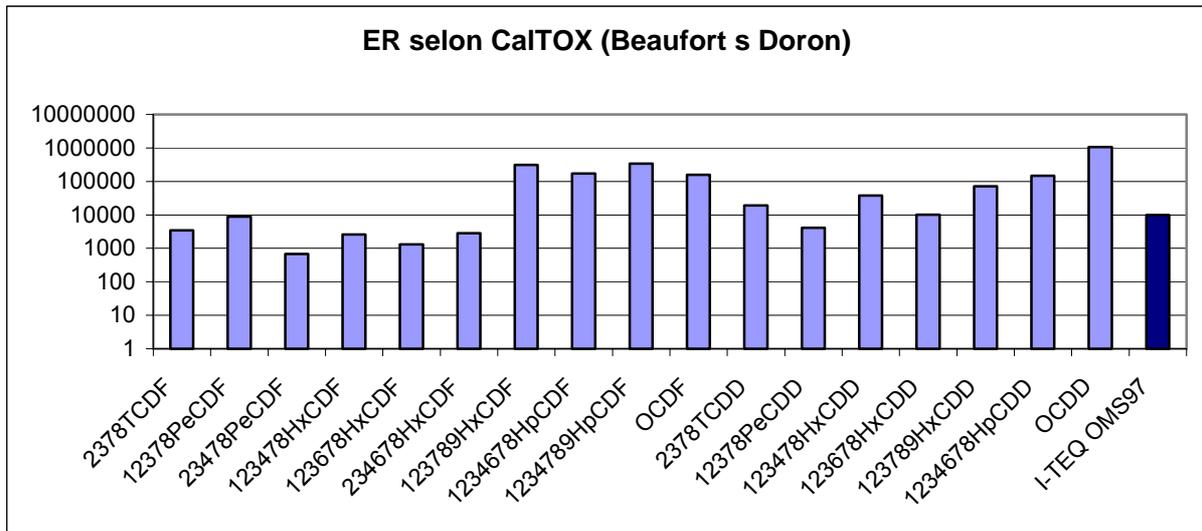
Annexe 5 :

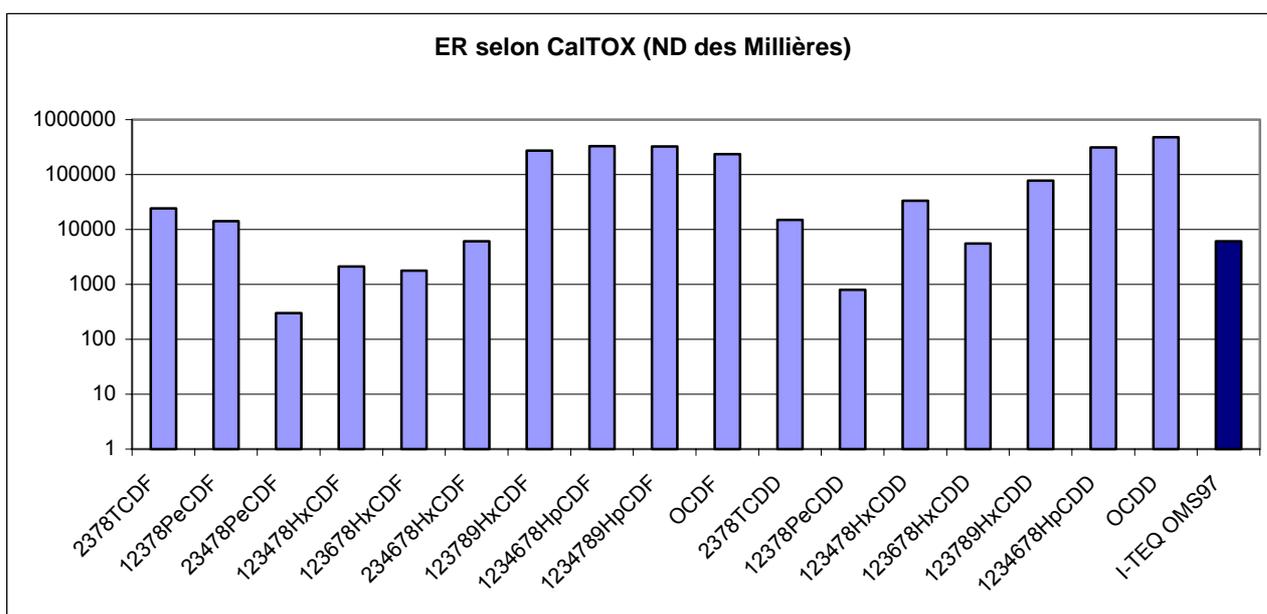
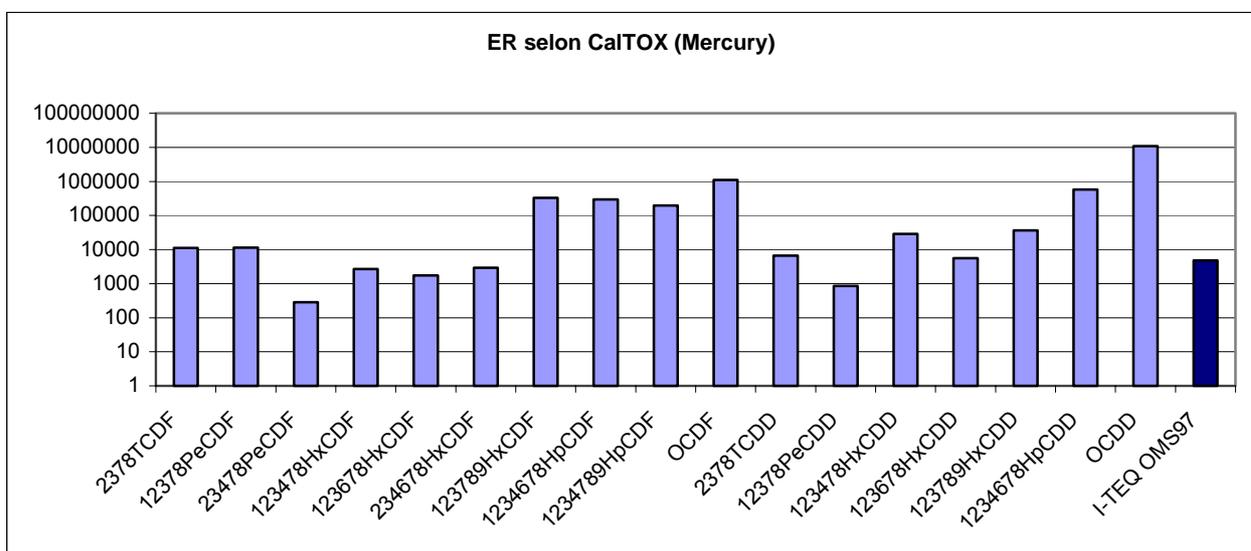
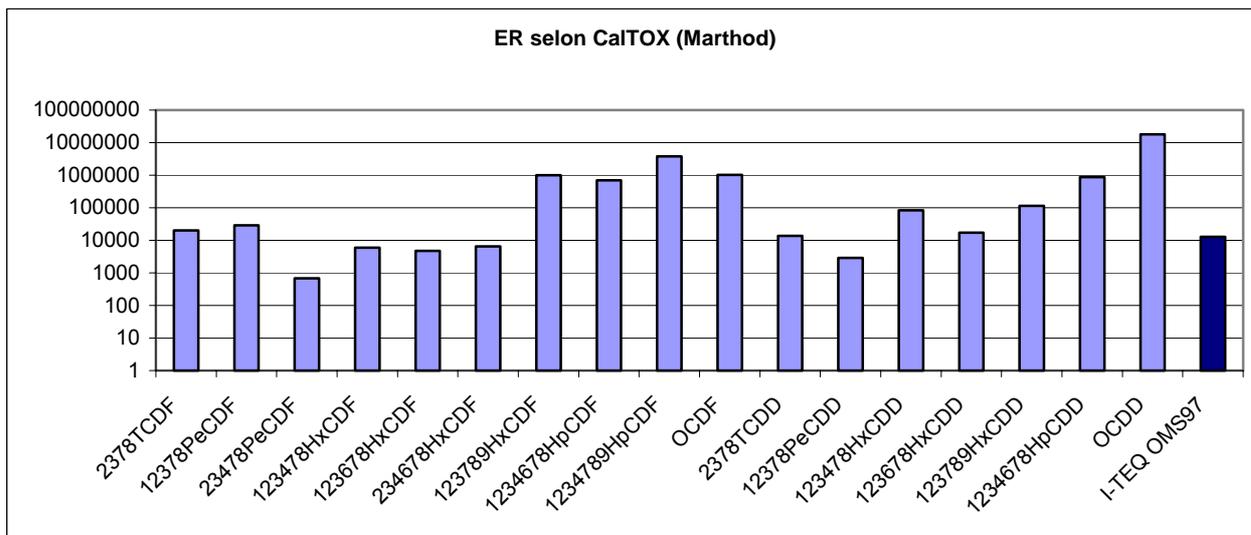
Ecarts relatifs obtenus avec CalTOX pour le transfert du sol au foin sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières





Ecarts relatifs obtenus avec CalTOX pour le transfert vers le lait sur les communes de Beaufort-sur-doron, Gilly-sur-Isère, Marthod, Mercury et Notre-Dame-des-Millières





GLOSSAIRE

AERIS : Aid for Evaluating the Redevelopment of Industrial Sites (modèle canadien)

ASTM : American Society for Testing and Materials

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

CERCLA : Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act

CLEA : Contaminated Land Exposure Assessment (modèle britannique)

CSOIL (modèle néerlandais)

DSV : Direction des Services Vétérinaires

EMA : European Agency for the Evaluation of Medicinal Products

EPA : Environmental Protection Agency

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HESP : Human Exposure to Soil Pollutants (modèle néerlandais)

HHRAP : Human Health Risk Assessment Protocol (modèle américain de l'EPA)

HpCDF : Heptachlorodibenzo(para)furane

IFRA : Institut Français de Recherche Analytique

LABERCA : LABORatoire d'Etude des Résidus et Contaminants dans les Aliments

LEM : Laboratoire d'Etude des Matériaux

MEPAS : Multimedia Environmental Pollutant Assessment System (modèle américain du CERCLA)

MG : Matière Grasse

MMSOILS : Multimedia Contaminant Fate, Transport and Exposure Model (modèle américain de l'EPA)

PCB : Polychlorobiphényle

PRESTO : Prediction of Radiation Effects from Shallow Trench Operation (modèle américain de l'EPA)

RBCA : Risk-based corrective action (modèle américain de l'ASTM)

RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu

RSD : Réseau Santé Déchet

TCDD : 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo(para)dioxine

USES-LCA : Uniform System for Evaluation of Substances adapted for Life-Cycle Assessment

BIBLIOGRAPHIE

ARIA Technologies, 2004, Etude de la dispersion atmosphérique des émissions issues de l'usine d'incinération d'ordures ménagères située à Gilly-sur-Isère (73), Rapport d'étude N°2002.038, 204 p.

Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

Barber J.L., G.O. Thomas, G. Kerstiens et K.C. Jones (2004) Current Issue and Uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within plant processing of POPs. *Environmental Pollution* 128

Beyer N., Connor E.E., Gerould S., 1994, Estimates of soil ingestion by wildlife. *J. Wildl. Manage.*, 58, 375-382

Birak P., Yurk J., Adeshima F., Lorber M., Pollard K., Choudhury H., Kroner S., 2001, Travis and Arms revisited: a second look at a widely used bioconcentration algorithm, *Toxicol. Indust. Health*, 17, 163-175.

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

CAREPS, 2006, Etude d'imprégnation en dioxines et furannes des mères allaitantes résidant autour de l'usine d'incinération d'ordures ménagères à Gilly-sur-Isère, document en cours de rédaction.

Castiglioni S., R. Fanelli, D. Calamari, R. Bagnati and E. Zuccato, 2004, Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in river Po, Italy, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 39, 25-32.

Chang S. H., C. Y. Kuo, J. W. Wang and K. S. Wang, 2004, Comparison of RBCA and for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure, *Chemosphere*, 56 (4), 359-367.

Chen H.L., H.J. Su, P.C. Liao, C.H. Chen and C. C. Lee, 2004, Serum PCDD/F concentration distribution in residents living in the vicinity of an incinerator and its association with predicted ambient dioxin exposure, *Chemosphere*, 54 (10), 1421-1429.

Cronin S.J., Manoharan V., Hedley M.J., Loganathan P., 2000, Fluoride : a review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New-Zealand, *N.Z.J. Agric. Res.*, 43, 295-321.

Cullen AC, 1995, The sensitivity of probabilistic risk assessment results to alternative model structures: a case study of municipal waste incineration, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45 (7), 538-546.

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

Dor F., P. Empereur-Bissonnet and W. Dab, 1998, Comparison of the human exposure models to soil pollutants, Proceedings of the International Congress on Soil Science, Montpellier.

- Dor F., P. Empereur-Bissonnet, D. Zmirou, V. Nedellec, J. M. Haguenoer, F. Jongeneelen, A. Person, W. Dab and C. Ferguson, 2003, Validation of multimedia models assessing exposure to PAHs - the SOLEX study, *Risk Anal.* 23 (5), 1047-1057.
- Douben P., R. Alcock and K. C. Jones, 1997, Congener specific transfer of PCDD/Fs from air to cows'milk: an evaluation of current modelling approaches, *Environ. Pollut.*, 95, 333-344.
- Feidt C., Marchand P., Le Bizec B., Rychen G., 2005, Prediction of polyaromatic compounds transfer to milk. International Symposium on Poly Aromatic Compounds, 22-26, Toronto, Canada.
- Fries G.F. et Marrow G.S., 1982, Soil ingestion by dairy cattle, *J. Dairy Sci.*, 65, 611-618.
- Fries G.F., 2002, Transport of persistent organic pollutants to animal products: fundamental principles and application to health risk assessment. In Human and Ecological Risk Assessment: Theory and Practice, Paustenbach D.J. (ed) John Wiley & Sons, 873-893.
- Healy W.B., 1968, Ingestion of soil by dairy cows, *N. Z. J. Agric. Res.*, 11, 487-499.
- Hertwich E. G., T. E. McKone and W. S. Pease, 2000, A systematic uncertainty analysis of an evaluative fate and exposure model, *Risk Analysis*, 20 (4), 439-454.
- Hofelt C. S., M. Honeycutt, J. T. McCoy and L. C. Haws, 2001, Development of a metabolism factor for polycyclic aromatic hydrocarbons for use in multipathway risk assessments of hazardous waste combustion facilities, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 33 (1), 60-65.
- Hough R. L., N. Breward, S. D. Young, N. M. J. Crout, A. M. Tye, A. M. Moir and I. Thornton, 2004, Assessing Potential Risk oh heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations, *Environmental Health Perspectives*, 112 (2), 215-221.
- Huijbregts M. A., L. M. Geelen, E. G.Hertwich, T. E.McKone and D. van de Meent, 2005, A comparison between the multimedia fate and exposure models and uniform system for evaluation of substances adapted for life-cycle assessment based on the population intake fraction of toxic pollutants, *Environ. Toxicol. Chemosphere*, 24 (2), 486-493.
- Huijsmans K. G. A. and J. M. Wezenbeek, 1995, Validation of the CSOIL model intended to quantify human exposure to soil pollution. In Contaminated Soil, W. J. van den Brink, R. Bosman and F. Arendt (Ed.), 95, 621-622.
- InVS, CAREPS, ADEME, 2000, Etude sur les dioxines et les furannes dans le lait maternel en France, 175 p.
- Kenaga E.E., 1980, Correlation of bioconcentration factors of chemicals in aquatic and terrestrial organisms with their physical and chemical properties, *Env. Sci. Technol.*, 14 : 553-556.
- Kirby D.R., Stuth J.W., 1980, Soil-ingestionh rates of steers following brush mangement in central Texas, *J. Range Manage*, 33, 207-209.
- Kumagai S., S. Koda and H. Oda., 2003, Exposure evaluation of dioxins in municipal waste incinerator workers, *Ind. Health*, 41 (3), 167-174.
- Loranger S. and Y. Courchesne, 1997, Health risk assessment of an industrial site contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons using , an environmental fate/exposure model.SAR QSAR, *Environ. Res.*, 6 (1-2), 81-104.

- Lorber M., Clerverly D., Schaum J., Phillips L., Scweer G., Leighton T., 1994, Development and validation of an air-to-beef food chain model for dioxin-like compounds, *Sci. Total Environ.*, 156, 39-65.
- Maddalena R. L., T. E. McKone, D. W. Layton and D. P. Hsieh, 1995, Comparison of multimedia transport and transformation models: regional fugacity model vs. , *Chemosphere*, 30 (5), 869-889.
- Mayland H.F., Florence A.R., Rosenau R.C., Lazar V.A., Turner H.A., 1975, Soil ingestion by cattle on semiarid range as reflected by titanium analysis of feces, *J. Range Manag.*, 28, 448-452.
- Meneses M., M. Schuhmacher and J. L. Domingo, 2004, Health risk assessment of emissions of dioxins and furans from a municipal waste incinerator: comparison with other emission sources, *Environ. Int.*, 30 (4), 481-489.
- Moskowitz P. D., R. Pardi, V. M. Fthenakis, S. Holtzman, L. C. Sun and B. Irla, 1996, An evaluation of three representative multimedia models used to support cleanup decision-making at hazardous, mixed and radioactive waste sites, *Risk Analysis*, 16 (2), 279-287.
- Nouwen J., C. Cornelis, R. De Fré, M. Wevers, P. Viaene, C. Mensink, J. Patyn, L. Verschaeve, R. Hooghe, A. Maes, M. Collier, G. Schoeters, R. Van Cleuvenbergen, P. Geuzens, 2001, Health risk assessment of dioxin emissions from municipal waste incinerators: the Neerlandquarter (Wilrijk, Belgium), *Chemosphere*, 43, 909-923.
- Perkins R., L. Soulhac et P. Mejean, 2002, Modélisation de la dispersion des émissions atmosphériques d'un site industriel. Vers un guide de l'utilisateur. Phase 1 : Etat de l'Art, LMFA – Ecole Centrale de Lyon, RECORD étude N° 01-0805/1A, 209 p.
- Perkins R., L. Soulhac, P. Mejean et I. Rios, 2005, Modélisation de la dispersion des émissions atmosphériques d'un site industriel. Vers un guide de l'utilisateur. Phase 2 : Evaluation des modèles, LMFA – Ecole Centrale de Lyon, RECORD étude N° 03-0805/2A, 238 p.
- Price P.S., S.H. Su, J.R. Harrington and R.E. Keenan, 1996, Uncertainty and variation in indirect exposure assessments: an analysis of exposure to tetrachlorodibenzo-p-dioxin from a beef consumption pathway, *Risk Analysis*, 16, 263-277.
- Research Triangle Institute, 2005, Methodology for Predicting cattle Biotransfer Factors.
- Sample, B.E., Aplin M.S., Efroymsen R.A., Suter G.W. II, 1997, Methods and Tools for estimation of the exposure of terrestrial wildlife to contaminants. Environmental Science Division Publications n°4650. ORNL/TM-13391.
- Smith K.E.C. et Jones K.C. (2000) Particles and vegetation : implications for the transfer of particulate-bound organic contaminants to vegetation. *The Science of the Total Environment* 246 :pp 207-236
- Travis C.C., Arms A.D., 1988, Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 271-274.
- US-EPA, 2000, Ecological Soil Screening Level Guidance – Draft.
- US-EPA, 2000, Ecological Soil Screening Level Guidance - Draft. Appendix 4-1, Exposure factors and bioaccumulation models for derivation of wildlife Eco-SSL. July 10, 2000.
- US-EPA, 2001, 2000 PBT Program Accomplishments. EPA-742-R-01-003, November 2001, www.epa.gov/pbt.

US-EPA, 2005, Human Health Risk Assessment Protocol for hazardous Waste Combustion Facilities. EPA530-R-05-006, September 2005, www.epa.gov/pbt.

Vadasz Z., M.A. Hassanien, E. Laszlo and G. Dura, 2000, Sensitivity analysis of risk assessment programs to various input parameters, *Cent. Eur. J. Public Health*, 8 Suppl, 52-63.

Veerkamp W., ten Berge W., 1995, Human Exposure to Soil Pollutants (HESP). Reference manual. Shell International Petroleum Maatschappij B.V., The Hague.

Yoshida K., S. Ikeda, J. Nakanishi and C.N. Tsuzuki, 2001, Validation of modeling approach to evaluate congener-specific concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air and soil near a solid waste incinerator, *Chemosphere*, 45 (8), 1209-1217.