

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 19 février 2014

## **AVIS**

### **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail**

**relatif à « la contamination de l'eau par du tétrachloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE) : utilisation possible de cette eau en lien avec d'éventuelles répercussions sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles »**

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont rendus publics.*

---

L'Anses a été saisie, le 15 mai 2013, par la Direction générale de l'Alimentation (DGAI), d'une demande d'avis sur le risque de contamination de la chaîne alimentaire (contamination des animaux d'élevage et des cultures) à partir d'activités agricoles soumises à des eaux contaminées par du tétrachloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE).

#### **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

Par le passé, l'utilisation importante du tétrachloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE) comme solvant (nettoyage à sec, dégraissage de surfaces métalliques, traitement de déchets de boucherie, etc.) fut à l'origine de plusieurs cas de pollution environnementale (eau, sol et air) (France, Suisse, États-Unis d'Amérique par exemple...).

Depuis 2010, le captage des Coutures situé sur la commune de Normanville dans l'Eure est fermé en raison d'une contamination par du PCE et du TCE à des concentrations supérieures à la limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la somme PCE et TCE<sup>1</sup>. Selon un rapport du BRGM<sup>2</sup> datant de septembre 2012, l'apparition de ces composés dans ce captage remonte au moins à 1988. Les concentrations de PCE et TCE mesurées entre 2008 et 2010 y ont fluctué dans le temps, de quelques  $\mu\text{g L}^{-1}$  à plus de  $75 \mu\text{g L}^{-1}$  avec des concentrations régulièrement au dessus de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> Arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

<sup>2</sup> BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

Ce même rapport indique que l'eau de la nappe phréatique présente des concentrations de PCE et TCE supérieures à la limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine en d'autres points, principalement dans la zone d'activité de Gravigny (entre  $3,8 \mu\text{g L}^{-1}$  et  $382 \mu\text{g L}^{-1}$ ) située en amont de Normanville. Une source de pollution potentielle a été identifiée dans cette zone.

En aval du captage des Coutures, une pollution au PCE et TCE a également été détectée au moins dans les forages de Brosville et de La Vacherie, à des concentrations relativement élevées jusqu'à la fin des années 1990 (ex.  $> 75 \mu\text{g L}^{-1}$  à La Vacherie) et inférieures à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  depuis 2004.

Actuellement le principal polluant reste le PCE, le TCE n'apparaissant que ponctuellement et en concentrations très faibles (proches de la limite de quantification). L'apparition dans certaines zones de produits de déchloration du PCE (TCE, dichloroéthylène, monochlorure de vinyle) semble cependant indiquer une dégradation chimique du PCE, ce qui, dans un laps de temps non défini, pourrait modifier le profil de la pollution.

Le BRGM signale cependant un grand nombre d'incertitudes dans les données recueillies lors des investigations menées sur le terrain (nombre de prélèvements limité et non répétés, pas de prélèvement synchrone, zone investiguée trop restreinte, connaissances faibles sur les puits et forages existants et sur l'hydrodynamique du système aquifère, etc.). Selon le rapport du BRGM, *"les concentrations en PCE dans la nappe peuvent fluctuer fortement dans le temps, sans doute en fonction des conditions climatiques et hydrauliques du système aquifère, mais également d'éventuels rejets ou relargages ponctuels importants de PCE dans le milieu naturel"*. Tout cela contribue à ne pas avoir une idée précise de l'étendue, de la forme (diffuse ou axiale) et de la cinétique du panache de la pollution, ainsi que de l'identification des éventuelles autres sources de pollution et zones fortement contaminées. De plus, l'hypothèse d'une source actuelle de pollution en PCE qui s'ajouterait à une pollution historique ne peut pas être écartée.

Plusieurs exploitations agricoles utilisant des forages ont été identifiées aux alentours du captage de Normanville. Des puits de Normanville sont déclarés comme forage pour l'abreuvement de porcs et pour l'irrigation de cultures (par aspersion). Plus en aval, le puits de St Germain des Angles est déclaré comme forage pour l'abreuvement de porcs également, tout comme à Hondouville où une pisciculture et une pêcherie (truites arc-en-ciel), alimentées par des eaux de sources ont été identifiées. Un élevage de vaches laitières et des cultures céréalières et fourragères se trouvent également dans cette zone sans qu'une localisation précise ait été communiquée à l'Anses.

Compte tenu des enjeux de gestion à court terme, la DGAI demande à l'Anses d'étudier le risque de contamination de la chaîne alimentaire (contamination des animaux d'élevage et des cultures) à partir d'activités agricoles soumises à des eaux contaminées en PCE et TCE.

Sur la base des données bibliographiques existantes et des données de contamination des eaux souterraines mentionnées dans le rapport du BRGM, il est demandé à l'Anses :

- d'une part, d'expertiser le comportement du PCE et du TCE dans l'organisme (absorption, métabolisation, accumulation, excrétion) des animaux des espèces bovine, porcine et des poissons exposés *via* l'eau de boisson ou de bassin afin d'évaluer le risque de présence de ces molécules dans les denrées animales et les conséquences pour la santé des consommateurs de ces denrées.

- d'autre part, d'évaluer la contamination possible des productions végétales irriguées et les conséquences pour la santé des consommateurs de ces denrées.

Si toutefois les données bibliographiques existantes se révélaient insuffisantes, il est demandé à l'Anses de proposer un protocole de prélèvements et d'analyses de denrées (en précisant les méthodes d'analyses disponibles sur les matrices animales et végétales) qui permettrait d'établir une évaluation de l'exposition et du risque pour les consommateurs de ces denrées vis à vis du PCE et du TCE.

## 2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'Anses a confié aux comités d'experts spécialisés « Alimentation animale » (CES ALAN) et « Evaluation des risques physico-chimiques dans les aliments » (CES ERCA) l'instruction de cette saisine. Ces travaux d'expertise sont issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise ».

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise. Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

La présente expertise repose principalement sur un rapport validé par le CES « Alimentation animale » lors de sa séance du 8 octobre 2013 et présenté au CES ERCA le 15 octobre 2013. Ce rapport porte sur le transfert du PCE et du TCE dans les denrées animales.

Un rapport complémentaire relatif à la stabilité de ces composés dans l'eau a été rédigé par un expert du CES « EAU » et présenté au CES ERCA le 19 novembre 2013.

Le CES « ERCA » a confié l'expertise du transfert de ces substances dans les denrées végétales et la description des principaux éléments relatifs aux méthodes analytiques à mettre en place à trois rapporteurs. Leurs rapports ont été présentés au CES ERCA les 20 septembre 2013 et 15 octobre 2013.

Au vu de l'ensemble de ces travaux, le CES ERCA a ensuite proposé des conclusions et des recommandations qui ont été présentées le 19 novembre 2013 et validées en séance le 19 décembre 2013.

## 3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DES CES ALAN ET ERCA

### 3.1. Caractéristiques physico-chimiques du PCE, TCE et dérivés et méthodes de dosage

#### 3.1.1. Propriétés physico-chimiques

Le TCE ( $\text{ClHC}=\text{CCl}_2$ ) est un composé très volatile et soluble dans l'eau (solubilité de  $1,4 \text{ g L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il a une densité de 1,5 à  $20^\circ\text{C}$ . Le log de son coefficient de partage octanol-eau est de 2,38. Par ailleurs, il a une constante de Henry de  $1044 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Etant plus fluide que l'eau, il peut migrer rapidement en sous-sol dans les eaux souterraines. Il se volatilise facilement à partir de l'eau et des sols mais est peu biodégradable en condition aérobie (INERIS, 2005).

La solubilité du PCE ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) est plus faible ( $150 \text{ mg L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) que celle du TCE. Gomes *et al.* (2012) ont observé que la mobilité des solvants chlorés dans le sol augmente avec leur solubilité dans l'eau, aussi par ordre croissant de solubilité :  $\text{PCE} < \text{TCE} < \text{tétrachlorure de}$

carbone < chloroforme. Le PCE est plus dense que l'eau (densité 5,8). Il aura donc une tendance à s'accumuler au fond des aquifères. Le PCE est beaucoup plus volatil que le TCE (constante de Henry de 1844 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>). Le PCE se volatilise facilement à partir des eaux et des sols. Il peut se retrouver dans l'atmosphère du sol. Le log de son coefficient de partage octanol-eau est de 2,67<sup>3</sup>.

### 3.1.2. Stabilité du PCE et TCE dans l'eau

#### Stabilité dans les eaux souterraines

Des concentrations de PCE variant de 0,2 à 23 000 µg L<sup>-1</sup> ont été mesurées dans des eaux souterraines au Japon (OMS, 2003). En Suisse, une concentration de 954 µg L<sup>-1</sup> a été mesurée dans une eau souterraine contaminée (OMS, 2003).

Doust et Huang (1992) et Roberts (1986) montrent qu'il est difficile de prévoir l'évolution du PCE dans les eaux souterraines en raison de son adsorption possible sur des solides organiques ou inorganiques. Barber *et al.* (1988) ont montré, au contraire, qu'il n'y avait pas d'adsorption sur les sédiments.

Les principales voies de dégradation potentielle dans les eaux souterraines sont les suivantes :

- *L'hydrolyse* : l'hydrolyse chimique ne se produit qu'à température et pH élevés (pH 9,2). Des études contradictoires (Dilling, 1975, Pearson et Mc Connell 1975) rapportent des temps de demi-vie d'élimination allant de 9 mois à 6 ans et ces différences peuvent être expliquées par des phénomènes biologiques.
- *La biodégradation* : le PCE ne se dégrade pas en milieu aérobie. Dans les eaux naturelles, les processus de biodégradation peuvent être importants. Les études montrent que les processus peuvent être lents ou rapides en fonction des microorganismes (Parsons *et al.* 1984, Tabak *et al.* 1981, Bouwer et Mc Carthy 1984).

Les produits de dégradation identifiés sont le TCE, le cis et trans dichloréthylène et le chlorure de vinyle. Dans des conditions méthanogènes, il peut y avoir une dégradation biologique plus poussée avec formation d'éthylène (Freedman et Gossett 1989, Vogel et Mc Carthy 1985).

En conclusion, ces deux composés sont très stables dans les eaux souterraines. Ce sont des polluants retrouvés dans les eaux souterraines lors de pollutions et dont la présence nécessite souvent un traitement spécifique de ces eaux lorsqu'elles sont utilisées pour l'alimentation humaine.

#### Stabilité dans les eaux de surface

Ces deux produits étant très volatils, leur stabilité dans les eaux de surface est faible.

Le PCE se volatilise rapidement et ce, d'autant plus que le taux de mélange et l'agitation des eaux sont élevés.

Les demi-vies d'élimination par évaporation sont estimées entre 5 et 12 jours en étang, entre 3 heures et 7 jours en rivière et entre 3 et 14 jours en lac (Lyman *et al.*, 1981). En mésocosmes de

<sup>3</sup> Le coefficient de partage octanol-eau du chloroforme est de 1,97

13 m<sup>3</sup> d'eau douce, les demi-vies d'élimination ont varié de 11 à 25 jours suivant la saison (Wakeham *et al.*, 1983). Des études en laboratoire montrent que le PCE est rapidement volatilisé à partir des eaux de surface (Chodola *et al.*, 1989, Dilling, 1977). Une étude montre que seuls 2,7 % de la masse initiale de PCE restent en eau stagnante avec un rapport surface/volume de 81 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup> après 4,5 h (Zytner *et al.* 1989). Dilling *et al.* (1975) montrent que le temps de demi-vie d'élimination de 1 mg L<sup>-1</sup> de PCE est d'environ 26 min à 2°C dans un récipient ouvert. Les modèles établis en laboratoire montrent que la proportion volatilisée est indépendante de la concentration. Dans une autre étude, Thomas (1982) a constaté un temps de demi-vie de volatilisation de 4,2 heures dans une rivière de 1 m de profondeur et de débit de 1 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Schwarzenbach (1979) a conclu également que la volatilisation était le processus dominant d'élimination du PCE dans les lacs.

Le paramètre déterminant pour la volatilisation est la constante de Henry et les autres paramètres influant sur la volatilisation sont la température de l'eau, ainsi que les mouvements et l'aération de l'eau.

L'autre phénomène conduisant à la dégradation du PCE dans les eaux de surface est la photolyse. Cependant, Chodola *et al.* (1989) ont montré que ce processus intervient peu dans la transformation du PCE.

En conclusion, en raison de leurs propriétés physiques (constante de Henry notamment) ces composés sont rapidement volatilisés à partir des eaux de surface. La volatilisation est d'autant plus importante que la température de l'eau est élevée et que l'aération est importante.

### **Devenir dans les sols**

Les processus de pertes à partir des sols de ces deux substances sont la volatilisation et l'halorespiration. Cette dernière consiste en un processus de réduction par des bactéries halorespirantes qui engendrent une déchloration. Le PCE se transforme en TCE qui lui-même se transforme en dichloroéthylène (cis, trans) puis enfin en monochlorure de vinyle (Denys, 2004).

- Liang *et al.* (2009) ont étudié la cinétique de déchloration réductrice abiotique du PCE et du TCE en présence de différents minéraux : chlorure de rouille verte, sulfate de rouille verte, pyrite, magnétite... Une transformation abiotique du PCE et du TCE a été observée dans tous les systèmes étudiés. Ils ont conclu que compte tenu de l'échelle de temps des technologies d'assainissement du sous-sol, y compris l'atténuation naturelle, des minéraux comme les rouilles vertes, la pyrite et la magnétite ont le potentiel de contribuer à la dégradation du PCE et du TCE sur les sites contaminés.
- Selon Pant & Pant (2010), les travaux de recherche dans le passé récent ont révélé trois principaux processus de biodégradation menant à la dégradation du TCE. La déchloration réductrice est un processus anaérobie dans lequel les éthènes chlorés sont utilisés comme accepteurs d'électrons. Par ailleurs, le co-métabolisme nécessite de l'oxygène pour la dégradation enzymatique des éthènes chlorés. Le troisième processus est l'oxydation directe dans des conditions aérobies ; les éthènes chlorés sont directement utilisés comme donneurs d'électrons par des microorganismes.

### **3.1.3. Dosage dans les matrices animales**

#### **A- TCE/PCE**

Les principaux travaux analytiques pour doser le PCE et TCE datent des années 1980 en raison d'incidents graves et fréquents d'eau contaminée par des installations de nettoyage à sec et de

dégraissage d'objets métalliques. Par ailleurs, le PCE était également utilisé comme solvant pour l'extraction des protéines lors du traitement des déchets des abattoirs et des carcasses d'animaux. Les farines animales ainsi obtenues présentaient des teneurs importantes en résidus de PCE. Des pollutions historiques de nappes phréatiques liées à de telles installations ont été observées. A l'époque, aucune méthode standardisée pour la détermination du PCE et TCE dans les aliments n'a été établie. Les premières méthodes développées (Fankel et Slad, 1982 ; Ueberschar, 1983; Entz et Diachenko, 1988 ; Boekhold et al., 1989; Van Rillaer et al., 1989 ; Norman, 1991) ont été adaptées, plus tard, à d'autres matrices (eaux, boues, sédiments et urines ; Poli et al., 2005; Antoniou et al., 2006; Fabbri et al., 2007).

Les techniques habituellement utilisées pour l'analyse du PCE et du TCE sont la chromatographie en phase gazeuse (GC) (avec une injection espace de tête) avec capture d'électrons (ECD). Des colonnes GC avec grand pouvoir de rétention sont utilisées : la colonne habituellement utilisée est de 50 m x 0,32 mm avec un film d'une phase stationnaire apolaire de 1 µm épaisseur. Etant donné que l'eau est fortement détectée en ECD, les phases stationnaires doivent être peu polaires de manière à éluer l'eau rapidement.

L'utilisation de l'espace de tête statique permettait d'atteindre des limites de détection d'environ 10 µg kg<sup>-1</sup> dans les produits riches en gras et moins de 1 µg kg<sup>-1</sup> dans les produits sans lipides. Dans les années 1990, la technique « solid phase microextraction » (SPME) a été développée, permettant ainsi de baisser légèrement la limite de détection et d'améliorer la fiabilité et la répétabilité de la méthode. Des fibres SPME fortement chargées de phase stationnaire (type Carboxen/PDMS) sont préférables. Les températures pour atteindre l'équilibre peuvent varier entre 35 et 60 °C. L'ajout de sel peut augmenter la sensibilité.

L'inconvénient de la méthode espace de tête est que l'étalonnage de la réponse nécessite des ajouts pour chaque type d'aliment. L'ECD a quant à lui un rayon linéaire limité.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, il ne convient pas de les analyser à l'état sec car les échanges de TCE et de PCE entre les particules et l'espace de tête sont souvent insuffisants. Les échantillons (y compris ceux contenant du gras, comme la viande ou le fromage) sont homogénéisés avec un ajout d'eau minimum. Les huiles et graisses sont directement enfermées dans un flacon. Il s'agit de composés volatils qui exigent une certaine prudence lors de la manipulation des échantillons (surtout des échantillons aqueux) au risque de perdre une certaine quantité par évaporation.

## **B- Acide trichloroacétique (TCA)**

Comme décrit plus précisément au chapitre 3.3.1, l'acide trichloroacétique est un métabolite d'intérêt toxicologique connu du PCE et du TCE chez l'animal.

Cet acide appartient à la famille des acides haloacétiques. L'analyse de ces acides nécessite en général :

- une extraction liquide/liquide suivi par une reconcentration et un enrichissement par échange ionique ou par évaporation de l'eau en milieu alcalin,
- une estérification, en milieu acide,
- une détection par GC-ECD ou GC-MS<sup>4</sup> ou par chromatographie ionique avec détection MS

---

<sup>4</sup> MS : spectrométrie de masse



## Analyse dans l'eau

L'analyse des acides haloacétiques dans l'eau potable est bien documentée du fait qu'ils sont générés au cours des procédés de traitement de l'eau.

Les méthodes EPA 552.2 et 552.3 utilisent une extraction par le t-butyl-méthyléther (t-BME) après acidification et méthylation avant analyse GC-ECD. La méthode EPA 557 (2009) utilise une chromatographie ionique couplée avec la spectrométrie de masse en tandem (IC-ESI-MS/MS) et permet d'atteindre des limites de détection (LOD) autour de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Xie (2001) a développé une méthode utilisant une extraction liquide/liquide, suivie d'une méthylation en milieu acide suivie d'une analyse par GC-MS. Cardador et al. (2008) ont proposé une estérification par le diméthylsulphate suivie par une analyse GC-MS par espace de tête (LOD de  $0,02\text{-}0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Paull et Barron (2004) ont développé des méthodes basées sur la chromatographie ionique. Prieto-Blanco et al. (2012) utilisaient un enrichissement par SPE permettant d'atteindre une LOD de  $0,04\text{-}0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ . Une méthode par chromatographie ionique bi-dimensionnelle avec détection conductimétrique supprimée a été décrite très récemment par Verrey et al. (2013).

L'analyse dans l'eau de pluie peut être réalisée avec un enrichissement par évaporation de l'eau à pH élevé ou par échange anionique, suivi d'une estérification avec un mélange propanol/acide sulfurique et d'une détection par GC bi-dimensionnelle (GCxGC-ECD) (Reimann et al. 1996a). Les limites de quantification (LOQ) sont inférieures à  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## Analyse dans les aliments

Les méthodes pour analyser les acides haloacétiques dans les aliments s'inspirent principalement de celles développées sur matrice aqueuse, même si les LOD sont plus élevées du fait d'interférences et d'un niveau de bruit plus élevé.

Reimann et al. (1996b) utilisaient un enrichissement sur cartouche d'échange anionique et une estérification avec un mélange propanol/acide avant détection par GCxGC-ECD. Cette méthode permet d'atteindre des LOQ autour de  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Une méthylation par un mélange méthanol/acide suivie d'une extraction avec de l'hexane et d'une détection par GC-ECD est décrite par Alvarez Sanchez *et al.* (2008). Cette méthode permet d'atteindre une LOQ de  $3,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Il n'y a pas de méthode dans la littérature pour la viande.

Delinsky et al. (2005) ont élaboré une méthode LC-MS/MS avec séparation sur phase stationnaire type HILIC pour mesurer l'acide dichloroacétique dans des tissus animaux.

### 3.2. Informations toxicologiques sur le PCE, TCE et TCA

Parmi les composés auxquels les consommateurs sont susceptibles d'être exposés dans le cadre de cette pollution (PCE, TCE, leurs métabolites – trichloroéthanol et acide trichloroacétique- et les principaux produits de dégradation – dichloroéthylène et monochlorure de vinyl) une attention particulière est portée sur le PCE, le TCE et le TCA du fait de leur profil toxicologique et de leur probabilité de présence dans les denrées alimentaires.

Ces composés organiques volatils (COV) figurent sur la liste des cancérigènes :

- le TCE est classé cancérigène pour l'homme (groupe 1 du CIRC)

- le PCE est classé cancérigène probable pour l'homme (groupe 2A du CIRC),
- le TCA est "inclassable quant à sa cancérigénicité chez l'homme" (groupe 3 du CIRC) et est cancérigène pour l'animal,

Le PCE et le TCE sont neurotoxiques et présentent une toxicité hépatique et rénale mise en évidence expérimentalement chez l'animal (INRS 2011 ; INRS 2012).

En 2005, l'OMS a proposé pour chaque substance une dose journalière tolérable (DJT) par voie orale de :

- 14  $\mu\text{g kg}\cdot\text{pc}^{-1} \text{ j}^{-1}$  pour le PCE, sur la base des effets hépatiques observés sur rongeurs;
- 1,46  $\mu\text{g kg}\cdot\text{pc}^{-1} \text{ j}^{-1}$  pour le TCE, sur la base des effets sur le développement observés sur souris.

Pour le TCE, l'OMS (2005) a également proposé une valeur d'excès de risque unitaire par ingestion de  $7,8\cdot 10^{-4} (\text{mg kg}\cdot\text{pc}^{-1} \text{ j}^{-1})^{-1}$  sur la base d'adénomes et d'adénocarcinomes des tubules rénaux observés chez des rats mâles.

Sur la base de ces valeurs toxicologiques de référence et en cas de dépassement temporaire de la limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), l'Afssa a proposé en 2006 des seuils sanitaires dans les EDCH à savoir  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le PCE et  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le TCE.

Ces valeurs seront prochainement réévaluées par l'Anses à la lumière des nouvelles données disponibles.

En 2011, l'Anses a défini une valeur toxicologique de référence de  $300 \mu\text{g kg}\cdot\text{pc}^{-1} \text{ j}^{-1}$  pour l'acide trichloroacétique (TCA) sur la base des effets sur le développement observés sur des rats après exposition par voie orale.

L'OMS a défini une valeur guide pour le TCA dans les eaux traitées de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### **3.3. Contamination des denrées animales en PCE, TCE et dérivés**

Compte tenu de la volatilité de ces composés, il n'est pas exclu que les concentrations mesurées dans les aliments chauffés soient diminuées. Il est donc nécessaire de s'interroger sur les conséquences des procédés thermiques sur les teneurs dans les aliments.

#### **3.3.1. Chaîne terrestre**

##### **A- Données bibliographiques relatives au métabolisme du PCE et du TCE**

L'absorption intestinale de ces composés est élevée (>80%) et rapide chez le rat et la souris (OMS, 2000a et b). Chez des rats, le pic sanguin apparaît 2 à 4 heures après l'administration orale d'une dose unique de 200 à 500 mg TCE  $\text{kg}^{-1}$  poids vif (PV) (Nakashima et Ikegami, 2001). Après une perfusion intraruminale de chèvres laitières avec une solution contenant 160 mg PCE  $\text{kg}\cdot\text{pv}^{-1}$  et 140 mg TCE  $\text{kg}\cdot\text{pv}^{-1}$ , ces deux composés apparaissent dans le sang au bout de 30 min, les pics sanguins de PCE et de TCE apparaissant au bout de respectivement 3,5 et 1,5 heures (Hamada et Tanaka 1995).

Une fois absorbés, ces deux composés modérément lipophiles s'accumulent dans le tissu adipeux mais aussi dans le cerveau, le foie et les reins, organes riches en lipides (OMS 2000 a et b). Chez des rats recevant une dose orale unique de TCE de 200 à 500 mg  $\text{kg}\cdot\text{pv}^{-1}$ , de 0,003 à 0,1% de la



dose administrée est retrouvée dans le foie, contre 0,3 à 0,7% dans la graisse périrénale (Nakashima et Ikegami, 2001). L'excrétion *via* le lait a été démontrée chez des femmes (Beamer *et al.*, 2012), la ratte (Byczkowski et Fisher, 1994) et la chèvre (Hamada et Tanaka, 1995). Chez la chèvre laitière, de l'ordre de 0,15% du PCE et 0,05% du TCE ingérés sont excrétés *via* le lait au bout de 24 heures après une dose intraruminale unique (Hamada et Tanaka, 1995). Toutefois, les données suggèrent qu'un peu plus de 24 heures auraient été nécessaires pour ramener la teneur en PCE du lait à sa valeur initiale.

Chez le rat et l'Homme, une part importante du PCE et du TCE absorbés est exhalée telle quelle (OMS, 2000a et b). Cette proportion atteint 70 à 90% pour le PCE ingéré chez le rat (Pegg *et al.*, 1979). Chez le chevreau, après une dose orale unique de 200 mg kg.pv<sup>-1</sup> de TCE et autant de PCE, une large partie est également éliminée par voie pulmonaire, mais les auteurs indiquent que la vitesse d'exhalaison du TCE est environ deux fois plus élevée que celle du PCE (Hamada et Tanaka, 1995).

Le principal site de biotransformation du PCE et du TCE est le foie. La voie métabolique majeure est l'oxydation *via* les cytochromes P450. Les principaux métabolites formés sont le trichloroéthanol et l'acide trichloracétique (TCA) pour le TCE et le TCA pour le PCE. Ces métabolites sont excrétés *via* l'urine. Mais cette voie d'élimination du PCE et du TCE est très mineure comparée à la voie d'élimination pulmonaire : en effet chez l'Homme, 1 à 3% du PCE absorbé est métabolisé en TCA (OMS, 2000a). Chez des chèvres, Hamada et Tanaka (1995) indiquent qu'une part du trichloroéthanol formé est excrétée *via* le lait, dans une proportion atteignant 0,01% du TCE administré.

Le modèle pharmacocinétique- basé sur la physiologie (PBPK) développé par M. Mumtaz *et al.* (2013) permet d'intégrer les données de partition et de biotransformation sur ces composés chez l'Homme. Le PCE présente un coefficient de partition lipides corporels / sang plus élevé que le TCE et ses vitesses de métabolisation hépatique et d'élimination par voie pulmonaire sont plus faibles. Par conséquent, comparé au TCE, le PCE est davantage distribué dans les organes et tissus corporels et sa durée d'élimination est plus longue. Toutefois, le temps requis pour l'épuration complète semble assez court, de l'ordre de 24 heures.

## B- Première estimation du taux de transfert et d'accumulation dans les produits animaux

### Excrétion *via* le lait (chez la vache laitière)

La transposition des résultats obtenus par Hamada et Tanaka (1995) sur des chèvres à des vaches laitières ne peut être faite sans précaution, notamment pour les raisons suivantes : a) la composition corporelle des vaches et leur production laitière diffèrent de celles des chèvres, b) le niveau d'exposition pratiqué par ces auteurs est élevé (300 mg PCE+TCE kg.pv<sup>-1</sup>) par rapport aux contaminations observées dans le cas présent et c) les chèvres étaient soumises à une exposition unique alors qu'en élevage, l'exposition serait continue.

Ces auteurs estiment que le taux de transfert de PCE vers le lait atteint 0,15%. En considérant que les vaches ingéreraient quotidiennement 100 L d'eau contenant 30 µg PCE L<sup>-1</sup>, que 1% de ce composé, soit 30 µg serait excrété *via* 20 L de lait produits par jour, le lait serait alors susceptible de présenter une concentration de 1,5 µg PCE L<sup>-1</sup>.

### Accumulation corporelle

Von Vemmer *et al.* (1983) exposent des porcs charcutiers de 20 kg à 100 kg.pv (une période de 100 jours, recalculée *via* le GMQ<sup>5</sup>) à un apport quotidien de 0 (témoin), 50 ou 100 mg PCE kg<sup>-1</sup> de matière sèche d'aliment. Les mesures sur de l'aliment prélevé à l'auge montrent que l'ingestion

<sup>5</sup> Gain moyen Quotidien

réelle se situe plutôt à 0, 13 et 21 mg kg<sup>-1</sup> de matière sèche d'aliment compte tenu de la forte volatilité du PCE. Les auteurs observent une légère diminution de l'ingestion (-0,15 et -0,3 kg d'aliment par jour respectivement pour les deux concentrations de PCE par rapport au témoin) et donc de la croissance des animaux (respectivement -10 et -50 g de GMQ par rapport au témoin). Après l'abattage, les concentrations de PCE les plus élevées sont mesurées dans la graisse (6 à 8 mg kg<sup>-1</sup> de tissu frais pour une dose d'exposition de 13 mg PCE kg<sup>-1</sup> d'aliment et de 15 mg kg<sup>-1</sup> de tissu frais pour 21 mg PCE kg<sup>-1</sup> d'aliment). Les concentrations dans le foie, les reins et le muscle sont plus faibles avec respectivement 0,15, 0,10 et 0,12 mg kg<sup>-1</sup> de tissu frais pour la plus forte dose d'exposition.

Ces résultats correspondent à une dose d'exposition quotidienne de 32 ou 52 mg PCE j<sup>-1</sup> (13 ou 21 mg PCE kg<sup>-1</sup> d'aliment x 2,5 kg d'aliment par jour). Une telle exposition des animaux pendant la durée de l'engraissement aboutirait à un rapport entre la concentration dans le tissu et la dose quotidienne ingérée de l'ordre de 0,25 pour le gras et de 0,0025 pour le muscle et le foie.

Dans le cas de Normanville, l'exposition quotidienne des animaux par ingestion d'eau correspondrait à 300 µg PCE par jour (30 µg PCE L<sup>-1</sup> x 10 L par jour). En supposant un transfert similaire vers le gras corporel, cela aboutirait à une concentration de 75 µg PCE kg<sup>-1</sup> de gras et de 0,75 µg kg<sup>-1</sup> dans le muscle. Cependant, cette estimation maximise l'ingestion du PCE qui est une molécule fortement volatile. Dans le cas de l'aliment pour porcs testé (von Vemmer *et al.*, 1983), la volatilisation a divisé la concentration dans l'aliment par 5 et une perte similaire pour l'eau sortant du confinement du réseau semble probable. Une intégration d'une telle volatilisation amènerait la concentration attendue à seulement 15 µg PCE kg<sup>-1</sup> de gras dans le cas le plus défavorable de l'eau au point de captage de Normanville.

### 3.3.2. Chaîne aquatique

Chez des poissons sauvages, le foie contient en général plus de PCE et TCE que la chair (Roose et Brinkman, 1998).

Certaines études permettent d'estimer le facteur de bioconcentration (BCF), défini dans ce texte comme le rapport entre la concentration dans le poisson entier et la concentration dans l'eau dans lequel il vit. Le BCF atteint des valeurs de 40-60 chez des poissons d'eau douce tels que le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) pour le PCE, le méné à tête de boule (*Pimephales primelas*) pour le PCE ou la truite Arc en ciel (*Oncorhynchus mykiss*) pour le TCE. La demi-vie d'élimination est inférieure à un jour (Boutonnet *et al.*, 1998 ; De Rooije *et al.*, 1998). En considérant un BCF de 60, des poissons élevés dans une eau contenant 30 µg PCE L<sup>-1</sup> pourraient présenter des concentrations allant jusqu'à 1800 µg kg<sup>-1</sup> de matière fraîche.

Or, différentes études indiquent que ces valeurs seraient très élevées en comparaison des mesures faites sur le terrain. Aucune de ces études ne mentionne cependant la concentration de ces composés dans l'eau.

- Roose et Brinkman (1998) ont mesuré des concentrations de PCE dans le foie et la chair de limandes et de merlans capturés sur la côte belge. Pour le PCE, la limande était la plus contaminée avec des concentrations médianes de 0,8 µg kg<sup>-1</sup> dans le muscle et de 2,8 µg kg<sup>-1</sup> dans le foie. Pour le TCE, le merlan était l'espèce la plus contaminée, avec des concentrations médianes de 4,6 µg kg<sup>-1</sup> dans le muscle et de 1,2 µg kg<sup>-1</sup> dans le foie. Une valeur extrême de 150 µg TCE kg<sup>-1</sup> et de 572 µg PCE kg<sup>-1</sup> de foie de merlan est rapportée.
- Dans une étude menée sur des poissons du Rhin, la concentration moyenne de PCE était de 26 µg PCE kg<sup>-1</sup> (Binnemann *et al.*, 1983). Seuls 13% des échantillons présentaient des concentrations comprises entre 25 et 100 µg PCE kg<sup>-1</sup> et 4% des concentrations supérieures à 100 µg PCE kg<sup>-1</sup>.

Le bruit de fond de la concentration de TCE et de PCE dans les eaux de surface dans différents pays européens serait inférieur à  $1 \mu\text{g TCE L}^{-1}$  (Boutonnet *et al.*, 1998) et à  $0,1 \mu\text{g PCE L}^{-1}$  avec cependant des concentrations plus élevées pour les eaux de la Meuse allant jusqu'à  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (de Rooij *et al.*, 1998). Si la concentration de PCE dans le Rhin est de l'ordre  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , la concentration théoriquement attendue dans le poisson serait de l'ordre de  $6 \mu\text{g kg}^{-1}$  (pour un BCF de 60) soit de l'ordre de 4 fois inférieure à la concentration médiane observée par Binneman *et al.* (1983).

Les observations sur le terrain indiquent que le PCE semble s'accumuler dans les poissons, mais il est difficile de quantifier ce phénomène avec les données actuelles.

Selon le rapport fourni par le BRGM et les données présentées précédemment, ces composés volatils pourraient se volatiliser très rapidement à partir des eaux de surface. Il est donc très probable que le niveau d'exposition des poissons de pisciculture soit inférieur aux concentrations mesurées dans les eaux souterraines.

### 3.4. Contamination des denrées végétales en PCE et TCE

Compte tenu du faible nombre d'articles rapportant des recherches menées sur le transfert du PCE et du TCE vers les végétaux consommés, l'analyse porte à la fois sur le PCE et le TCE et concerne les transferts vers tout type de végétaux. L'analyse bibliographique s'est également intéressée aux travaux réalisés à l'échelle nationale sur ces substances. Ils constituent l'essentiel des rapports mentionnés dans les références bibliographiques.

#### 3.4.1. Processus de transfert du PCE et du TCE vers les végétaux et cycle de vie

Le transfert du PCE et du TCE vers les plantes peut se faire à la fois par transfert racinaire *via* l'eau interstitielle d'un sol contaminé ou *via* l'utilisation par les plantes d'eaux souterraines d'une nappe peu profonde et contaminée.

Dans le cas du transfert foliaire, celui-ci peut être lié au dépôt direct de TCE ou PCE sur les feuilles (par arrosage par exemple) mais il peut également être dû à l'adsorption de molécules de TCE ou PCE contenues dans l'air initialement ou se volatilisant du sol ou de l'eau contaminée. Les études menées pour étudier l'impact par irrigation des végétaux avec une eau contaminée, notamment par transfert racinaire, ont montré que les transferts peuvent également se faire par volatilisation du TCE ou PCE de l'eau et/ou du sol.

Un phénomène de phytovolatilisation<sup>6</sup> est également observé pour ces substances très volatiles. Les substances contenues dans les différents tissus de la plante peuvent se volatiliser.

Ces phénomènes viennent s'ajouter à l'évapotranspiration<sup>7</sup> qui est un phénomène classiquement observé chez les végétaux, mais qui engendre une perte supplémentaire de polluant.

Les études expérimentales menées sont rendues d'autant plus complexes qu'elles sont réalisées en chambres fermées de type serres. Afin de pouvoir calculer des bilans de matières relativement justes, il est nécessaire de faire des mesures à la fois dans les milieux d'exposition, avant et après exposition, dans les différentes parties de la plante étudiée mais également dans l'air et ce, à intervalles de temps réguliers. Certains utilisent du TCE ou du PCE marqué au carbone 14 (<sup>14</sup>C) afin de suivre le devenir des molécules dans la plante (compartimentation) en fonction du temps et de l'espace.

<sup>6</sup> Dans le processus de phytovolatilisation, les plantes absorbent l'eau de la lithosphère contenant des contaminants organiques et autres produits toxiques, les transforment en éléments volatiles et les relâchent dans l'atmosphère *via* leurs feuilles.

<sup>7</sup> L'évapotranspiration correspond à la transpiration **foliaire** qui est définie comme étant l'émission d'eau à l'état de vapeur par les feuilles des végétaux dans l'atmosphère

Le métabolisme du TCE dans les plantes serait très proche de celui observé dans l'organisme humain. Shang *et al.* (2001) surnomment la chaîne métabolique observée dans les plantes le « foie vert ».

Le TCE peut se métaboliser en trichloroéthanol et en acide di et trichloroacétique. Le trichloroéthanol apparaît comme le métabolite majoritaire (Shang *et al.*, 2001).

Le PCE et le TCE peuvent se métaboliser jusqu'à minéralisation complète sous forme de CO<sub>2</sub> (Orchard *et al.*, 2000).

### 3.4.2. Revue bibliographique sur les taux de transfert et de translocation du PCE et du TCE dans les produits végétaux

La plupart des études expérimentales présentées ci-dessous renseignent sur le taux de transfert et le métabolisme du PCE et du TCE dans les végétaux. Néanmoins, ces études présentent certaines limites qui rendent délicate toute extrapolation des phénomènes observés en situation expérimentale à la situation rencontrée sur le terrain.

- les doses expérimentales d'exposition des végétaux des études disponibles sont nettement supérieures (0,6 à 70 mg L<sup>-1</sup>) aux concentrations de PCE ou de TCE observées dans les eaux souterraines de la région de l'Eure. Il n'est donc pas réaliste de considérer ces études comme des modèles extrapolables à tout type de situations car à des niveaux d'exposition plus faibles, d'autres phénomènes de transfert et de métabolisme peuvent se produire;
- les auteurs témoignent très souvent d'une difficulté à contrôler les niveaux d'exposition du fait d'une forte diminution (par volatilisation) des teneurs en PCE et TCE des matrices d'exposition (eau, sol) pouvant atteindre 90% de la dose initiale (Orchard *et al.*, 2000). Cela suggère une possible diminution des teneurs en PCE et TCE entre les eaux souterraines et les eaux superficielles dans lesquelles les végétaux vont puiser leur alimentation minérale et hydrique.

#### A- Transfert vers les arbres

L'annexe 1 détaille l'ensemble des études expérimentales citées ci-dessous.

Le transfert du TCE ou du PCE vers des végétaux tels que des arbres ou arbustes a été démontré puisque certaines espèces (peuplier, eucalyptus, faux mimosas et osier rouge) ont été testées afin d'être utilisées dans des projets de phytoremédiation de sites contaminés en solvants chlorés (sols et/ou eaux souterraines) (Orchard *et al.*, 2000, Shang *et al.*, 2001, Struckhoff *et al.*, 2005, Wang *et al.*, 2011, Doucette *et al.*, 2013). Il s'agit là d'atténuer naturellement le niveau de contamination des sols et/ou des nappes d'eaux souterraines. Les espèces d'arbres les plus adaptées sont les espèces fortement consommatrices d'eau.

Après une exposition de peupliers pendant 13 jours à une solution racinaire contenant 0,6 mg L<sup>-1</sup> de TCE seul, un faible pourcentage a été retrouvé dans les feuilles et les racines (Orchard *et al.*, 2000). Toutes les études montrent un gradient croissant en PCE et TCE des racines vers le haut de l'arbre. Les feuilles sont les organes les moins contaminés. Certains auteurs ont montré que 60% de la faible proportion de polluant qui transfère dans l'arbuste (osier rouge) se retrouve dans les tiges et de façon décroissante du bas de la plante vers le haut (Wang *et al.*, 2011). Struckhoff *et al.* (2005) ont quant à eux émis l'hypothèse que le transfert des sols vers les arbres se faisait plutôt *via* la phase gazeuse des sols plutôt que par la phase aqueuse. De plus, la perte de polluants par évapotranspiration est apparue comme étant non négligeable.

Les études menées montrent également une diminution des concentrations dans les plantes, dès lors que l'exposition cesse (Ma et Burken, 2004 et Shang *et al.*, 2001). D'autres études ont permis de montrer que l'âge de l'arbre exposé et la durée d'exposition ont une importance majeure dans la concentration mesurée dans les tissus des arbres.

Une métabolisation est observée au niveau des racines (dans les racines ou en surface de celles-ci). Elle est détectée à des doses d'exposition de 10 à 70 mg L<sup>-1</sup> mais peut être bloquée par un phénomène de saturation de la plante exposée. Le métabolite majoritaire est le trichloréthanol (TCOH). Les expériences réalisées montrent que le TCE est oxydé en TCOH dans les racines, comme montré par Orchard *et al.* (2000). Que ce soit sous forme TCOH libre ou glycosylée, il n'y a pas d'accumulation dans la plante si la source en TCE disparaît. Tant qu'il y a du TCE, il y a formation de TCOH.

## B- Transfert vers les végétaux comestibles

Il n'y a que très peu d'études réalisées sur des végétaux comestibles.

Schnabel *et al.* (1997) ont exposé, par irrigation avec une eau contaminée, des tomates, des carottes et des épinards, cultivés dans des sols exempts de pollution. Les expositions ont duré de 31 à 106 jours. L'arrosage a été réalisé avec de l'eau contaminée à des concentrations comprises entre 140 et 560 µg L<sup>-1</sup>. Les chambres d'exposition étaient balayées par de l'air. Il apparaît, à la fin des expositions, que 74 à 95% du TCE sont retrouvés dans l'air, 5 à 25% dans les sols et seulement 1 à 2% dans la plante avec un maximum pour les légumes feuilles que sont les épinards.

Su et Liang en 2013 ont étudié le transfert du TCE contenu dans l'air et sa translocation des feuilles vers la rhizosphère sur du blé et des tomates. Les expositions ont duré 48 h. L'exposition a été réalisée à partir d'eau contaminée à des teneurs de 12 mg TCE L<sup>-1</sup>. A l'issue des expositions, des concentrations de 0,03 à 0,27 mg TCE L<sup>-1</sup> ont été mesurées dans les solutions rhizosphériques du blé et des concentrations de 0,006 à 0,18 mg TCE L<sup>-1</sup> dans les tomates, soit un passage de l'ordre de 2% après 48 h. Toutefois, ces expérimentations n'ont pas considéré l'évapotranspiration et la volatilisation éventuelle pendant ce laps de temps. De plus, les concentrations mises en œuvre dans le cadre de cette étude sont la fourchette haute des concentrations pouvant être observées sur des sites contaminés.

Chard *et al.* (2006) ont étudié le transfert de TCE vers les fruits de pommiers et de pêchers. L'étude a été menée suite à des mesures réalisées sur des fruits d'arbres situés dans une zone résidentielle dont les sols étaient contaminés en TCE. Des teneurs de 0,1 à 18 µg kg.mf<sup>-1</sup> <sup>(8)</sup> de TCE ont été quantifiées dans les fruits de ces arbres. Les expérimentations ont consisté à arroser les sols avec de l'eau contaminée à des concentrations en TCE, marqué au <sup>14</sup>C, allant de 5 à 500 µg L<sup>-1</sup>. Ils ont pu observer que le <sup>14</sup>C se retrouve, de façon décroissante, dans les racines (concentration largement plus élevée) les feuilles, puis dans les branches et enfin dans les fruits, mais en bien plus faible proportion sous la forme des métabolites du TCE. Le TCE n'est retrouvé en tant que tel qu'au niveau des racines.

En France, une étude menée au début des années 2000 a eu pour objectif de comparer les modèles de transfert sol-plante des polluants organiques fréquemment mesurés dans des sols contaminés (Denys, 2005). Dans le cadre de la comparaison modèles-mesures, des mesures de PCE ont été réalisées dans des végétaux (laitues et haricots) cultivés sur des sols contaminés par du PCE à une concentration de 1,5 à 2,1 µg PCE kg.ms<sup>-1</sup> <sup>(9)</sup> de sol. Les concentrations mesurées dans les laitues et les haricots sont en moyenne de 0,8 µg et 0,75 µg PCE kg.ms<sup>-1</sup> respectivement.

En ce qui concerne le TCA, utilisé anciennement comme herbicide et reconnu comme un des principaux sous-produits chlorés de désinfection présents dans l'eau potable, Reimann *et al.*

<sup>8</sup> mf : matière fraîche

<sup>9</sup> ms : matières sèches



(1996b) ont mis en évidence un niveau de contamination "bruit de fond" en acides haloacétiques dans des aliments d'origine végétale cultivés. Ils ont ainsi mesuré des concentrations situées majoritairement entre 0,1 et 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids frais, avec un maximum de 34  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour l'acide monochloroacétique, de 116  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour l'acide dichloroacétique et de 6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour l'acide trichloroacétique (TCA).

### 3.5. Conclusions

PCE et TCE sont deux composés ayant des effets toxiques sur les systèmes nerveux, rénal et hépatique. Le TCE est classé cancérigène pour l'homme et le PCE comme cancérigène probable pour l'homme.

Compte tenu des informations disponibles, il est difficile d'évaluer le risque de contamination des produits animaux (lait, viandes et abats et chair de poisson) et végétaux et, *a fortiori*, le risque pour le consommateur.

Par ailleurs, la quasi absence du TCE dans l'eau de la nappe étudiée limite à court terme le risque d'une contamination des denrées produites par cette substance.

La réponse à la question concernant le PCE est plus nuancée. Ce composé est modérément bioaccumulable chez les poissons et les mammifères. Le PCE est transféré vers le lait, même si le taux de transfert semble faible. Par ailleurs, compte tenu de la volatilisation rapide de ce composé et de l'oxygénation importante des bassins de pisciculture et aussi de certains abreuvoirs bovins, il est peu probable que les animaux soient exposés à de fortes concentrations. Le CES ALAN signale également la présence possible dans les denrées animales des métabolites du PCE et du TCE, et notamment de l'acide trichloroacétique (TCA).

En ce qui concerne les végétaux, il apparaît qu'un transfert du PCE vers les végétaux est également possible. Toutefois, au vu des données bibliographiques, il semble que la proportion de cette substance passant au niveau des fruits ou de la partie comestible des plantes soit assez faible, de l'ordre de 1 à 2%. Le PCE ne s'accumule pas dans les plantes. Les processus d'évapotranspiration et de phytovolatilisation entraînent une perte significative de cette substance volatile.

Les taux de transfert du PCE dans les denrées animales et végétales produites localement sont cependant difficiles à estimer au regard :

- des données bibliographiques peu extrapolables ;
- des incertitudes importantes sur :
  - o l'étendue et la cinétique de la pollution des eaux souterraines (qui semble fluctuante et sous l'influence de nombreux paramètres jusqu'à présent non maîtrisés);
  - o l'identification de l'ensemble des exploitations (agricoles ou d'élevage) réellement concernées par cette pollution;
  - o l'exposition réelle des élevages et des cultures compte tenu de la volatilité de ces composés et du manque d'information sur les exploitations déjà identifiées (localisation, réseau de distribution d'eau en sortie de forage, présence d'un système de traitement d'eau, profondeur de la nappe, etc.).

Enfin, certains produits de déchloration du PCE et du TCE ont été mesurés dans quelques uns des piézomètres.



## Principaux éléments pour la définition d'une stratégie d'échantillonnage

Les recommandations formulées ci-après devront être considérées à la lumière des résultats des nouvelles investigations recommandées par le BRGM dans son rapport datant de 2012 dont l'objectif est de mieux préciser l'étendue du panache de PCE et l'origine ou les origines de la pollution (il peut y avoir plusieurs sites pollués).

Sur la base des informations actuellement disponibles au niveau des CES ERCA et ALAN, il n'est pas possible de définir une stratégie d'échantillonnage précise en termes de localisation des zones à prélever et du nombre d'échantillons nécessaires.

Par conséquent, les CES proposent les principaux axes de la stratégie d'échantillonnage (en 2 temps) à mettre en place pour mieux évaluer le risque de contamination en PCE des denrées produites dans cette zone.

Tout d'abord, les CES suggèrent de vérifier l'exposition réelle des élevages et des cultures en :

- situant plus précisément les élevages concernés par rapport au(x) point(s) de captage d'eau qui les alimente(nt) afin de vérifier s'il(s) présente(nt) ou non des concentrations élevées en PCE.
- mesurant la concentration de PCE et de TCE dans l'eau à laquelle les animaux et les cultures sont réellement exposés. Ces prélèvements (eau des abreuvoirs pour les porcs et les bovins, eau de bassin pour les poissons, eau d'arrosage ou d'irrigation) doivent être réalisés de manière répétée sur une période de plusieurs mois au plus proche des animaux/végétaux exposés. Compte tenu des nombreux facteurs pouvant influencer ces teneurs, il est recommandé aux préleveurs de recueillir un maximum d'informations relatives aux conditions de prélèvement (épisodes climatiques, température, pression atmosphérique, heure du prélèvement, etc.).

**Dans le cas où les denrées animales et végétales sont produites à partir d'une eau dont la somme des teneurs en PCE et TCE est supérieure à la limite de qualité dans les eaux destinés à la consommation humaine de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , il convient de faire des investigations complémentaires (cf. annexe 2) permettant l'acquisition des connaissances qui manquent aujourd'hui pour déterminer le devenir de ces composés dans les végétaux et les animaux de rente.**

### Un expert du CES ERCA a souhaité exprimer un avis minoritaire :

De par les niveaux de contamination en PCE et TCE retrouvés dans les eaux souterraines (inférieurs à  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) la pollution identifiée n'est pas de nature à entraîner un risque pour les consommateurs par des aliments produits avec l'eau contaminée. Cette position s'appuie sur les éléments suivants :

- les taux de transfert dans les végétaux et le lait sont faibles
- la plupart des cultures dans la région (hors serres) sont alimentées par l'eau de pluie;
- la cuisson des denrées diminue de façon significative la teneur en PCE et TCE, du fait de leur forte volatilité;
- bien qu'il y ait des auto-consommateurs dans cette région, il est raisonnable de penser que tous les aliments qu'ils consomment ne proviennent pas de la zone polluée, ce qui limite leur niveau d'exposition.

Toutefois, l'étendue de la pollution actuelle est encore incertaine et des niveaux de contamination des eaux souterraines supérieurs à  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  pourraient être problématiques. Il est donc prioritaire de rechercher toutes les sources de pollution afin de les maîtriser.

Une recherche plus approfondie de la situation locale pour aboutir à des résultats univoques s'annonce être complexe, longue et coûteuse. Ce type de pollution a déjà eu lieu plusieurs fois par le passé et peut être détectée à l'avenir dans d'autres régions. Un projet de recherche mené en laboratoire de type essai contrôlé, sur la contamination des aliments produits avec une eau contaminée donnerait des résultats plus facilement extrapolables et serait moins coûteux.

#### **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions des CES ALAN et ERCA.

**Le directeur général**

**Marc Mortureux**

## **MOTS-CLES**

Tétrachloréthylène – trichloréthylène – transfert – alimentation - eau

## **BIBLIOGRAPHIE**

Afssa - avis relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène, 28 décembre 2006.

Anses - valeurs toxicologiques de référence des acides haloacétiques - rapport d'expertise collective, - novembre 2011.

Alvarez Sanchez, B., Priego Capote, F., Luque de Castro, M.D., 2008. Ultrasonic enhancement of leaching and in situ derivatization of haloacetic acids in vegetable foods prior to gas chromatography–electron capture detection. *Journal of Chromatography A* 1201, 21–26.

Antoniou, C.V., Koukouraki, E.E., Diamadopoulos, E., 2006. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace–solid phase microextraction–gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1132, 310–314.

Barber, L.B., Thurman, E.M., Schroeder, M.P., LeBlanc, D.R., 1988. Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater. *Environmental science & technology* 22, 205–211.

Beamer, P.I., Luik, C.E., Abrell, L., Campos, S., Martínez, M.E., Sáez, A.E., 2012. Concentration of trichloroethylene in breast milk and household water from Nogales, Arizona. *Environmental science & technology* 46, 9055–9061.

Binnemann, P.H., Sandmeyer, U., Schmuck, E., 1983. Contents of Heavy-Metals, Organochlorine Pesticides, Pcb and Volatile Halogenated Hydrocarbons in Fish Samples from the Hoch-Rhine and Oberrhine and Lake Constance. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung* 176, 253-261.

Boekhold, A.J., van der Schee, H.A., Kaandorp, B.H., 1989. Rapid gas-chromatographic determination of trichloroethylene and/or tetrachloroethylene in lettuce by direct head-space analysis. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 189, 550–553.

Boutonnet J.C., de Rooij, C., Garny V., Lecloux A., Papp R., Thompson R., van Wijk D. 1998. Euro Chlor Risk assessment for the marine environment Osparcom Region: North Sea – Trichlorethylène. *Environmental Monitoring and Assessment* 52, 467-487

Bouwer, E.J., McCarty, P.L., 1984. Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface. *Ground Water* 22, 433–440.

Byczkowski, J.Z., Fisher, J.W., 1994. Lactational transfer of tetrachloroethylene in rats. *Risk analysis* 14, 339–349.

Cardador, M.J., Gallego, M., 2012. Effect of the Chlorinated Washing of Minimally Processed Vegetables on the Generation of Haloacetic Acids. *Journal of agricultural and food chemistry* 60, 7326–7332.

- Cardador, M.J., Serrano, A., Gallego, M., 2008. Simultaneous liquid-liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1209, 61–69.
- Chard, B.K., Doucette, W.J., Chard, J.K., Bugbee, B., Gorder, K., 2006. Trichloroethylene uptake by apple and peach trees and transfer to fruit. *Environmental science & technology* 40, 4788–4793.
- Chodola GR, Biswas N, Bewtra JK, et al. 1989. Fate of selected volatile organic substances in aqueous environment. *Water Pollution Research Journal of Canada* 24, 119-142.
- Delinsky, A.D., Delinsky, D.C., Muralidhara, S., Fisher, J.W., Bruckner, J.V., Bartlett, M.G., 2005. Analysis of dichloroacetic acid in rat blood and tissues by hydrophilic interaction liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry* 19, 1075–1083.
- Denys S., 2004. Biodégradation des solvants chlorés en conditions naturelles. – Mécanismes et caractérisation – Synthèse bibliographique. Rapport INERIS DRC-04-53997/DESP-R01a
- Denys, S., 2005. Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques. Tome 2: Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay\_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales, INERIS DRC-04-53997/DESP-R01a.
- De Rooij, C., Boutonnet, J.C., Garny, V., Lecloux, A., Papp, R., Thompson, R.S., Van Wijk, D., 1998. Euro Chlor risk assessment for the marine environment OSPARCOM region: North sea - Tetrachloroethylene. *Environmental Monitoring and Assessment* 53, 489-508.
- Dilling, W.L., Tefertiller, N.B., Kallos, G.J., 1975. Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and other chlorinated compounds in dilute aqueous solutions. *Environmental Science & Technology* 9, 833–838.
- Doucette, W.J., Klein, H., Chard, J., Dupont, R.R., Plaehn, W., Bugbee, B., 2013. Volatilization of Trichloroethylene from Trees and Soil: Measurement and Scaling Approaches. *Environmental science & technology* 47, 5813-5820.
- Doust, H.G., Huang, J.-C., 1992. The fate and transport of hazardous chemicals in the subsurface environment. *Water Science & Technology* 25, 169–176.
- Entz, R.C., Diachenko, G.W., 1988. Residues of volatile halocarbons in margarines. *Food Additives & Contaminants* 5, 267–276.
- Fabri, D., Bezzi, R., Torri, C., Galletti, P., Tagliavini, E., 2007. Determination of Tetrachloroethylene and Other Volatile Halogenated Organic Compounds in Oil Wastes by Headspace SPME GC-MS. *Chromatographia* 66, 377–382.
- Fankel, R., Slad, I. 1982. Determination of perchlorethylene in carcasse meal by means of HPLC (Bestimmung von Perchlorethylen in Tierkörpermehlen mittels HPLC). *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie Labor und Betriebsverfahren* 313, 47.
- Freedman, D.L., Gossett, J.M., 1989. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *applied and Environmental Microbiology* 55, 2144–2151.

Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B., 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 87, 1077–1090.

Hamada, T., Tanaka, H., 1995. Transfer of methyl chloroform, trichloroethylene and tetrachloroethylene to milk, tissues and expired air following intraruminal or oral administration in lactating goats and milk-fed kids. *Environmental pollution* 87, 313–318.

INERIS TCE – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – version 2005

INRS Fiche toxicologique FT 22, 2011 "Trichloroéthylène" (2011) et FT 29, 2012 "Perchloroéthylène" (2012)

Liang, X., Paul Philp, R., Butler, E.C., 2009. Kinetic and isotope analyses of tetrachloroethylene and trichloroethylene degradation by model Fe (II)-bearing minerals. *Chemosphere* 75, 63–69.

Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., 1990. Handbook of chemical property estimation methods: environmental behaviour of organic compounds. New York, NY, McGraw-Hill Inc., pp. 15.17–15.33.

Ma, X., Burken, J., 2004. Modeling of TCE diffusion to the atmosphere and distribution in plant stems. *Environmental science & technology* 38, 4580–4586.

Mumtaz, M.M., Ray, M., Crowell, S.R., Keys, D., Fisher, J., Ruiz, P., 2012. Translational Research to Develop a Human PBPK Models Tool Kit—Volatile Organic Compounds (VOCs). *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 75, 6–24.

Nakashima, Y., Ikegami, S., 2001. Guar Gum Reduces Trichloroethylene Accumulation in the Body by Reducing TCE Absorption and Fat Tissue Mass. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3499–3505.

Norman, K.N., 1991. Determination of tetrachloroethylene in olive oil by automated headspace gas chromatography. *Food Additives & Contaminants* 8, 513–516.

OMS, 2000. Air quality guidelines for Europe, second edition. Chapter 5.13 Tetrachloroethylene ; WHO Regional Publications, European Series, No. 91.  
[http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0019/123067/AQG2ndEd\\_5\\_13Tetrachloroethylene.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0019/123067/AQG2ndEd_5_13Tetrachloroethylene.pdf)

OMS, 2000. Air quality guidelines for Europe, second edition. Chapter 5.15 Trichloroethylene ; WHO Regional Publications, European Series, No. 91.  
[http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0003/123069/AQG2ndEd\\_5\\_15Trichloroethylene.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0003/123069/AQG2ndEd_5_15Trichloroethylene.pdf)

OMS (2003) Tetrachloroethene in Drinking-water. Organisation mondiale de la santé, No. WHO/SDE/WSH/03.04/23.

OMS, 2005. Trichloroethene in drinking water. A background document for WHO guidelines for drinking water quality. WHO/SDE/WSH/05.08/22

Orchard, B.J., Doucette, W.J., Chard, J.K., Bugbee, B., 2000. Uptake of trichloroethylene by hybrid poplar trees grown hydroponically in flow through plant growth chambers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 895–903.

- Pant, P., Pant, S., 2010. A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). *Journal of Environmental Sciences* 22, 116–126.
- Parsons F, Wood PR, Demarco J. 1984. Transformation of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater. *J Am Water Works Assoc* 76, 56-59.
- Paull, B., Barron, L., 2004. Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies. *Journal of chromatography A* 1046, 1–9.
- Pearson CR, McConnell G. 1975. Chlorinated Cl and C2 hydrocarbons in the marine environment. *Proc R Soc Lond [Biol]* 189:305-332.
- Pegg, D.G., Zempel, J.A., Braun, W.H., Watanabe, P.G., 1979. . Disposition of Tetrachloro-(C-14)-Ethylene Following Oral and Inhalation Exposure in Rats. *Toxicology and applied pharmacology* 51, 465–474.
- Poli, D., Manini, P., Andreoli, R., Franchini, I., Mutti, A., 2005. Determination of dichloromethane, trichloroethylene and perchloroethylene in urine samples by headspace solid phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 820, 95–102.
- Prieto-Blanco, M.C., Alpendurada, M.F., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Machado, S., Gonçalves, C., 2012. Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion-pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta* 94, 90–98.
- Reimann, S., Grob, K., Frank, H., 1996. Environmental chloroacetic acid in foods analyzed by GC-ECD. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 87, 212–222.
- Roberts, P.V., Goltz, M.N., Mackay, D.M., 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes. *Water Resources Research* 22, 2047–2058.
- Roose, P., Brinkman, U.A.T., 1998. Determination of volatile organic compounds in marine biota. *Journal of Chromatography A* 799, 233–248.
- Schnabel, W.E., Dietz, A.C., Burken, J.G., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J., 1997. Uptake and transformation of trichloroethylene by edible garden plants. *Water Research* 31, 816–824.
- Schwarzenbach, R.P., Molnar-Kubica, E., Giger, W., Wakeham, S.G., 1979. Distribution, residence time, and fluxes of tetrachloroethylene and 1, 4-dichlorobenzene in Lake Zurich, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 13, 1367–1373.
- Shang, T.Q., Doty, S.L., Wilson, A.M., Howald, W.N., Gordon, M.P., 2001. Trichloroethylene oxidative metabolism in plants: the trichloroethanol pathway. *Phytochemistry* 58, 1055–1065.
- Struckhoff, G.C., Burken, J.G., Schumacher, J.G., 2005. Vapor-phase exchange of perchloroethene between soil and plants. *Environmental Science & Technology* 39, 1563–1568.
- Su, Y., Liang, Y., 2013. The foliar uptake and downward translocation of trichloroethylene and 1, 2, 3-trichlorobenzene in air-plant-water systems. *Journal of hazardous materials* 252-253, 300-305.
- Tabak, H.H., Quave, S.A., Mashni, C.I., Barth, E.F., 1981. Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *Journal of Water Pollution Control Federation* 53, 1503–1518.



Thomas RG. 1982. Volatilization from water. In: Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH, eds. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. New York, NY: McGraw-Hill, 1-2, 13, 25.

Ueberschaer, K.-H., 1983. Determination of tetrachloroethylene(PER) residues in the tissues of broilers and laying hens, who received PER contaminated feed (Rückstandsuntersuchungen an Geweben von Broilern und Legehennen, die Perchloroethylen-kontaminiertes Futter erhielten). *Landwirtsch. Foorsch.* 36, 242–247.

Van Rillaer, W., Beernaert, H., 1989. Determination of residual tetrachloroethylene in olive oil by headspace-gas chromatography. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 188, 221–222.

Verrey, D., Louyer, M.-V., Thomas, O., Baurès, E., 2013. Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity. *Microchemical Journal* 110, 608–613.

Vogel, T.M., McCarty, P.L., 1985. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 49, 1080–1083.

Von Vemmer H., Rohleder K., Wieczorek H., Haeseler E. 1983. Perchloroäthylen in Geweben von Mastschweinen. 2. Mitteilung : Übergang von Perchloroäthylen aus dem Futter in einige Gewebe von Mastschweinen. *Landwirtschaftliche Forschung* 37, 36-43.

Wakeham, S.G., Davis, A.C., Karas, J.A., 1983. Mesocosm experiments to determine the fate and persistence of volatile organic compounds in coastal seawater. *Environmental science & technology* 17, 611–617.

Wang, C., Ma, X., Walsh, M.P., 2011. Competitive Uptake and Phytomonitoring of Chlorinated Contaminant Mixtures by Red Osier Dogwood. *International Journal of Phytoremediation* 13, 333-344.

Xie, Y., 2001. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. *Water research* 35, 1599–1602.

Zytner RG, Biswas N, Bewtra JK. 1989b. Volatilization of perchloroethylene from stagnant water and soil. In: Bell JM, ed, Proceedings of the 43rd Industrial Waste Conference, Purdue University, May 10-12, 1988. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc. 101-108.

## ANNEXE 1 : SYNTHÈSE DES PRINCIPALES ÉTUDES EXPÉRIMENTALES PORTANT SUR LE TRANSFERT DU PCE ET DU TCE VERS LES ARBRES

La présence d'arbres sur des sols en dessous desquels existe une nappe d'eau contaminée favorise également la volatilisation du TCE à partir des sols, le système racinaire des arbres générant un passage privilégié du TCE du sol vers l'atmosphère (Doucette *et al.*, 2013). Il s'agit là d'atténuer naturellement le niveau de contamination des sols et/ou des nappes d'eaux souterraines. Le transfert du TCE vers des plants de tabac a également servi à étudier la métabolisation du TCE par les plantes (Shang *et al.*, 2001). Un modèle de ces transferts a notamment été élaboré par Ma et Burken (2004).

Orchard *et al.* (2000) ont exposé des peupliers à une solution « racinaire » contenant 0,6 mg L<sup>-1</sup> de TCE pendant 13 jours. 90% du TCE de la zone racinaire se sont volatilisés et ont été retrouvés dans les pièges à COV, 1% ont été retrouvés sous forme de CO<sub>2</sub>, et un faible pourcentage a été retrouvé dans les feuilles et les racines. Les teneurs mesurées sont comprises entre 2,2 et 3,7 mg TCE kg<sup>-1</sup> pour les feuilles et entre 40 et 60 mg TCE kg<sup>-1</sup> pour les racines. Aucun métabolite n'a été retrouvé dans les feuilles après 13 jours d'exposition.

D'autres peupliers ont été exposés à des eaux contaminées contenant 10 à 70 mg L<sup>-1</sup> de TCE pendant 12 et 26 jours. Les auteurs ont pu observer une phytotoxicité du TCE pour une concentration supérieure à 50 mg L<sup>-1</sup>, engendrant un problème de croissance des peupliers. La métabolisation du TCE est observée de 10 à 70 mg L<sup>-1</sup> mais en quantité moins importante pour 70 mg L<sup>-1</sup> en TCE. Cette étude montre que la métabolisation se fait au niveau des racines (dans les racines ou en surface de celles-ci) mais que cette métabolisation peut être bloquée par un phénomène de saturation de la plante exposée.

Toutes les expositions de cette étude ont été réalisées en séparant physiquement les feuilles des racines afin de limiter l'impact de l'évaporation du TCE et de visualiser uniquement le transfert racinaire.

Les auteurs ont pu constater que l'âge des peupliers exposés modifie le taux de transfert racinaire. Les racines les plus âgées présenteraient une moins grande perméabilité.

D'autres études ont permis de montrer que l'âge de l'arbre exposé et la durée d'exposition ont une importance majeure dans la concentration mesurée dans les tissus des arbres. Ainsi, pour une même concentration en TCE dans la phase aqueuse du sol, un arbre exposé 20 ans contiendra 100 fois plus de TCE qu'un arbre exposé 1 ou 2 ans. Ceci pose le problème de la représentativité des essais en laboratoires ou en serres (Chard *et al.*, 2006).

D'une façon générale, les études visant à étudier la translocation du TCE ou du PCE dans les arbres ont consisté à analyser les différentes parties de l'arbre : racines, tronc, branches et feuilles. Toutes les études montrent un gradient en PCE et TCE des racines vers le haut de l'arbre. Les feuilles sont les organes les moins contaminés.

Les études menées montrent également qu'il n'y a pas d'accumulation de ces substances dans les plantes, à partir du moment où il n'y a plus de source de contamination.

Wang *et al.* (2011) ont réalisé des tests sur des arbustes (osier rouge). Ils les ont exposés à des eaux contaminées d'une part à du TCE (5 et 20 mg L<sup>-1</sup>) d'autre part à du PCE (5 mg L<sup>-1</sup>). Ils ont également fait des expositions à des mélanges de ces deux substances (5 + 5 mg L<sup>-1</sup> puis 5 + 20 mg L<sup>-1</sup> en PCE et TCE respectivement). Les expositions ont duré 3 mois. Il ressort que pour des concentrations de 5 mg L<sup>-1</sup>, pour ce temps d'exposition, les teneurs en PCE et TCE dans les tissus

du végétal sont toutes inférieures à la limite de détection. Le TCE est retrouvé dans le végétal lorsque celui-ci est exposé à une concentration de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  mais les teneurs mesurées représentent moins de 5% de la teneur à laquelle le végétal est exposé. Les auteurs ont montré que 60% de la faible proportion de polluant qui transfère dans l'arbuste se retrouve dans les tiges et de façon décroissante du bas de la plante vers le haut.

Le passage de la concentration de  $5$  à  $20 \text{ mg L}^{-1}$  en TCE n'affecte en rien le transfert du PCE dans la plante lors des expositions en mélange.

Cette absence d'accumulation du TCE dans les végétaux a également été rapportée par Ma et Burken (2004) ainsi que par Shang *et al.* (2001). Ces derniers ont étudié le métabolisme du TCE dans des plantes supérieures telles que le tabac, le peuplier et le faux mimosa. Ils ont montré que le métabolite majoritaire est le trichloréthanol (TCOH). Des mesures ont été réalisées dans les tissus de la plante (feuilles, branches et racines) après une exposition à une solution de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de TCE ou de TCOH pendant 5 jours. Dans les deux cas, du TCOH est retrouvé majoritairement sous forme glycosilée dans les différentes parties de la plante. Après 5 jours, les analyses montrent des concentrations de TCE dans les feuilles allant de  $0,06$  à  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  et dans les branches allant de  $0,05$  à  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  pour le peuplier, et des concentrations de TCE allant de  $0,6$  à  $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , de  $0,2$  à  $13 \text{ mg kg}^{-1}$  et de  $0,1$  à  $6 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivement dans les feuilles, les branches et les racines de faux mimosa. Les expériences réalisées montrent que le TCE est oxydé en TCOH dans les racines, comme montré par Orchard *et al.* C'est également là qu'il serait glycosilé avant sa translocation des racines vers les feuilles et les branches. Que ce soit sous forme TCOH libre ou glycosilée, il n'y a pas d'accumulation dans la plante si la source en TCE disparaît. Tant qu'il y a du TCE, il y a formation de TCOH.

Struckhoff *et al.* (2005) ont quant à eux émis l'hypothèse que le transfert des sols vers les arbres se faisait plutôt *via* la phase gazeuse des sols plutôt que par la phase aqueuse ; ceci notamment car ils ont trouvé une meilleure corrélation entre les teneurs dans la phase gazeuse des sols et les teneurs mesurées dans les arbres qu'avec la phase aqueuse des sols.

L'ensemble des transferts à prendre en compte dans le cas des transferts de TCE vers des arbres vivant sur un site contaminé a été étudié aux Etats-Unis sur les sites de Travis et Fairchild (Doucette *et al.*, 2013). Ils ont mesuré la volatilisation du TCE à partir des sols, des feuilles et des troncs (d'eucalyptus et de peupliers) sur ces deux sites. Il ressort que  $820 \text{ g}$  de TCE par an se volatilise, en tenant compte de toutes les voies possibles, à Travis et  $14 \text{ g}$  à Fairchild. Sur ces sites, ce sont les eaux souterraines qui sont contaminées. Ainsi, en 2001, l'eau souterraine de Fairchild contenait de  $0,400$  à  $17 \text{ mg L}^{-1}$  de TCE alors que celles de Travis contenait entre  $0,260$  et  $17 \text{ mg L}^{-1}$  de TCE.  $1130$  peupliers ont été plantés à Fairchild et  $480$  eucalyptus à Travis. En 2009, année de l'étude, les auteurs ont mesuré des teneurs comprises entre  $0,1$  et  $200 \text{ } \mu\text{g kg mf}^{-1}$  dans les arbres à Fairchild et entre  $0,56$  et  $6000 \text{ } \mu\text{g kg mf}^{-1}$  à Travis. Les fortes teneurs observées dans les arbres du site de Travis s'expliqueraient par la présence d'une nouvelle source de pollution en TCE de la nappe venant s'ajouter à la pollution historique du site. Ces mesures confirment la possibilité du transfert du TCE dans les végétaux supérieurs. Les flux d'évapotranspiration mesurés au niveau des feuilles sont compris entre  $1,4$  à  $133 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  pour Travis et entre la limite de détection et  $11,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  pour Fairchild. Ces flux peuvent également s'exprimer par unité de surface allant de  $0,38$  à  $19,8 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}$  pour les flux d'évapotranspiration par les feuilles sur le site de Travis et de la limite de détection à  $2,19 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}$  pour le site de Fairchild. La perte de polluants par évapotranspiration est non négligeable, cependant la dilution dans l'air permet de disperser les molécules émises par les parties aériennes des plantes.

**ANNEXE 2 : DEVELOPPEMENTS PROPOSES PAR L'ANSES DANS LE CAS OU LES ANALYSES REALISEES SUR LES PRELEVEMENTS D'EAU TELLE QU'UTILISEE, INDIQUERAIENT DES TENEURS EN PCE + TCE SUPERIEURES A 10 µG L<sup>-1</sup>**

Dans le cas où les denrées animales et végétales seraient produites à partir d'une eau dont la somme des teneurs en PCE et TCE est supérieure à la limite de qualité dans les eaux destinés à la consommation humaine de 10 µg L<sup>-1</sup>, l'Anses suggère la mise en place d'investigations complémentaires permettant l'acquisition des connaissances qui manquent aujourd'hui pour déterminer le devenir de ces composés dans les végétaux et les animaux de rente.

Pour les denrées destinées à être cuites, l'influence du mode de cuisson sur la teneur en PCE, TCE et TCA devra être quantifiée par une expérimentation appropriée.

S'il s'avère pertinent de poursuivre les investigations afin d'apprécier les niveaux de contamination des denrées produites dans les exploitations concernées :

- Les CES recommandent, pour les matrices animales, d'analyser les teneurs en PCE, TCE et en TCA<sup>10</sup>:
  - du lait du tank pour les élevages de vaches laitières ainsi que de la viande et du gras sous-cutané après abattage,
  - du gras, du foie et de la viande des porcins à l'abattoir à condition que ces animaux aient été exposés les 6 mois précédant leur abattage,
  - de la chair des poissons si ces poissons ont été exposés au cours des 18 mois précédant leur commercialisation,
- Les CES recommandent, pour les matrices végétales<sup>11</sup>, d'analyser les teneurs en PCE et TCE des cultures destinées à l'alimentation humaine (cresson, céréales, légumes) et animale (herbe de pâturage, fourrage). Les CES attirent l'attention du gestionnaire sur la possible contamination des légumes cultivés dans les jardins potagers (là où l'arrosage avec cette eau souterraine contaminée est identifié - puits privés) en particulier les cultures sous serre. Les sols sur lesquels les différents végétaux poussent devront être analysés simultanément. Les légumes racines (pommes de terre, radis, carottes betteraves...) devront être particulièrement prélevés en raison d'une accumulation du PCE dans les racines des plantes.
- Des prélèvements sur des matrices non exposées à cette pollution sont également nécessaires pour apprécier le niveau de contamination de fond en PCE et TCE des denrées alimentaires dans cette région.
- Si cela est possible et en l'absence d'une idée précise sur l'évolution de cette pollution, les produits de déchloration du PCE pourront également être recherchés d'abord dans l'eau, et si opportun ensuite dans les matrices animales et végétales.

<sup>10</sup> Pour les denrées type viande, foie, graisse et chair de poisson, les échantillons d'eau prélevés à l'étape précédente pourront être utilisés pour estimer les niveaux d'exposition des animaux au cours de leur croissance. Pour le lait, une analyse concomitante de l'eau d'abreuvoir est nécessaire.

<sup>11</sup> Tous ces prélèvements devront être complétés par une analyse concomitante de l'eau d'irrigation.

Parallèlement, une étude dans des conditions expérimentales contrôlées devra être menée. Celle-ci devra être réalisée sur les espèces animales et végétales cibles tout en prenant en compte les données générées sur le terrain notamment en termes de concentrations de PCE et TCE mesurées (par exemple en encadrant la concentration maximale obtenue) et de durée d'exposition.

Ce travail de recherche dans des conditions de laboratoire devra permettre d'affiner les calculs des taux de transfert du PCE et du TCE présents à différentes concentrations dans des eaux contaminées vers les matrices d'origine végétale et animale. D'autre part, cette étude devra faciliter l'évaluation des risques pour l'homme exposé à des denrées animales ou végétales, elles-mêmes exposées à des eaux ayant une teneur en PCE+TCE supérieures à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . En outre, ce dernier point sera particulièrement utile en cas d'éventuels autres épisodes de contamination des eaux en PCE et TCE.

Les CES attirent l'attention sur l'absence de méthode de dosage validée sur des matrices animales ou végétales et sur certaines difficultés analytiques liées à la forte volatilité de ces composés. Par ailleurs, ils soulignent la nécessité de réaliser des prélèvements garantissant la stabilité<sup>12</sup> de ces composés et suivant le même mode opératoire de manière à avoir des résultats fiables et comparables d'une exploitation à l'autre. Pour l'eau, il conviendrait de se rapprocher des laboratoires agréés au titre du contrôle sanitaire des eaux.

---

<sup>12</sup> Concernant les précautions à prendre lors des prélèvements d'eau, selon les fiches substances d'Aquaref (Fiche substance de la Directive Cadre Eau Tétrachloroéthylène - Aquaref et Fiche substance de la Directive Cadre Eau Trichloroéthylène), il est nécessaire de les réaliser préférentiellement à l'aide de flacons en verre. Ces flacons doivent être remplis jusqu'au débordement et être bouchés sans laisser de vide au-dessus du liquide. Après prélèvement, les flacons peuvent être transportés en étant conservés à  $5^{\circ}\text{C}\pm 3$  à l'abri de la lumière. Ils doivent être analysés sous un délai maximum de 24H. Le stockage au laboratoire doit être fait à  $3^{\circ}\text{C}\pm 2$  dans l'obscurité. Les échantillons doivent être manipulés le moins possible et ne peuvent être dilués sans risque de perte des substances d'intérêt.