

Etat des connaissances sur l'exposition des ruminants laitiers aux Polluants Organiques Persistants

C. DUCOULOMBIER-CREPINEAU, C. FEIDT, G. RYCHEN

Laboratoire de Sciences Animales, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, Institut National Polytechnique de Lorraine, BP 172, 54505 Vandoeuvre lès Nancy Cedex

RESUME - L'activité agricole est en interaction avec d'autres activités anthropiques potentiellement émettrices de produits polluants dont fait partie le groupe des POPs (Polluants Organiques Persistants). Ces molécules posent des problèmes de transfert dans la chaîne alimentaire, notamment dans les produits animaux. Les POPs sont caractérisés par une forte rémanence, une volatilité élevée et une lipophilicité marquée entraînant leur accumulation potentielle dans les tissus adipeux. Ce groupe de molécules fait l'objet d'une attention internationale pour organiser le suivi et l'information concernant ces produits potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement. L'objectif de cette synthèse est d'aborder le devenir de trois familles de composés POPs, de type hydrocarbures polycycliques : les dioxines-furanes (PCDD / F), les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les résultats de recherche montrent une contamination significative des fourrages situés en zones exposées aux polluants par comparaison avec des zones isolées. Ils mettent également en évidence un transfert différentiel de ces molécules toxiques vers les matrices biologiques dont le lait.

Milk ruminant exposure to Persistent Organic Pollutants : a review

C. DUCOULOMBIER-CREPINEAU, C. FEIDT, G. RYCHEN

Laboratoire de Sciences Animales, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, Institut National Polytechnique de Lorraine, BP 172, 54505 Vandoeuvre lès Nancy Cedex

SUMMARY - Human activities produce polluting compounds such as the Persistent Organic Pollutants group (POP) which may interact with agriculture. These molecules have raised concern about the risk of transfer through the food chain via animal products. POP are characterised by a strong persistence in the environment, a high volatility and a lipophilicity that leads to their accumulation in fat tissues. These compounds are enlisted under international conventions that organise the information about their potential toxicity for humans and the environment. The aim of this paper was to study transfer in the food chain of three groups of POP: the dioxines-furans (PCDD / F), the polychlorobiphenyls (PCB) and the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). The results show that the contamination of fodder by these compounds is observed when they are exposed to emission sources compared to remote areas. They also show that a differential transfer of the molecules is detected towards biological matrices (notably milk).

INTRODUCTION

Les activités humaines sont à l'origine d'émissions polluantes vers l'atmosphère engendrant des risques de dépôt sur l'ensemble de la surface terrestre. Ces dépôts affectent les zones de culture et de pâturages qu'elles soient situées à proximité ou à distance des zones émettrices. L'élevage peut ainsi être touché indirectement par des retombées atmosphériques polluantes et subir les effets négatifs d'une exposition à des molécules potentiellement toxiques. Les questions soulevées par le risque de transfert des Polluants Organiques Persistants dans la chaîne alimentaire via le ruminant laitier seront abordées dans cette synthèse à partir de l'étude des caractéristiques d'émission des polluants, puis l'étude de la contamination des fourrages et des variations de niveaux d'exposition auxquels sont soumis les animaux puis de l'étude du transfert des molécules organiques après ingestion par le ruminant laitier.

1. CARACTERISTIQUES ET EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DES POPS

La question de la contamination de l'environnement s'est peu à peu imposée face aux désordres subis directement ou indirectement par les milieux naturels et / ou agricoles. Une grande variété de molécules polluantes a été émise par les activités anthropiques et leurs conséquences sur les êtres

vivants et les chaînes alimentaires ont rarement été anticipées et par conséquent aucun suivi ou aucune synthèse sur l'évaluation du risque engendré par les micropolluants n'existe aujourd'hui. C'est dans cet ensemble de molécules contaminantes qu'il faut distinguer les Polluants Organiques Persistants ou POPs. Ces molécules sont définies par le Protocole d'Aarhus depuis 1998 (Commission Economique des Nations Unies) à partir de 5 caractéristiques: les POPs sont des "substances organiques qui 1) possèdent des caractéristiques toxiques ; 2) sont persistantes ; 3) sont susceptibles de bioaccumulation ; 4) peuvent aisément être transportées dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et se déposer loin du lieu d'émission ; 5) risquent d'avoir des effets nocifs importants sur la santé et l'environnement aussi bien à proximité qu'à une grande distance de leur source". L'exposition chronique à ces polluants entraîne de nombreux risques sanitaires connus : malformations, cancers, déficiences immunitaires, altération de la croissance, de la fertilité (Garban *et al.*, 2002). Un grand nombre de familles de molécules répondent à ces critères mais devant l'importance de l'enjeu de santé mondiale liée à ces molécules la réglementation internationale a dressé une liste nominative POPs via le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

Tableau 1 : liste des POPs établie dans le cadre du Protocole d'Aarhus et de la Convention de Stockholm

Produits de synthèse		Sous-produits involontaires des processus industriels et de combustion
Pesticides	Produits industriels	
Hexachlorobenzène	Hexabromobiphényle	HAP
Mirex	PCB	PCDD
Toxaphène		PCDF
DDT		
Lindane (HCH)		
Aldrine		
Chlordane		
Dieldrine		
Heptachlor		
Endrine		

L'objectif est d'aboutir à une réduction des émissions et / ou des utilisations (cas des dioxines et des hydrocarbures aromatiques polycycliques) et un traitement des stocks (cas des polychlorobiphényles). Depuis une dizaine d'années, diverses situations de crises ont affecté la filière agro-alimentaire renforçant une demande plus affirmée des consommateurs pour le droit à la sécurité des aliments et au respect du milieu naturel. Cette exigence a entraîné une demande concernant l'évaluation de la prévention des risques de contamination des chaînes alimentaires. Il est désormais connu que les produits animaux (matière grasse animale) sont responsables des deux tiers de la contamination de la population aux polluants organiques dans les pays industrialisés (Welsch-Pausch et McLachlan, 1998). La contamination du ruminant laitier intervient lors de l'ingestion d'herbe ou de fourrage lorsque ceux-ci ont été soumis à des dépôts atmosphériques polluants. La connaissance du risque de transfert des polluants organiques dans la chaîne alimentaire fourrage-lait devient ainsi un enjeu véritable de santé publique. Dans ce document, nous nous attacherons au cas de trois familles de molécules : les dioxines au sens large (les PolyChloroDibenzo-para-Dioxines, PCDD et les PolyChloroDibenzoFuranes, PCDF), les PolyChloroBiphényles, (PCB) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui présentent dans leur ensemble des caractéristiques d'émissions et des propriétés physico-chimiques similaires.

1.1 PROPRIETES DES MOLECULES

Les caractéristiques physico-chimiques des HAP, PCDD / F et PCB sont à l'origine de leur comportement dans les matrices environnementales et biologiques et notamment de leur capacité de transfert et / ou d'accumulation. Les PCDD / F forment une famille de 210 congénères dont seuls 17 sont couramment étudiés car ils sont représentatifs et considérés comme les plus toxiques (Laurent *et al.*, 2004). Ils sont composés de deux noyaux benzéniques et diffèrent les uns des autres par le nombre (au moins 4 en position 2,3,7,8) et la position des atomes de chlore sur ces deux noyaux. Ils sont solides à température ambiante, peu ou pas volatils, fortement lipophiles (constante K_{ow} élevée) et ayant une durée de demi-vie chez l'homme entre 4 et 16 ans. Ils sont considérés comme mutagènes et cancérigènes chez les êtres vivants. Deux indicateurs ont été créés pour évaluer leur toxicité : le Facteur d'Equivalence Toxique ou TEF et l'Equivalence Toxique ou TEQ (Van der Berg *et al.*, 1998). Le TEF a été créé en comparant la courbe représentant la

relation dose-effet d'un congénère à celle de la molécule de référence de la famille qui dans le cas des PCDD / F a un TEF égal à 1 et est la 2,3,7,8-TCDD. Le TEF a engendré le second indicateur qui permet de mesurer la toxicité d'un mélange, le TEQ qui résulte de l'équation :

$$TEQ_{\text{mélange}} = \sum [PCDD / F]_i \times TEF_i$$

où i est un composé donné et $[PCDD / F]_i$ la concentration de la molécule dans la matrice testée. Les PCB sont composés d'une famille de 209 congénères qui diffèrent entre eux par la position et le nombre des atomes de chlore (1 à 10) associé à deux groupes phényles. Un groupe de 7 PCB a été listé par l'Union Européenne pour être représentatif de l'ensemble de la famille. Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble de ces molécules sont proches de celles des PCDD / F, notamment une faible volatilité et une forte lipophilicité. La toxicité des PCB entraîne des risques de cancer, des troubles de la reproduction et de l'immunité (Brouwer *et al.*, 1998). Les HAP sont des molécules constituées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés sous forme de cycles aromatiques. Sur cette famille, seuls 16 congénères sont considérés comme prioritaires par l'agence américaine de la protection de l'environnement (US-EPA). Les différences entre les composés proviennent du nombre de cycles (2 à 6) ainsi que de leur arrangement spatial (Sims et Overcash, 1983). Les HAP se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau, une grande lipophilicité et une volatilité qui diminue avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques. La toxicité des molécules pour les êtres vivants résulte principalement de leur dégradation (Beaune et Loriot, 2000) et elle est mesurée en TEF avec pour molécule référence (TEF égal à 1) le Benzo[a]Pyrène, considéré comme la molécule la plus toxique.

1. 2. PRODUCTION DES POPS

Les HAP et les PCDD / F sont produits de manière involontaire suite à des processus de combustion incomplète de matière organique d'origine naturelle (feux de forêt, éruptions volcaniques...) ou anthropique (procédés industriels...). Les PCB quant à eux sont des molécules intentionnellement manufacturées depuis 1930. Les PCDD / F sont principalement émis par les incinérateurs de déchets qui représentaient en France en 2002 56 % des émissions (Citepa, 2004). Les incinérateurs, l'agglomération de minerai, les usines de valorisation de poussières d'aciéries ou encore le brûlage de câbles et la combustion de bois dans le secteur résidentiel forment les principales sources de dioxines recensées (94 % des émissions). Le volume annuel des émissions de dioxines en France est de 380 g ITEQ (Citepa, 2004). Les PCB sont encore présents dans l'atmosphère bien que tout nouvel emploi soit interdit depuis 1985. Ils ont été massivement utilisés et sont retrouvés dans les déchets d'anciennes productions industrielles (plastifiants, lubrifiants...). La caractérisation des sources ponctuelles de PCB est difficile car s'y ajoute les apports diffus souvent d'importance comparable. Sur une production mondiale de 1,2 millions de tonnes en 1988, seul 4 % auraient été détruits, 30 % déjà dispersés et le reste encore en service ou en décharge (Garban *et al.*, 2002). Les HAP sont principalement émis par la combustion du bois dans le secteur résidentiel et le transport routier, représentant respectivement 37 % et 32 % des émissions annuelles. La part restante des émissions est produite par les fonderies, les engins agricoles, les incinérateurs de déchets et le

recouvrement des routes par l'asphalte. Le total des émissions en France représente 250 T par an (Citepa, 2004). Aujourd'hui les POPs sont présents dans notre environnement et sont responsables de la contamination de matrices environnementales et biologiques. Leurs caractéristiques physico-chimiques (en particulier leur lipophilicité) et leur mode d'émission (voie atmosphérique) les amènent à être à l'origine d'un risque de transfert dans la chaîne alimentaire à partir d'un fourrage contaminé par dépôt atmosphérique jusque vers le lait où ils peuvent être stockés dans la matière grasse.

2. ETAT DES CONNAISSANCES DE LA CONTAMINATION DES FOURRAGES

2.1 TRANSPORT ATMOSPHERIQUE DES POPS ET DEPOT SUR LES FOURRAGES

Les différentes sources de POPs (procédés d'incinération et industriels, pétrochimie et utilisations du pétrole (IPCS, 1998)) sont réparties sur l'ensemble des territoires où elles peuvent contaminer les parcelles agricoles par dépôt atmosphérique. L'importance du compartiment atmosphérique comme agent de dispersion des POPs a été démontré par Granier (1991), Eisenreich et Strachan (1992) et par Chevreuil *et al.* (1995). Dès leur émission, les POPs sont dirigés vers la surface terrestre par dépôts gazeux ou particuliers selon les conditions environnementales. Le transport atmosphérique de ces composés est une caractéristique importante car il peut être responsable de la contamination de sites éloignés de toute source d'émissions (Lohman *et al.*, 2001 ; Garban *et al.*, 2002). Pour plusieurs auteurs (Benett *et al.*, 1998 ; Van Pul *et al.*, 1998 ; Beyer *et al.*, 2000) les congénères de dioxines TCDD et OCDD peuvent parcourir respectivement 1900 à 810 km et 370 à 460 km. D'autres auteurs (Baker et Hites, 1999) précisent à l'inverse que les émissions de PCDD / F sont responsables d'une pollution locale lorsqu'elles sont associées à un dépôt de particules.

La volatilité et le transport sur de longues distances est un phénomène connu également pour les PCB. Ces composés sont stables et peuvent parcourir des distances supérieures à 1000 km à partir du lieu d'émissions et être retrouvés dans des zones isolées (Teil *et al.*, 2004). A titre d'exemple, une évaluation de la présence des PCB au Royaume-Uni a été réalisée par Teil *et al.* (2004). Elle révèle que sur les 40 000 tonnes de PCB commercialisées depuis 1954 seuls 1 % des congénères seraient encore présents sur le territoire anglo-saxon. Les PCB émis sont soit détruits, soit sous forme de dépôts sur les végétaux et le sol, soit pour une majorité d'entre eux transportés au-delà des frontières nationales. Les PCB même s'ils ne sont plus émis sont des composés très persistants encore présents dans l'atmosphère (Malanichev *et al.*, 2004). Ainsi dans certains cas, la contamination de la végétation en un site donné n'est pas uniquement due à la source la plus proche. C'est ce que démontre pour les PCDD / F et les PCB les études de Schumacher *et al.* (2004) et Domingo *et al.* (2002). Lors de l'étude de la teneur en PCB sur la végétation après un accident chimique, les composés détectés ne proviennent pas seulement de la source identifiée et les composés les plus chlorés se retrouvent jusqu'à 3km de distance (Blais *et*

al., 2003). Cette persistance des PCB est également démontrée par Thomas *et al.* (1998) qui ne détectent pas de différence significative entre les teneurs en PCB d'herbe en zone rurale et d'herbe en zone industrielle. En ce qui concerne les HAP, même si certains composés sont transportés sur de longues distances les composés de poids moléculaire les plus élevés se déposent à quelques dizaines de mètres du lieu d'émission (Koeleman *et al.*, 1999). Par ailleurs, Crépineau *et al.* (2003) ont montré que les HAP détectés sur du fourrage isolé de toute source proche de contamination présentait des concentrations près de 40 fois inférieures à du fourrage récolté près d'une source d'émissions (autoroute) et un profil différent (moins de composés et une part importante de composés à forte volatilité). De manière générale, les composés les moins volatils se déposent majoritairement dans une zone restreinte autour de la source d'émission.

Différentes expériences tendent à définir les valeurs de concentration en POPs dans les végétaux. Etant donné les nombreux facteurs de variation des dépôts, il est peu envisageable de faire un point exhaustif des teneurs mesurées en différents sites. Les résultats présentés dans les tableaux suivants (tableau 2 et tableau 3) montrent que la contamination de l'herbe est réelle et qu'elle varie en fonction des lieux d'exposition.

Tableau 2 : teneurs en PCDD / F dans les fourrages

Composés	Kjeller <i>et al.</i> (1996)	Schumacher <i>et al.</i> (2002)	Rakotonaivo (2004)
	Herbe (ng / kg)	Herbe cimenterie (ng / kg)	Foin incinérateur (ng / kg)
2,3,7,8 TCDD	0,07	nd*	0,06
1,2,3,7,8 PeCDD	0,07	0,04	0,65
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,09	0,08	0,64
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,27	0,10	0,68
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,19	0,06	0,61
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	3,07	0,62	4,65
OCDD	24	1,68	10,33
2,3,7,8 TCDF	0,89	0,21	0,35
1,2,3,7,8 PeCDF	0,24	0,11	0,62
2,3,4,7,8 PeCDF	0,28	0,11	1,00
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,21	0,11	1,18
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,09	0,10	1,37
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,04	nd	0,20
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,08	0,10	1,73
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,20	0,39	4,69
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,10	0,06	0,35
OCDF	1,3	0,43	1,49

*nd : non détecté

Les concentrations les plus élevées sont détectées dans des fourrages prélevés sur des sites proches de sources d'émissions comme les incinérateurs pour les PCDD / F ou les autoroutes pour les HAP. Les concentrations dans les fourrages témoins sont significativement inférieures mais une grande variabilité dans les valeurs est encore perceptible. En définitive, le fourrage est un récepteur de la contamination par les polluants organiques car ces composés sont très persistants dans l'air ambiant, encore très présents et peuvent pour certain d'entre eux parcourir de longues distances et contaminer ainsi des zones rurales agricoles

Tableau 3 : teneurs en HAP dans les fourrages

Espèces végétales	Concentration (ng / g)	Composés	Lieu de prélèvement	Auteurs
Herbe	142	Σ 16 HAP	Bord de route (13 000 véhicules/jour)	Müller <i>et al.</i> (2001)
Herbe	1461	Σ 16 HAP	Bord d'autoroute (F)	Bryselbout <i>et al.</i> (2000)
Ray-grass	100 à 900	Σ 24 HAP	Zone rurale (UK)	Smith <i>et al.</i> (2001)
Fetouque	136 à 510	idem	idem	
Houlque laineuse	120 à 730	idem	idem	
Herbe	153	Σ 16 HAP	Zone urbaine (UK)	Meharg <i>et al.</i> (1998)
Herbe	900	Σ 16 HAP	Bord d'autoroute urbaine (F)	Crépineau <i>et al.</i> (2003)
Herbe	25	Σ 16 HAP	Pâturage rurale	Crépineau-Ducoulombier et Rychen (2003)
Plantain	200 à 1 700	Σ 8 HAP	Zone urbaine (NL)	Bakker <i>et al.</i> (2000)

2.2. MODE DE CONTAMINATION DES FOURRAGES

La plante étant à l'interface entre le sol et l'atmosphère, sa contamination est susceptible d'intervenir soit par dépôt atmosphérique, soit par absorption racinaire. Avant d'entrer en contact avec la plante, les contaminants sont transportés dans l'atmosphère et descendent vers les couches laminaires circulant autour des végétaux permettant ainsi l'interaction entre contaminant et surface des feuilles (Bakker *et al.*, 2001). Quatre voies d'entrée des POPs sont distinguées (Teil *et al.*, 2004 ; Welsch-Pausch *et al.*, 1995 ; Bakker *et al.*, 2001 ; MacLachlan, 1999 ; Bakker *et al.*, 2000) : le dépôt gazeux, le dépôt sec de particules, le dépôt humide de particules et l'absorption racinaire. La contamination par absorption racinaire est considérée par de nombreux auteurs comme négligeable (Wild et Jones, 1992 ; Kipopoulou *et al.*, 1999 ; Welsch-Paush et McLachlan, 1995) car les POPs sont des composés très lipophiles peu solubles dans la sève des végétaux (Simonich et Hites, 1994). La contamination du fourrage est donc essentiellement induite par le dépôt atmosphérique des composés et plus précisément par le dépôt gazeux des polluants les plus volatils et par le dépôt particulaire des autres composés. En revanche, le dépôt humide (solubilisation des polluants dans l'eau de pluie ou le brouillard) est limité du fait de la lipophilicité des molécules. La part prise par chacun des modes de contamination est importante pour évaluer l'entrée des polluants dans la plante, leur disponibilité pour le ruminant et pour caractériser et modéliser la contamination des fourrages. Le dépôt gazeux concerne les composés les plus volatils soit les PCB les moins chlorés et les HAP de faible poids moléculaire à deux ou trois cycles aromatiques (Howsam *et al.*, 2000). Les composés les moins volatils se retrouvent majoritairement sous forme de dépôt particulaire (Welsch-Pausch *et al.*, 1995). Ce sont les propriétés des polluants qui déterminent le mode de contamination de l'herbe et notamment le coefficient octanol-air (K_{oa}) ou la pression de vapeur qui influencent la répartition des molécules entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Les PCDD / F se retrouvent ainsi majoritairement déposés sous forme particulaire, les HAP se retrouvent sous l'une ou l'autre forme ou sous les deux formes selon leur coefficient K_{oa} et les PCB se retrouvent essentiellement sous forme gazeuse (Thomas *et al.*, 1998). Le dépôt particulaire sur le fourrage est indépendant de la nature de celui-ci alors que ce n'est pas le cas pour un dépôt gazeux où la nature de la végétation peut jouer un rôle en ralentissant ou accélérant la vitesse de descente depuis l'atmosphère jusqu'au sol (Welsch-Pausch et MacLachlan, 1998).

La concentration dans les végétaux dépend de la distribution et de la nature des composés dans l'atmosphère et de leurs propriétés influençant la proportion entre forme particulaire

et forme gazeuse. La forme sous laquelle le composé est déposé sur la plante a une influence sur sa disponibilité pendant et après l'ingestion par l'animal.

2.2.1. Les facteurs influençant les dépôts

Les conditions environnementales, les caractéristiques du végétal étudié et les propriétés physico-chimiques des composés modifient le type de dépôt et la quantité de polluants présents sur la plante.

Les principales conditions environnementales influençant la teneur en POPs des végétaux sont la température, les précipitations et le vent. La température est le facteur de variation de la forme sous laquelle les POPs sont présents dans l'atmosphère : gaz ou particules (Howsam *et al.*, 2000 ; Bakker *et al.*, 2001 ; Blais *et al.*, 2003). Certains composés sont ainsi présents dans l'atmosphère sous forme particulaire ou gazeuse selon la température ambiante (le K_{oa} des composés est température-dépendant) : c'est le cas par exemple de la TCDD qui est exclusivement sous forme gazeuse pendant l'été (Welsch-Pausch et MacLachlan, 1998). La concentration des polluants dans la végétation est également fonction de la température : elle augmente d'un facteur 30 à 2000 quand la température passe de 5 à 50°C (Bakker *et al.*, 2001). Le vent et plus précisément, la vitesse et la direction affectent également la concentration présente sur les végétaux (Bakker *et al.*, 2001 ; Lohman et Seigneur, 2001 ; Teil *et al.*, 2004 ; Smith *et al.*, 2001) en modifiant la répartition des composés dans l'atmosphère. Enfin, la pluie peut modifier le dépôt en agissant par lessivage ou par augmentation des dépôts humides. Le rôle des précipitations sur le lessivage des composés dépend de leur nature et du végétal concerné : une laitue lavée à l'eau entraîne l'extraction d'une part importante des HAP de haut poids moléculaire, tandis que sur un maïs, l'eau n'entraîne l'extraction que d'une faible part des HAP et PCDD / F à haut poids moléculaire (Bakker *et al.*, 2001).

Les caractéristiques du végétal telles que la pilosité de la feuille, la composition de la cuticule ou encore l'architecture de la plante sont parmi les principaux facteurs de variation connus à l'origine des différences de concentrations en POPs. Lorsque la feuille est rugueuse le dépôt particulaire augmente (Howsam *et al.*, 2000), les particules sont piégées et se décrochent difficilement (Bakker *et al.*, 2001) sauf par lessivage suite aux précipitations (Wild et Jones, 1992). En revanche, la part des stomates dans la variation de concentration reste limitée même si elle n'est pas nulle (Barber *et al.*, 2002). La cuticule, riche en cires peut entraîner une augmentation de l'accumulation des molécules lipophiles (Müller *et al.*, 2001). La cutine composant la cuticule est responsable de 70 à 90 % de l'absorption

(Thomas *et al.*, 1998) et c'est la qualité des cires présentes plutôt que l'épaisseur de la cuticule qui modifie la concentration (Smith *et al.*, 2001). Cette composition lipidique est prioritaire dans les mécanismes de dépôt : il existe une diffusion passive entre l'atmosphère et la cuticule dans le cas des dépôts gazeux. Les molécules sont transférées vers les compartiments de la cuticule jusqu'à ce que l'équilibre air- plante soit atteint. La diffusion des POPs dans ces compartiments est inversement proportionnelle à leur volume molaire. Le temps de diffusion jusqu'à l'équilibre varie fortement selon les espèces : de 24 à 240 secondes pour le genre *Citrus* et de 58 à 580 jours pour le genre *Ilex* (Bakker *et al.*, 2001). Ainsi pour certains végétaux, l'équilibre n'est jamais atteint car la durée de vie du végétal est trop faible, ce qui peut avoir une incidence forte sur les risques de transfert dans la chaîne alimentaire (Thomas *et al.*, 1998). Le rendement et la densité d'une pâture sont également des facteurs de variation des niveaux de concentration par une incidence sur la surface d'échange avec la phase gazeuse (Smith *et al.*, 2001). A titre d'exemple, la surface de dépôt des végétaux est de 6 à 14 fois supérieure à celle du sol sur lequel ils se développent (Simonin et Hites, 1994).

Les caractéristiques physico-chimiques sont également parmi les principaux facteurs influençant la contamination de l'herbe. La part de la phase gazeuse ou particulaire dépend des caractéristiques des molécules (Howsam *et al.*, 2000) et en particulier de leur volatilité (Bakker *et al.*, 2001), de leur lipophilicité, de leur solubilité dans l'eau, de leur pression de vapeur, de la valeur de la constante de Henry (Meneses *et al.*, 2002) et de leur demi-vie (Kipopoulou *et al.*, 1999). Les facteurs influençant les dépôts sont la lipophilicité mesurée par la valeur du K_{ow} (coefficient de partage octanol-eau) et le K_{oa} (coefficient de répartition octanol-air avec $K_{oa} = K_{ow} / \text{cste Henry}$). La valeur de K_{oa} varie selon les congénères et influence directement la répartition gaz-particules (Lohman et Jones, 1998). Lorsque le K_{oa} est élevé, le dépôt particulaire augmente. Par exemple, les PCB riches en atomes de chlore ont une pression de vapeur faible et un K_{oa} élevé et se retrouvent ainsi sous forme particulaire (Jan *et al.*, 1994). Les PCDD / F possédant 6 et plus de 6 atomes de chlore sont également sous forme particulaire (Bakker *et al.*, 2001). Les HAP à 2 et 3 cycles sont exclusivement sous forme gazeuse, ceux de plus de 5 cycles sont exclusivement sous forme particulaire. Les HAP à 4 cycles se répartissent entre les deux formes en fonction de la température ambiante (Howsam *et al.*, 2000). Cette grande variabilité est importante pour mieux comprendre les profils détectés dans les plantes. Par exemple, 95 % du phénanthrène est toujours sous forme gazeuse alors que moins de 10 % du benzo(ghi)pérylène peut s'y retrouver (Wild et Jones, 1992). La variation de concentration d'une pâture sera affectée directement par les variations dans la répartition des composés entre les deux modes de dépôt.

2.3. MODES D'ETUDES

La connaissance des facteurs de variation du dépôt et de la concentration dans les végétaux a entraîné une réflexion autour de la modélisation de la contamination des fourrages par les POPs. Les modèles retenus prennent en compte les variables responsables des dépôts (caractéristiques de la

plante, propriétés physico-chimiques des composés et conditions environnementales). Plusieurs équations décrivent l'accumulation des polluants dans la végétation car elles cherchent à prendre en compte la part différente du mode de dépôt : gazeux ou particulaire. Pour Meneses *et al.*, (2002), la concentration dans la plante peut s'écrire sous la forme :

$$C = C_{va} + C_{ddp} + C_{wdp} + C_{ur}$$

avec C_{va} la concentration en polluants due au dépôt gazeux, C_{ddp} la concentration due à la phase particulaire sèche, C_{wdp} la concentration due à la phase particulaire humide et C_{ur} la concentration due à l'absorption racinaire. Chaque paramètre de l'équation étant ensuite développé en fonction des caractéristiques du composé (K_{oa}), de la vitesse de dépôt de l'atmosphère vers la plante ou encore de la surface de la plante. Pour McLachlan (1999), il faut distinguer une équation modélisant le dépôt particulaire d'une équation modélisant le dépôt gazeux. Les variables prises en compte sont le volume et la surface de la plante, le temps, la vitesse de dépôt de l'atmosphère vers la plante ou encore le coefficient d'équilibre végétation-atmosphère. Les différences entre modèles proviennent du nombre de compartiments retenus pour modéliser l'absorption des POPs par la plante, ils varient de un (Meneses *et al.*, 2002, McLachlan, 1999) à trois (Paterson *et al.*, 1991). L'intérêt des modèles porte sur l'évaluation du niveau de contamination à partir de la connaissance des concentrations des polluants sous forme gazeuse ou particulaire présents dans l'atmosphère à un temps donné. Ils permettraient d'anticiper les risques de transfert vers le fourrage et le lait après ingestion de matrices contaminées mais les facteurs de variation de la contamination sont nombreux et les modèles encore en cours d'études.

Les caractéristiques d'émission des polluants amènent également à envisager l'utilisation des Systèmes d'Information Géographique. Ils peuvent être des outils de spatialisation des pollutions pour peu qu'ils soient couplés à la prise en compte des paramètres environnementaux régulant les dépôts de POPs. Ils permettraient de créer des cartes de pollutions anticipant les risques sanitaires liés à une contamination de fourrages.

3. TRANSFERT ET BIOTRANSFORMATION DES POPS CHEZ LE RUMINANT LAITIER

La contamination du lait en polluants organiques persistants est multifactorielle : elle est dépendante de facteurs environnementaux (contamination des fourrages, chapitre I), de facteurs propres au système d'élevage (fourrage et sol potentiellement contaminé, stade de lactation, état sanitaire du troupeau) et de l'aptitude du ruminant laitier à métaboliser et biotransformer les polluants ingérés. Les paragraphes suivants apportent un éclairage sur ces facteurs variés.

3.1. LES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX

Plusieurs auteurs ont mesuré les concentrations en PCDD / F dans le lait produit dans des exploitations agricoles situées ou non en présence de sources potentiellement polluantes (Rappe *et al.*, 1987 ; Schmid et Schlatter, 1992 ; Eitzer, 1995 ; Harrison *et al.*, 1996 ; Hippelein *et al.*, 1996 ; Ramos *et al.*, 1997). Pour les laits provenant d'une exploitation isolée de sources potentielles de contamination, les teneurs

en PCDD / F ont été comprises entre 1,3 et 2,5 pg I-TEQ / g de matière grasse. Plus généralement, les concentrations en PCDD / F ont été inférieures au seuil de 3 pg I-TEQ / g de matière grasse (seuil légal de commercialisation). Toutefois, chacun se souviendra de valeurs atteignant les 20 pg I-TEQ / g de matière grasse détectées dans le lait de tanks prélevé dans un rayon de 5 km de l'incinérateur défectueux de Gilly sur Isère dans les années 2001. Une augmentation des teneurs en 2,3,4,7,8-PeCDF, en 1,2,3,4,7,8-HxCDD / F, en 1,2,3,6,7,8-HxCDD / F, en 2,3,4,6,7,8-HxCDF, et en 2,3,7,8-TCDD est constatée aux environs d'entreprises chimiques, métallurgiques ou des incinérateurs. Pour les PCDD, les concentrations des congénères dans le lait croissent avec le nombre d'atomes de chlore portés par la molécule (Ramos *et al.*, 1997) : l'OCDD et la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD présentent les plus fortes teneurs dans le lait. Ces deux congénères sont également prépondérantes dans l'air ambiant.

Les teneurs en PCB dans le lait de vache ont été peu étudiées : seuls quelques congénères parmi les 12 molécules potentiellement toxiques ont été recherchés (PCB 77, 126, 169, 105, 118 et 156). Les concentrations dans le lait sont habituellement de l'ordre du pg / g de matière grasse, à l'exception d'une molécule : le PCB 118 dont les concentrations atteignent des niveaux 1000 fois supérieures (Clauss et Acker, 1975 ; Gardner *et al.*, 1976 ; Willett *et al.*, 1987 ; Kypke-Hutter et Malisch 1989 ; Willett *et al.*, 1989 ; Sewart et Jones, 1996 ; Krokos *et al.*, 1996 ; Focant *et al.*, 2003).

Pour les teneurs en HAP des laits, peu de données sont disponibles dans la littérature. L'étude menée par Grova *et al.*, (2000) a démontré que les teneurs en HAP du lait variaient peu en fonction de la distance entre une source de pollution et l'exploitation laitière. Parmi les 16 HAP étudiés, seuls 5 congénères parmi les moins toxiques ont été détectés dans le lait, à savoir le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène à des concentrations comprises entre 1 et 15 ng / g de matière grasse. Trois hypothèses relatives à la détermination du profil des molécules dans le lait ont été formulées :

- les HAP de faible poids moléculaire sont présents dans l'environnement en plus fortes concentrations que les autres congénères, engendrant ainsi leur présence dans les produits d'origine animale
- seuls les HAP de faible poids moléculaire (nombre de cycles strictement inférieur à 5) peuvent franchir les barrières épithéliales intestinales et mammaires
- la différence entre le profil des HAP de l'environnement et celui du lait peut résulter d'un métabolisme sélectif de ces molécules chez les ruminants laitiers

3.2. LES FACTEURS D'ELEVAGE

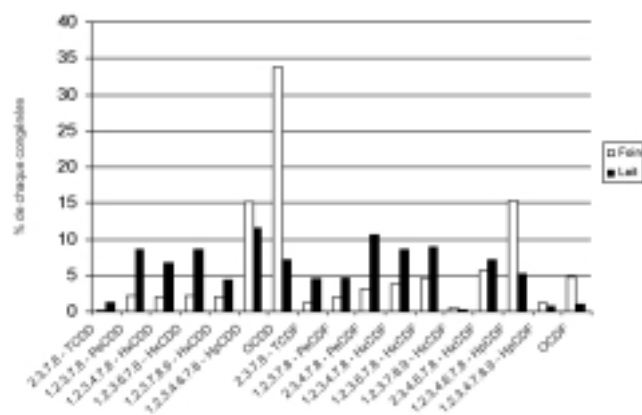
Les teneurs en PCDD / F dans le lait sont également dépendantes de facteurs d'élevage. En effet elles sont amenées à fluctuer en fonction de l'état physiologique de l'animal. Tuinstra *et al.* (1992) ont montré par exemple que suite à l'arrêt d'ingestion de PCDD / F chez des vaches laitières, la disparition des PCDD / F dans le lait était d'autant plus rapide que les réserves adipeuses corporelles étaient faibles. La mobilisation de ces réserves au cours du cycle de lactation peut ainsi avoir un impact significatif sur la teneur en PCDD / F du lait. En effet, lors des premières semaines suivant la mise-bas, les vaches laitières, ne

parvenant pas à couvrir leurs besoins *via* l'alimentation, puisent dans leurs réserves corporelles. Plus tard dans la lactation, le phénomène inverse (apport nutritif en excès par rapport aux besoins) conduit à une prise de poids de l'animal (Jarrige, 1988 ; Thomas *et al.*, 1999). Ainsi le pic de concentration en PCDD / F observé lors de l'excrétion du colostrum (Tuinstra *et al.* 1992) pourrait être la résultante de la contamination de la vache laitière durant sa phase de reconstitution des réserves corporelles de la lactation précédente, l'alimentation jouant un rôle croissant au cours de la lactation dans ce processus. Enfin, l'état sanitaire des vaches laitières module les teneurs en PCDD / F dans le lait. En effet, Fries *et al.*, (1999) ont constaté une augmentation des concentrations en PCDD / F fortement chlorés lors de l'infection de la glande mammaire. Ce phénomène peut être rapproché des modifications structurales des cellules de la glande mammaire lors d'une mammite (avec une diminution de la perméabilité sélective des barrières épithéliales mammaires, Fries *et al.*, 1999). Comme pour les PCDD / F les niveaux de contamination en PCB et HAP peuvent fluctuer selon les saisons et plus particulièrement au cours de la lactation et en fonction des habitudes alimentaires des vaches (Krokos *et al.*, 1996). En effet lors de la période estivale (animaux en pâture), l'ingestion involontaire de sol dont le niveau de contamination en POPs est significativement supérieur à celui de l'herbe peut représenter plusieurs centaines de grammes (Fries et Paustenbauch, 1990).

3.3. TRANSFERT DIFFERENTIEL ET BIOTRANSFORMATION DES CONGENERES

Le tableau 4 indique les valeurs des coefficients de transfert "aliment-lait" déterminées par plusieurs auteurs. Si les valeurs oscillent entre 1 % et 50 % il convient de préciser que tous les congénères PCDD / F peuvent être retrouvés dans le lait. Pour les composés dont le log K_{ow} est supérieur à 6,5, le transfert décroît avec l'augmentation du log K_{ow} . Quelques exceptions doivent cependant être signalées parmi les PCDF (2,3,7,8 TCDF, 1,2,3,7,8 PeCDF, 1,2,3,7,8,9 HxCDF) pour lesquels on attribue un transfert faible du fait d'une dégradation hépatique. Afin de préciser ces modalités de transfert des PCDD / F et des PCB du fourrage vers le lait, du foin "naturellement" contaminé en dioxines (OMS-PCDD / F-TEQ : 2 pg / g de matière sèche (MS)) et PCB (OMS-PCB dioxin-like-TEQ : 0,38 pg / g MS) a été collecté récemment à Albertville (2002) et distribué de manière contrôlée à des chèvres en lactation (800 g / j). Les résultats de cette étude (données en cours de publication) ont révélé l'obtention d'un plateau d'équilibre dans le lait pour les PCB "dioxin-like" dès la 2^{ème} semaine (passage de 1,5 pg / g MG dans le lait témoin à environ 2,5 pg / g MG au plateau). Pour les PCDD / F l'obtention d'un plateau n'a été obtenue qu'après 3 mois (les concentrations sont passées de l'ordre de 6 pg / g MG dans le lait témoin à plus de 30 pg / g MG). Ainsi les cinétiques de transfert entre les deux familles PCDD / F et PCB sont apparues relativement distinctes et un comportement différentiel des molécules a été noté. La figure 1 ci-dessous qui présente les profils des PCDD / F dans le foin contaminé et le lait révèle des profils très différents entre les deux matrices et suggère une biotransformation significative dans l'organisme animal de certains congénères (l'OCDD en particulier).

Figure 1 : comparaison des profils de PCDD / F entre le foin contaminé et le lait de chèvre



Cette observation va dans le sens de l'hypothèse d'une biotransformation plus ou moins prononcée des différents congénères par le ruminant (Firestone *et al.*, 1979 ; Rappe *et al.*, 1987 ; McLachlan *et al.*, 1990 ; Olling *et al.*, 1991 ; Fries *et al.*, 1999). Selon Gardner *et al.* (1976) et Willett *et al.* (1989), les PCB seraient partiellement dégradés chez la vache laitière, notamment lors de la fermentation ruminale. Un transfert différentiel a également été démontré pour les HAP (Grova *et al.* 2002). Trois HAP marqués au ¹⁴C (Phénanthrène, Pyrène et Benzo[a]Pyrène ayant respectivement des log K_{ow} de 4,3, 4,5 et 6,5) et une dioxine (2,3,7,8 TCDD) ont été administrés à des chèvres en lactation. Les résultats indiquent une différence très significative de comportement entre les 4 molécules étudiées. En s'appuyant sur la part de radioactivité initialement introduite et excrétée dans le lait, 3 niveaux d'excrétion ont été observés : la TCDD avec un taux de 7,8 %, le couple Phénanthrène et Pyrène avec respectivement 1,5 et 1,9 % et le Benzo[a]Pyrène avec 0,2 % peu transféré vers le lait. La forte présence de la radioactivité associée aux Benzo[a]Pyrène, Phénanthrène et Pyrène dans les urines (respectivement 6 %, 11 %, 40 %) suggèrent une biotransformation conséquente. Les résultats d'une étude (données en cours de publication) visant à quantifier ce phénomène de biotransformation pour le phénanthrène montrent une importante biotransformation de ce composé par l'organisme animal : les concentrations maximales de phénanthrène (41 ng / ml) et de ses métabolites (209 ng / ml) ont été détectées dans le lait 7 heures après l'ingestion orale. Les 3- et 2- OHphénanthrene ont été les métabolites majeurs. En terme de sécurité alimentaire, il conviendrait donc de s'intéresser au potentiel toxique à la fois des molécules parents et de leurs métabolites.

Tableau 4 : valeurs des coefficients de transfert aliment-lait (%) cités dans la bibliographie ou acquis dans nos expérimentations, *nd : non déterminé

Composés	McLachlan	Slob <i>et al.</i> ,	Fries <i>et al.</i> ,	Rakotonaivo
	<i>et al.</i> , (1990)	(1995)	(1999)	(2004)
	Bovin	Bovin	Bovin	Caprin
2,3,7,8 TCDD	35	15	35	52,8
1,2,3,7,8 PeCDD	33	10	28	33,1
1,2,3,4,7,8 HxCDD	17	5,6	18	23,7
1,2,3,6,7,8 HxCDD	14	6,4	16	25,0
1,2,3,7,8,9 HxCDD	18	3,1	12	15,0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	3	0,6	1,8	5,4
OCDD	4	0,1	0,3	1,7
2,3,7,8 TCDF	nd*	nd	nd	10,2
1,2,3,7,8 PeCDF	nd	nd	nd	14,3
2,3,4,7,8 PeCDF	25	12	18	29,4
1,2,3,4,7,8 HxCDF	nd	4,3	5,7	21,8
1,2,3,6,7,8 HxCDF	16	3,6	11	18,0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	nd	nd	nd	3,0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	14	4,2	8,4	12,5
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	3	0,4	1,4	2,7
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	8	0,5	nd	3,5
OCDF	1	nd	0,1	0,9

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Il est manifeste que les POPs présents dans les fourrages sont transférables vers les produits animaux et le lait en particulier. Cependant ces transferts sont dépendants d'une part, des modalités de dépôts liés aux conditions environnementales et aux propriétés physico-chimiques des molécules et d'autre part, de l'aptitude des POPs à être extrait des matrices alimentaires. La connaissance des niveaux de polluants dans les fourrages met en évidence la présence des polluants dans tous les types de milieux agricoles, seuls la concentration et les profils détectés varient. Les animaux sont donc susceptibles d'ingérer des quantités plus ou moins importantes de fourrages contaminés. A ce stade il conviendra en particulier de préciser les effets du compartiment ruminal sur la biodisponibilité des polluants. Il faut rappeler également que le ruminant peut ingérer involontairement des quantités de sol non négligeables dont le niveau de contamination est très supérieur à celui des fourrages. Dans un deuxième temps, l'analyse des mécanismes d'absorption, de biotransformation et de transfert devra être poursuivie. Cette étape nécessite à la fois des approches de type toxicocinétique qui permettent de caractériser les processus d'absorption et d'élimination des molécules chez le ruminant laitier et des approches analytiques des plus sophistiquées (GC-HRMS et / ou GC-MS / MS) pour la détection et la quantification des molécules parents et de leurs métabolites. Par ailleurs les activités humaines étant susceptibles de produire de nouvelles molécules polluantes à l'origine de nouveaux risques il conviendrait de développer une démarche scientifique visant à caractériser et à évaluer les risques de transfert dans la chaîne alimentaire. Il y donc là de véritables champs d'investigation qui représentent des enjeux actuels et d'avenir en terme de sécurité des aliments.

- Ademe 2004.** Dioxines et polluants organiques persistants. Journées techniques nationales, 10-11 mars 2004. Paris.
- Baker J.I., Hites R.A. 1999.** Environ. Sci. Technol., 33, 14-20.
- Bakker M.I., Casado B., Koerselman J.W., Tolls J., Kollöffel C. 2000.** The Sci. Tot. Environ., 263, 91-100.
- Bakker M.I., Tolls J., Kollöffel C. 2001.** American Chemical Society, Chapter 16, 218-236
- Barber J.L., Kurt P.B., Thomas G.O., Kerstiens G., Jones K.C. 2002.** Environ. Sci. Technol., 36, 4282-4287.
- Beaune P.H. et Lorient M.A. 2000.** Médecine Science, 16 (10), 1051-1056
- Bennett D.H., McKone T.E., Matthies M., Kastenbergh W.E. 1998.** Environ. Sci. Technol., 34, 4023-4030.
- Beyer A., Mackay D., Matthies M., Wania F., Webster E. 2000** Environ. Sci. Technol., 34, 699-703.
- Blais J.M., Kimpe L.E., Backus S., Comba M., Schindler D.W. 2003.** Environ. Toxicol. Chem., 22, 126-133.
- Brouwer A., Ahlborg U.G., van Leuwen F.X.R., Feeley M.M. 1998.** Chemosphere, 37, 1627-1643.
- Bryselbout C., Henner P., Carsignol J., Lichtfouse E., 2000.** Analisis, 28, 4, 32-35.
- Chevreuil M., Duclos Y., Garmouma M., Ollivon D. 1995.** Congrès international de Rouen, SEFA, p.23-36.
- Citepa 2004.** Rapport sur les émissions dans l'air en France. 12p.
- Clauss B. et Acker L. 1975.** Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung, 159, 129-137.
- Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe 1998.** Protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants, Genève.
- Crépineau C., Rychen G., Feidt C., Le Roux Y., Lichtfouse E., Laurent F. 2003.** J. Agric. Food Chem, 51, 4841-4845.
- Crépineau -Ducoulombier C., Rychen G. 2003.** Agronomie, 23, 345-348.
- Domingo J.L., Schuhmacher M., Agramunt M.C., Llobet J.M., Rivera J., Müller L. 2002.** Environ. Internat. 28, 19-27.
- Eisenreich S. et Strachan M.J. 1992.** Workshop Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 58p
- Eitzer B.D. 1995.** Chemosphere, 30, 1237-1248.
- Firestone D., Clower M. Jr, Borsetti A.P., Teske R.H., Long P.E. 1979.** J. Agric. Food Chem., 27, 1171-1177.
- Focant J.F., Pirard C., Massard A.C., de Pauw E. 2003.** Chemosphere, 52, 725-733.
- Fries GF, Paustenbauch DJ, 1990.** J. Toxicol. Environ. Health 29,1-43
- Fries G.F., Paustenbach D.J., Mather D.B., Luksemburg W.J. 1999.** Environ. Sci. Technol., 33, 1165-1170.
- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Moteley-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. Chevreuil M. 2002.** Rapport PIREN-Seine 31p.
- Gardner A.M., Richter H.F., Roach J.A. 1976.** Journal-Association of Official Analytical Chemists, 59, 273-277.
- Granier L. 1991.** Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 160 p.
- Grova N, Feidt C, Laurent C, Rychen G 2002.** International Dairy Journal, 12, 1025-1031.
- Grova N., Laurent C., Feidt C., Rychen G., Lichtfouse E. 2000.** Euro. J. Mass Spectrom., 6, 457-460.
- Harrison N., de M. de Gem M.G., Starting J.R., Wright C., Kelly M., Rose M. 1996.** Chemosphere, 32, 453-460.
- Hippelein M., Kaupp H., Dörr G., McLachlan M.S., Hutzinger O. 1996.** Chemosphere, 32, 1605-1616
- Howsam M., Jones K.C., Ineson P. 2000.** Environ. Poll., 108, 413-424.
- IPCS 1998.** International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation (Ed), Geneva, 883p.
- Jan J., Zupancic-Kralj L., Kralj B., Marsel J. 1994.** Chemosphere, 29, 1603-1610.
- Jarrige R. 1988.** Alimentation des bovins, ovins et caprins. Ed. INRA, France, 471p.
- Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C. 1999.** Environ. Poll., 106, 369-380.
- Koelmaan M., Janssen vd Laak W., Ietswaart H. 1999.** The Sci.Tot. Environ., 235, 347-349.
- Krokos F., Creaser C.S., Wright C., Startin J.R. 1996.** Chemosphere, 32, 667-673.
- Kypke-Hutter K. et Malisch R. 1989.** Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung, 188, 127-134.
- Laurent C., Feidt C., Laurent F.** Etat de l'art sur les transferts de polluants organiques et métalliques du sol vers l'animal. Ademe, 240p. A paraître
- Lohman K., Seigneur C. 2001.** Chemosphere, 45, 161-171.
- Lohmann R., Jones K.C. 1998.** The Sci. Tot. Environ., 219, 53-81.
- MacLachlan M.S. 1999.** Environ. Sci. Technol., 33, 1799-1804.
- Malanichev A., Mantseva E., Shatalov V., Strukov B., Vulyh N. 2004.** Environ. Poll., 128, 279-289.
- McLachlan M.S., Thoma H., Reissinger M., Hutzinger O. 1990.** Chemosphere, 20, 1013-1020.
- Meharg A., Wright J., Dyke H., Osborn D. 1998.** Environ. Poll., 99, 1, 29-36
- Meneses M., Schumacher M., Domingo J.L. 2002.** Chemosphere, 46, 1393-1402.
- Müller J.F., Hawker D.W., McLachlan M.S., Connel D.W. 2001.** Chemosphere, 43, 507-515.
- Olling M., Derks H.J.G.M., Berende P.L.M., Liem A.K.D., Jong A.P.J.M. 1991.** Chemosphere, 23, 1377-1385.
- Paterson S., Mackay D., Gladman A. 1991.** Chemosphere, 23, 539-565.
- Rakotonaivo R., 2004.** Mémoire de DEA ENSAIA LSA-INPL, 25p.
- Ramos L., Eljarrat E., Hernandez L.M., Alonso L., Rivera J., Gonzalez M.J. 1997.** Chemosphere, 35, 2167-2179.
- Rappe C., Nygren M., Lindström G., Buser H.R., Blaser O., Wüthrich C. 1987.** Environ. Sci. Technol., 21, 964-970.
- Schmid P. et Schlatter C. 1992.** Chemosphere, 8, 1013-1030.
- Schumacher M., Nadal M., Domingo J.L. 2004.** Environ. Sci. Technol., 38, 1960-1969.
- Sewart A. et Jones K.C. 1996.** Chemosphere, 32, 2481-2492.
- Simonich S.L., Hites R. A. 1994.** Environ. Sci. Technol., 28, 939-943.
- Sims R.C. et Overcash M.R. 1983.** Residue reviews, 88, 1-68
- Slob W., Olling M., Derks H.J., de Jong A.P. 1995.** Chemosphere, 31, 3827-3838.
- Smith K. E.C., Thomas G.O., Jones K.C. 2001.** Environ. Sci. Technol., 35, 2156-2165.
- Smith K.E.C. et Jones K.C. 2000.** Sci. Tot. Environ., 246, 207-236.
- Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M. 2004.** Chemosphere, 55, 501-514.
- Thomas G.O., Jones J.L., Jones K.C. 2002.** Environ. Sci. Technol., 36, 2372-2378.
- Thomas G.O., Sweetman A.J., Jones K.C. 1999.** Chemosphere, 39, 1533-1544.
- Thomas G.O., Smith K.E.C., Sweetman A.J., Jones K.C. 1998** Environ. Poll., 102, 11-128.
- Tuinstra L.G.M.Th., Roos A.H., Berende P.L.M., van Rhijn J.A., Traag W.A., Mengelers M.J.B. 1992.** J. Agric. Food Chem., 40, 1772-1776
- Van den Berg M.J., Birnbaum L.S., Bosveld B.T.C., Brunström B., Cook P. 1998.** Environ. Health Perspectives, 106, 775-792.
- Van Pul W.A.J., de Leeuw F.A.A.M., Van Jaarsveld J.A., Van der Gag M.A., Sliggers C.J. 1998.** Chemosphere, 37, 113-141.
- Welsch-Pausch K., MacLachlan M.S. 1998.** Environ. Poll., 102, 129-137.
- Welsch-Pausch K., McLachlan M.S., Umlauf G. 1995.** Environ. Sci. Technol., 29, 1090-1098.
- Wild S.R., Jones K.C. 1992.** Atmosph. Environ. vol 26a, 7, 1299-1307.
- Willett K.L., Loerch S.C., Willett L.B. 1989.** Journal Of Veterinary Diagnostic Investigation: Official Publication Of The American Association Of Veterinary Laboratory Diagnosticians, 1, 120
- Willett L.B., Liu T.T., Durst H.I., Smith K.L., Redman D.R. 1987.** Fundamental And Applied Toxicology: Official Journal Of The Society Of Toxicology, 9, 60-68.