

INVESTIGATIONS DANS UN ÉLEVAGE PORCIN CONTAMINÉ PAR DES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS ET MISE EN ÉVIDENCE D'UNE SOURCE ENVIRONNEMENTALE PEU DOCUMENTÉE *

Vincent Vaccher¹, Mélanie Picherot², Philippe Marchand¹



RÉSUMÉ

Lors d'un plan de surveillance national diligenté par la Direction générale de l'alimentation (DGAI), un échantillon de graisse de porc a été déclaré non conforme pour la somme des dioxines (PCDD/F) et PCB dioxin-like (PCB-DL) au regard de la réglementation européenne. Le LABERCA, Laboratoire national de référence du Ministère en charge de l'agriculture pour ces composés, associé à la Mission des urgences sanitaires et aux Directions départementales en charge de la protection des populations, a mené des investigations approfondies afin de déterminer, dans les meilleurs délais, la source de contamination au sein de l'élevage de provenance. C'est dans cette optique qu'un nombre important d'échantillons représentatifs de toutes les sources potentielles présentes dans l'exploitation ont été sélectionnés, tant au niveau alimentaire qu'au niveau environnemental. Au total, 130 échantillons ont été prélevés et analysés en PCDD/F et PCB-DL par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-HRMS). Bien que la plupart des échantillons présentaient des quantités significatives de PCB, une seule source, extrêmement contaminée, a été désignée pour expliquer la contamination dans les denrées animales issues de l'exploitation. La contamination observée avait pour origine des peintures d'une citerne de stockage qui se détachaient de leur support et se retrouvaient dans la fosse à pré-soupe située à moins de 2 mètres de ladite citerne. Des quantités marquées de PCB ont été quantifiées dans ces peintures, avec des valeurs dépassant 1.10^6 pg par gramme de matrice pour les PCB-DL. L'hypothèse d'une contamination par ces peintures a été confortée par l'étude des profils des congénères PCB, qui a permis de démontrer de manière univoque une signature comparable entre le matériau et l'aliment contaminé.

Mots-clés : PCB-DL, peinture, porc, GC-HRMS, investigations, étude de cas.

ABSTRACT

During a national monitoring plan commissioned by the French ministry of agriculture, a pork fat sample was declared non-compliant for the sum dioxins (PCDD/Fs) and dioxin-like PCBs (DL-PCBs) according to EU regulation. LABERCA, the relevant National Reference Laboratory, together with veterinary services conducted extended investigations to determine rapidly the contamination source at the farm level. In this perspective, a range of samples representative of potential contamination sources was selected for further characterization (food and environmental samples). A total of 130 samples was therefore gathered and analyzed for PCDD/Fs and DL-PCBs by GC-HRMS.

.../..

* Texte de la conférence présentée au cours de la Journée scientifique AEEMA, 23 mars 2017

¹ Oniris, Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments (Laberca), Laboratoire national de référence pour les dioxines et PCB pour le ministère de l'agriculture, France (laberca@oniris-nantes.fr)

² Direction générale de l'alimentation, Mission des urgences sanitaires, Paris, France

.../..

While most samples exhibited significant PCB amounts, only one soil sample could explain the amounts recovered in the non-compliant pig fat. Consequently, a hot spot was localized in the farm which corresponded to a pre-feed storage tank. The storage tank paints, which peeled off from the tank sides and were therefore present in the open-pit, presented upon characterization huge DL-PCBs amount ($>1.10^6$ pg.g⁻¹ of matrix). The complete overlap of both PCB profiles allowed to identify the storage tank paints as the PCB source responsible for pre-soup and pigs' contamination.

Keywords: DL-PCB, Paints, Pork, GC-HRMS, Investigations, Case report.



I - INTRODUCTION

Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD), et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) (regroupés sous l'appellation « dioxines » dans la suite du document) et les polychlorobiphényles (PCB) ont été classés dans la convention de Stockholm pour leur persistance et leur toxicité (UNEP, 2001). Les PCB sont des mélanges industriels qui ont été utilisés dans l'agriculture et l'industrie à partir des années 1930 pour leurs propriétés isolantes dans les transformateurs électriques et leur stabilité chimique et physique (adjuvants pour fabrication de pesticides, d'encre, peinture...). Leur présence dans l'environnement a conduit à leur restriction d'utilisation, puis la production et l'utilisation de PCB ont été interdites en France en 1987. Malgré cette interdiction, les dioxines et PCB sont toujours présents dans la chaîne alimentaire et animale [Traoré *et al.*, 2016]. Les aliments d'origine animale tels que le poisson, la viande, les œufs et les produits laitiers sont toujours les voies principales de l'exposition humaine [Arnich *et al.*, 2009 ; EFSA., 2014]. Dans une perspective de santé publique, la conformité des produits (des marchés nationaux ou importés) est assurée dans l'UE grâce à la mise en œuvre des contrôles officiels (PSPC) sur les dioxines et PCB à une fréquence appropriée fondée sur le risque (règlement (CE) n°882/2004).

Plusieurs épisodes et crises liés à des contaminations alimentaires se sont produits dans le monde au cours des dernières décennies [Malisch *et al.*, 2014], parmi lesquels, les intoxications à l'huile de riz Yusho [Japon, 1968] et Yucheng [Taiwan, 1979], la crise du « poulet à la dioxine » belge en 1999, et plus récemment en

2008, le cas irlandais de contamination en dioxines dans les produits porcins et bovins. La détection de la source de contamination est un problème scientifique complexe qui nécessite des connaissances spécifiques sur les processus de production et les changements de profils observés au cours de la bioaccumulation [Malisch *et al.*, 2014]. L'explication de ces crises contribue fortement à une meilleure caractérisation des risques par les autorités afin que des options de gestion appropriées soient décidées et appliquées.

En 2016 en France, un plan de surveillance, diligenté par la Direction générale de l'alimentation (DGAL), a mis en évidence une contamination en PCB d'un échantillon de graisse périnéale de porc. La concentration de $3,0 \pm 0,61$ pg/g de graisse pour le TEQ-total des dioxines et des PCB dioxin-like (PCB-DL) dépassait la limite maximale réglementaire (LMR) fixée à 1,25 pg OMS-TEQ/g de matière grasse pour l'animal considéré (règlement (UE) n°1259/2011), compte tenu de l'incertitude de mesure. L'échantillon a été déclaré non conforme et son origine a été identifiée. Pour expliquer cette contamination, déterminer la source et s'assurer que le bétail ne soit plus exposé, d'autres investigations ont été menées par le Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments (LABERCA), en collaboration avec les services vétérinaires départementaux. Cet article présente la méthodologie d'échantillonnage, la stratégie analytique et les résultats associés obtenus dans cette exploitation porcine.

II - MATÉRIEL ET MÉTHODE

Un schéma de l'exploitation et du processus de fabrication des aliments est présenté figure 1. L'exploitation porcine est composée de trois bâtiments principaux, un pour le stockage des aliments (n°1) et deux pour l'élevage des porcs (n°2 et 3). Deux étapes principales composent le processus de fabrication des aliments :

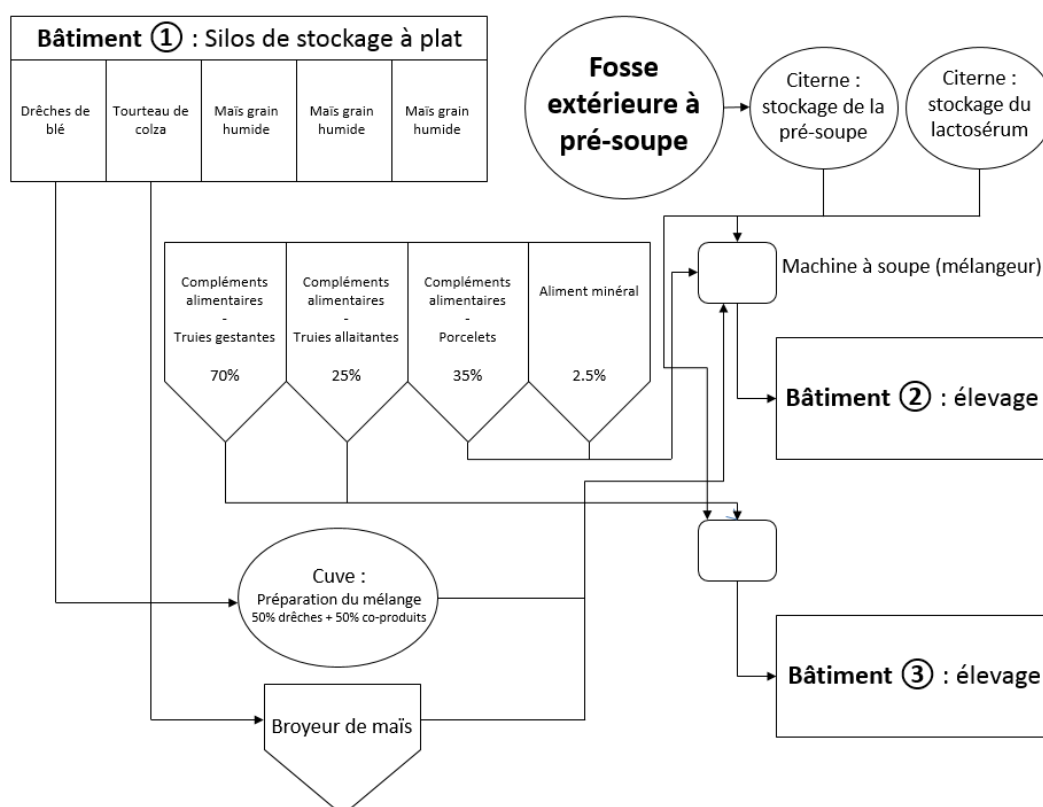
- la première consiste en la préparation dans une fosse à ciment d'un mélange appelé « pré-soupe », constitué d'eau, de lactosérum, de

coproduits industriels et de céréales. Une partie de la pré-soupe préparée est alors stockée dans une citerne dédiée ;

- la seconde consiste en l'élaboration de la « soupe » dans une machine à mélanger à partir de pré-soupe, de suppléments alimentaires, de maïs, de minéraux et d'eau ; cette soupe constitue la seule alimentation des porcs.

Figure 1

Représentation schématique de la ferme porcine et du processus d'alimentation



Environ 130 échantillons ont été prélevés dans l'exploitation tout au long de la période d'investigation (graisses de porc, aliments, matériaux en contact avec l'aliment ou non, sols et poussières). Certains prélèvements ont été réalisés à l'aide de lingettes imbibées d'éthanol. Une surface identique pour tous les prélèvements, délimitée par un gabarit métallique (25 cm²) a été essuyée afin que les résultats puissent être comparés entre eux. L'ensemble des échantillons a

été analysé pour les dix-sept PCDD/F, les douze PCB-DL et les six PCB non dioxin-like (PCB-NDL) inclus dans la réglementation européenne (règlement (UE) n°1259/2011). Les analyses ont été réalisées au LABERCA, laboratoire national de référence français pour les analyses dioxines et PCB dans les aliments et les aliments pour animaux, selon une méthode validée et accréditée (norme ISO/CEI 17025: 2005).

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les premières investigations ont porté sur les porcs de l'élevage. Cinq échantillons de graisse de porc issus d'animaux de poids différents ont été analysés. Les résultats présentés dans le tableau 1 ont permis d'évaluer les niveaux de contamination des différents animaux en fonction de leur poids et du type de régime alimentaire correspondant. Quelle que soit la classe d'âge et donc le poids de l'animal, les échantillons de graisse présentaient des niveaux de contamination supérieurs aux seuils établis par l'UE (règlement (UE) n°1259/2011) en tenant compte de l'incertitude de mesure, à l'exception des porcs de 8 kg. Les niveaux de contamination observés étaient essentiellement

dus à la contribution des PCB-DL, mettant les dioxines hors de cause. Alors que les animaux au-delà de 20 kg étaient tous nourris avec le mélange de soupe, les animaux plus jeunes de 5 et 8 kg avaient une alimentation spécifique. L'analyse du colostrum et du lait des truies a permis d'expliquer la contamination des porcelets de 5 kg. Les porcs de 8 kg, quant à eux, nourris avec un aliment complet extérieur à la ferme, présentaient des niveaux de concentration plus faibles en PCB. Ces observations ont permis d'émettre l'hypothèse que la soupe était très certainement responsable de la contamination des animaux.

Tableau 1

Résultats OMS-TEQ-PCDD/F, OMS-TEQ-PCB-DL, OMS-TEQ-(PCDD/F + PCB-DL) et somme des PCB-NDL déterminés dans les échantillons de graisse issus de porcs de poids différents.

Les résultats sont exprimés par rapport à la matière grasse.

Matrice	Poids des porcs (kg)	Type d'alimentation	OMS-TEQ-PCDD/F (pg.g ⁻¹)	OMS-TEQ-PCB-DL (pg.g ⁻¹)	OMS-TEQ-PCDD/F + PCB-DL (pg.g ⁻¹)	Somme PCB-NDL (ng.g ⁻¹)
Graisse porc	60	Soupe	0,11	5,86	5,96	11,94
Graisse porc	45	Soupe	0,11	5,19	5,30	12,82
Graisse porc	20	Soupe	0,10	5,63	5,73	8,56
Graisse porc	8	Aliment porcelet	0,19	0,33	0,52	1,51
Graisse porc	5	Lait de la mère	0,12	4,45	4,56	7,79
		LMR UE (Reg 1259/2011/EC)	1,0	-	1,25	10

Compte tenu de ces premières constatations, les analyses suivantes ont alors ciblé la soupe et tous ses constituants. La soupe était préparée deux fois par jour durant la période de contamination. Il était donc impossible d'en réaliser une analyse exhaustive, d'autant plus que la mise en évidence de la contamination dans l'exploitation avait modifié les modes de préparation de celle-ci. Néanmoins, des résidus de soupe séchée ont pu être collectés dans la machine à mixer et ont fait l'objet d'analyses. Ces résidus présentaient des valeurs de concentration sur la somme des dioxines et PCB-DL, entre 4,1 et 60,7 pg/g de matrice à 12 % d'humidité, très au-dessus du seuil réglementaire fixé à 1,50 pg OMS-TEQ/g (règlement (UE) 277/2012), confirmant que la soupe était certainement la principale source de contamination pour les animaux. Chaque

constituant de la soupe (eau, maïs, minéraux, complément alimentaire, lactosérum et pré-soupe) a alors été analysé séparément (tableau 2), pour ne pas exclure, en particulier, toute hypothèse de contamination multifactorielle. À l'exception de la pré-soupe qui présentait une concentration moyenne de $4,96 \pm 1,10$ pg/g de matrice à 12 % d'humidité pour la somme dioxines + PCB-DL, toutes les autres denrées présentaient des teneurs conformes à la législation européenne.

Chaque constituant de la pré-soupe (eau, coproduits industriels, lactosérum et drêches) a également été analysé séparément et de très faibles niveaux de concentrations en PCB ont été détectés dans tous les constituants. Pour compléter ces résultats et afin de s'assurer qu'un ancien lot de drêches qui aurait pu être très contaminé n'ait pas été à l'origine d'une très forte

contamination se diluant au cours du temps, des lots des six derniers mois issus de l'échantillothèque du fabricant ont également été analysés et ont démontré en raison des faibles niveaux quantifiés que les drêches n'étaient pas à l'origine de la contamination.

Ces premières analyses révélaient sans ambiguïté que la pré-soupe était contaminée, mais pas ses composants, ce qui permettait d'émettre l'hypothèse que la contamination avait une origine environnementale transférée par contact direct ou transférée par l'eau, l'air ou les poussières.

Tableau 2

Résultats OMS-TEQ-PCDD/F, OMS-TEQ-PCB-DL, OMS-TEQ -(PCDD/F + PCB-DL) et somme des PCB-NDL déterminés dans chaque constituants de la soupe.

Les résultats sont exprimés par rapport à la matrice à 12 % d'humidité, sauf pour l'eau où les résultats sont exprimés en pg.L^{-1} ou ng.L^{-1} (matrice non soumise à la réglementation).

Matrice	OMS-TEQ-PCDD/F (pg.g^{-1})	OMS-TEQ-PCB-DL (pg.g^{-1})	OMS-TEQ-PCDD/F + PCB-DL (pg.g^{-1})	Somme PCB-NDL (ng.g^{-1})
Eau	0,82	0,13	0,95	0,71
Maïs grain	0,02	0,03	0,05	0,05
Drêches	0,02	0,02	0,04	0,06
Minéraux	0,03	0,003	0,03	0,003
Minéraux	0,02	0,01	0,03	0,01
Complément alimentaire porcelet	0,03	0,01	0,04	0,04
Complément alimentaire porc	0,03	0,005	0,04	0,02
Complément alimentaire truie allaitante	0,02	0,01	0,03	0,04
Complément alimentaire truie gestante	0,02	0,02	0,04	0,05
Lactosérum	0,06	0,04	0,10	0,07
Pré-soupe (n=4)	0,06	4,90	4,96	4,36
LMR UE (Reg 277/2012/EC)	0,75	-	1,50	10,00

Certaines études ont rapporté qu'une contamination provenant de l'exploitation elle-même était dans la plupart des cas observée [Hoogenboom *et al.*, 2014]. Dès lors, l'objectif principal a donc été de mettre en évidence un (ou plusieurs) « *hot spot* » au sein de l'exploitation, qui pouvait(aient) expliquer les niveaux de PCB observés dans la pré-soupe. C'est dans cette perspective que trois voies d'investigation ont parallèlement été considérées :

- **Les matériaux en contact avec les aliments**, via les poussières des parois des silos et de la fosse à pré-soupe (figure 1). La contamination pouvait provenir du conteneur ou du contenu, par exemple un ancien lot d'aliment très contaminé, déjà consommé, qui aurait laissé des traces de PCB dans les zones de stockage ;
- **Les matériaux et poussières des toits des bâtiments**. Des études ont déjà signalé des situations de contamination par les PCB dans des exploitations avicoles en raison de matériaux de revêtement recouvrant les

poulaillers constitués de plaques de fibrociment amianté chargés en PCB [Winkler, 2015]. De ce fait, les investigations sur ce type de matériau semblaient pertinentes. Les toitures étaient constituées de plaques de fibrociment amianté pour les bâtiments 1, construit dans les années 1980, et 2, construit dans les années 1990, et de ciment fibreux pour le bâtiment 3 datant de 2012. En raison des effets nocifs importants sur la santé, le fibrociment contenant de l'amiante a été interdit en France et dans d'autres pays depuis 1996 ;

- **Les échantillons de sol**. De précédentes études ont démontré que les dioxines et les PCB peuvent être adsorbés dans le sol et ont montré que bien que les niveaux soient faibles, le sol est parfois la principale source de contamination s'il est ingéré par les animaux, et notamment par les poules [Hoogenboom *et al.*, 2014]. Même si, dans notre cas, les porcs ne pouvaient pas ingérer le sol étant donné le

mode de production, il était intéressant d'enquêter sur cette matrice qui pouvait permettre de mettre en évidence un point fortement contaminé. Cette matrice avait d'autant plus d'intérêt que la ferme était fréquemment passée au jet d'eau à haute pression et que le nettoyage des surfaces cimentées et bétonnées par une balayeuse à rouleaux automatiques pouvait avoir entraîné des poussières fortement contaminées dans la fosse à pré-soupe ouverte. Des échantillons de sol et de poussières ont été prélevés dans différentes zones, au-dessous des toitures,

autour de la fosse à pré-soupe et de la citerne de stockage.

Un nombre important d'échantillons a ainsi été recueilli, notamment à l'aide de lingettes humides utilisées pour collecter des échantillons de poussière sur des surfaces rigides. Afin que tous les résultats puissent être comparables, la même aire (environ 25 cm²) a toujours été essuyée sur les différentes surfaces. Tous les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Résultats OMS-TEQ-PCB-DL et somme des PCB-NDL déterminés dans différents échantillons prélevés au sein de l'exploitation porcine.

Les résultats sont exprimés par rapport à la lingette ou à la matrice sèche pour les matériaux.

Voie d'investigation	Type d'échantillon	Matrice ou zone essuyée	PCB-DL (pg.g ⁻¹)	PCB-NDL (ng.g ⁻¹)
Silos	Lingette	Silo tourteaux de colza	4,47	11,03
	Lingette	Silo drêches blé	16,26	41,97
	Lingette	Silo maïs grain	1,38	3,78
	Lingette	Silo maïs grain nouveau	1,16	3,63
	Lingette	Mur du silo drêches	0,24	2,16
	Lingette	Mur du silo tourteaux de colza	7,59	15,89
Fosse en ciment	Lingette	Mur « témoin »	3,32	8,87
	Lingette	Surface intérieure du mur de la fosse (poussière)	151,18	171,73
	Lingette	Surface extérieure du mur de la fosse (poussière)	195,84	233,54
	Lingette	Béton de la paroi intérieur du mur de la fosse	4,38	8,89
Toits bâtiments	Lingette	Béton de la paroi extérieur du mur de la fosse	2,15	3,15
	Lingette	Poussières toit maison de l'exploitant	0,22	0,26
	Lingette	Poussières toit véranda exploitant	0,15	0,21
	Lingette	Poussières toit garage	0,63	0,63
	Lingette	Poussières toit bâtiment n°3 (bosse de la tôle)	0,64	0,70
	Lingette	Poussières toit bâtiment n°3 (creux de la tôle)	0,89	0,76
	Lingette	Poussières toit bâtiment n°2 (bosse de la tôle)	0,67	0,67
	Lingette	Poussières toit bâtiment n°2 (creux de la tôle)	0,57	0,51
	Lingette	Poussières toit bâtiment n°1 (bosse de la tôle)	3,84	3,73
Lingette	Poussières toit bâtiment n°1 (creux de la tôle)	9,63	10,86	
Sols	Matériel	Débris de fibrociment bâtiment n°1	52,63	60,65
	Matériel	Sol bâtiment n°3	6,73	8,05
	Matériel	Sol bâtiment n°2	3,67	4,53
	Matériel	Sol bâtiment n°1	98,81	91,16
	Matériel	Sol 1 autour de la fosse à pré-soupe à 10 cm du mur (opposé à la citerne)	2,45	3,67
	Matériel	Sol 2 autour de la fosse à pré-soupe au pied du mur (opposé à la citerne)	59,9	94,6
	Matériel	Sol 3 entre fosse à pré-soupe et citerne à 10 cm du mur	359	388
Matériel	Sol 4 entre fosse à pré-soupe et citerne au pied du mur	1 948	2 863	

Les poussières issues des parois des silos, des parois de la fosse à pré-soupe et des toitures ont présenté des quantités en PCB trop faibles pour expliquer la contamination dans la pré-soupe. Deux remarques sont néanmoins à prendre en considération :

- des niveaux significatifs ont été relevés sur les surfaces des murs de la fosse à pré-soupe. Cette observation était prévisible pour la surface intérieure en raison du contact direct avec la pré-soupe mais pas pour l'extérieur de la fosse. L'étude des profils a démontré que la contamination du béton banché était différente de celle observée dans la pré-soupe et qu'elle était vraisemblablement due aux huiles utilisées sur les coffrages de bois pour monter ces murs ;
- la toiture du bâtiment 1 a affiché des quantités importantes en PCB en raison de l'usage des PCB jusqu'en 1990 pour imperméabiliser les plaques de fibrociment potentiellement utilisées sur ce bâtiment construit dans les années 80.

Concernant l'analyse des sols, des concentrations significatives ont été trouvées en dessous du bâtiment n°1, ce qui était un résultat attendu du fait de la composition de la toiture. Les échantillons de sols et poussières analysés autour de la fosse ont montré qu'un échantillon situé entre la fosse et la citerne était particulièrement contaminé. En effet ce sol présentait des concentrations de 1 948 pg/g de matrice sèche pour l'OMS-TEQ PCB-DL et 2 863 ng/g de matrice sèche pour les PCB-NDL, représentant des valeurs

les plus importantes depuis le début des investigations. La citerne utilisée pour stocker la pré-soupe, avait été implantée dans l'exploitation en 1996 et était partiellement recouverte de couches de peinture vertes et blanches.

Les peintures sont connues comme une source contemporaine d'émissions de PCB dans l'environnement [Anthofer *et al.*, 2017]. Une étude récente a également mis en évidence une contamination dans une ferme suisse en raison des niveaux élevés de PCB dans les peintures appliquées dans des étables et des granges [Zennegg *et al.*, 2016]. Avant l'interdiction de leur production et de leur utilisation en 1987, les PCB ont spécialement été utilisés dans les peintures pour leur propriété anticorrosion. Dans notre cas, les peintures de la citerne semblaient attaquées et endommagées par le temps. Quelques milligrammes d'échantillon de peinture des citernes de stockage de la pré-soupe et du lactosérum (figure 1) ont alors fait l'objet d'analyse en PCB (tableau 4). Contrairement à la peinture de la citerne de lactosérum, les peintures blanches et vertes de la citerne de pré-soupe contenaient des PCB dans des quantités extraordinairement élevées. La peinture blanche contenait plus de 1.10^6 pg/g pour l'OMS-TEQ PCB-DL, environ sept fois plus que la peinture verte. Les concentrations extrêmement importantes déterminées dans cette exploitation n'ont jamais été observées auparavant dans une ferme de même type et ont fourni sans équivoque des réponses quant à la source de contamination observée dans la pré-soupe constituant la majorité du bol alimentaire des porcs.

Tableau 4

Résultats OMS-TEQ-PCB-DL et somme des PCB-NDL déterminés dans les peintures.

Les résultats sont exprimés en pg.g^{-1} et ng.g^{-1} de matrice.

Matrice	OMS-TEQ-PCB-DL (pg.g^{-1})	Somme PCB-NDL (ng.g^{-1})
Peinture verte (citerne de stockage de la pré-soupe)	183 239	792 673
Peinture blanche (citerne de stockage de la pré-soupe)	1 247 261	20 558 275
Peinture de la citerne de lactosérum	12	30

Une équipe norvégienne [Jartun *et al.*, 2009] a analysé un grand nombre d'échantillons de vieilles peintures provenant de divers bâtiments de Bergen en Norvège. Des quantités significatives de PCB ont été déterminées avec des concentrations allant jusqu'à 339.10^3 ng/g de matrice. Dans notre

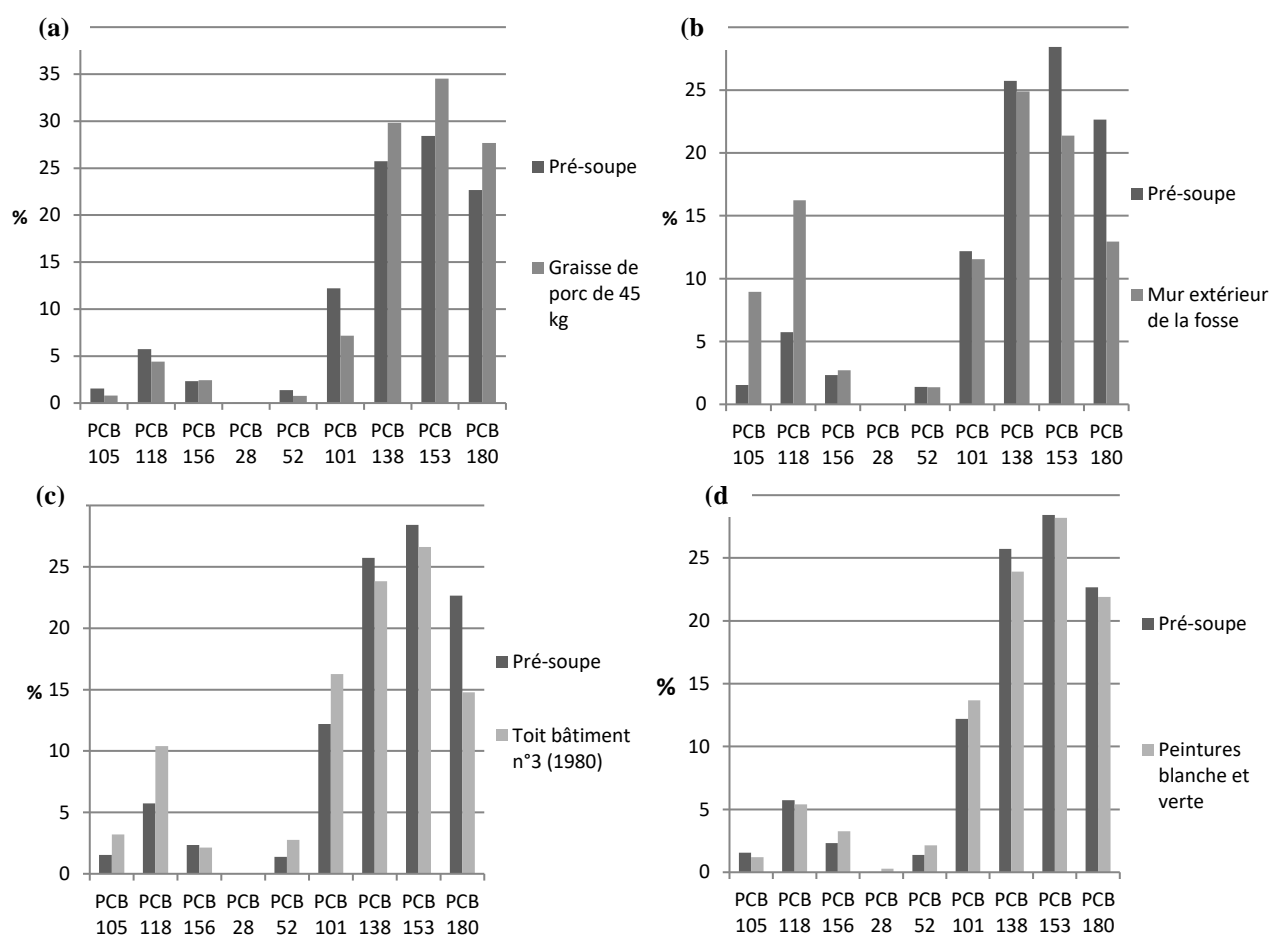
étude, la concentration sur la somme des PCB-NDL était 60 fois plus élevée, avec une valeur supérieure à $20 500.10^3$ ng/g de matrice. Pour rappel, en France, sont considérés comme des déchets, des appareils/matériaux présentant une concentration en PCB supérieure à 50.10^3 ng/g

[Amiard *et al.*, 2016]. Les PCB contenus dans ces peintures qui tombaient sur le sol, pouvaient s'adsorber assez facilement sur la matière organique présente au sol et être charriés vers la fosse en contrebas. Par ailleurs, la volatilité des PCB, bien que réduite pour les plus chlorés, ne doit pas être écartée lors des épisodes de fortes chaleurs, d'autant que le métal (de la citerne) est un des matériaux parmi les plus conducteurs. De nombreuses études ont mis en évidence le transport des PCB sur de longues distances, propriétés connues qui ont fait l'objet du protocole d'Aarhus en 1998.

Afin de terminer le travail engagé et confirmer sans ambiguïté l'origine de la contamination, les profils de PCB ont été comparés, notamment celui de la pré-soupe avec les autres profils de PCB correspondant aux échantillons analysés au cours des investigations (figures 2A à 2D). Seuls 9 (6 PCB-NDL et 3 PCB-DL) des 18 congénères de PCB analysés ont été considérés comme caractéristiques pour une inclusion dans l'étude des profils de contamination, en raison de leur concentration élevée dans les différentes matrices analysées.

Figure 2

Comparaison des profils PCB du mélange de pré-soupe avec celui (a) de la graisse de porc de 45 kg ; (b) de la surface extérieure du mur de la fosse ; (c) du toit du bâtiment n°3 ; (d) de la moyenne des concentrations en PCB des peintures vertes et blanches de la citerne utilisée pour le stockage de la pré-soupe.



Les profils PCB des échantillons de pré-soupe et de graisse de porc étaient comparables (figure 2a). Le profil du mur extérieur de la fosse de la pré-soupe n'était pas corrélé avec celui de la pré-soupe (figure 2b) notamment pour les PCB 105, 118, 153 et 180. Une meilleure corrélation a été établie entre les profils du fibrociment amianté du toit du bâtiment de 1980 et de la pré-soupe (figure 2c) sauf pour les PCB 118 et 180. La figure 2d a montré

une excellente corrélation entre le profil PCB de la pré-soupe et celui des peintures de la citerne de stockage de la pré-soupe (moyenne des peintures blanches et vertes). Il est probable que, sur la base des résultats obtenus, les mélanges de PCB utilisés dans la peinture et le fibrociment ne soient pas si différents et aient pu être formulés par les mêmes industries.

IV - CONCLUSION

Dans cette étude, la déclaration d'un échantillon de graisse de porc non conforme lors d'un plan national de surveillance a conduit à des investigations approfondies au sein de l'exploitation afin d'identifier la source de cette contamination. Les concentrations très élevées dans les peintures de la citerne de stockage sont à l'origine de la contamination de la pré-soupe. Ces peintures se sont retrouvées dans la fosse en raison de leur détachement des parois de la citerne. Ce résultat est corroboré par l'analyse des profils et par la superposition des profils des différents

PCB retrouvés dans la pré-soupe et dans les peintures de la citerne. Les exploitants agricoles, soucieux d'entretenir les surfaces bétonnées et cimentées dans leur exploitation, ont conduit, par l'usage d'un nettoyeur à haute pression et de balayages mécaniques autour de la fosse, au déplacement de quantités non négligeables de ces peintures vers la fosse.

Le seul retrait de la citerne voisine de la fosse a permis à l'exploitation de redémarrer son activité en respectant les seuils réglementaires en PCB vis-à-vis des denrées mises sur le marché.

BIBLIOGRAPHIE

Amiard J.-C., Meunier T., Babut M. - *PCB, environnement et santé*. Lavoisier, Ed., 2016.

Anthofer A., Kögler P., Friedrich C., Lippmann W., Hurtado A. - Laser decontamination and decomposition of PCB-containing paint. *Optics & Laser Technology*, 2017, **87**, 31-42.

Arnich N., Tard A., Leblanc J.-C., Bizec B., Le Narbonne J.-F., Maximilien R. - Dietary intake of non-dioxin-like PCBs (NDL-PCBs) in France, impact of maximum levels in some foodstuffs. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, **54**(3), 287-293.

Commission Regulation (EU) No. 1259/2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, 2011, (L320), 18-23.

Commission Regulation (EU) No 277/2012 of 28 March 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls. *Official Journal of the European Union*, 2012, **91**, 1-7.

Hoogenboom R., Ten Dam G., Immerzeel J., Traag W. - Building related sources of PCBs in eggs from free range hens. *Organohalogen Compounds*, 2014, **76**, 1700-1703.

Jartun M., Ottesen R.T., Steinnes E., Volden T. - Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(1), 295-302.

Malisch R., Kotz A. - Dioxins and PCBs in feed and food - Review from European perspective. *Science of The Total Environment*, 2014, **491**, 2-10.

Regulation (EC) No 882/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules. *Official Journal of the European Communities*, 2004, (L165), 1-141.

Scientific Opinion on health benefits of seafood (fish and shellfish) consumption in relation to health risks associated with exposure to methylmercury. *EFSA Journal*, 2014, **12**(7), 3761.

Traoré T., Echaux C.B., Sirot V., Crépet A. - To which chemical mixtures is the French population exposed? Mixture identification from the second French Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology*, 2016, **98**, 179-188.

UNEP - United Nations Environment Programme, S. (2001). Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs).

Winkler J. - High levels of dioxin-like PCBs found in organic-farmed eggs caused by coating materials of asbestos-cement fiber plates: A case study. *Environment International*, 2015, **80**, 72-78.

Zennegg M., Beckmann M., Caduff A., Lanfranchi M. - Decline of PCB levels in cattle after decontamination of a heavily PCB polluted farm in Switzerland. *Organohalogen Compounds*, 2016, **78**, 503-507.



Remerciements

Les auteurs remercient les agents des Directions départementales en charge de la protection des populations qui ont contribué à l'enquête, notamment Éric Guérin et Sophie Milleret.