

Protocole pour la démarche d'élaboration des VL_H, VL_N et VL_{nappe}

Cas des PNN (Polluants Non Normés)

Version 1

ETAPE 1 : Recherche du N° CAS

Pour chaque composé analysé et quantifié dans les sols, les eaux ou l'air ambiant, il faut rechercher le n°CAS (Chemical Abstracts Service) ainsi que les synonymes du composé.

Sources d'information :

[1] : TOXNET – ChemIDplus (web) = base de données la plus complète (400 000 substances) (<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>)

Mais aussi

[2] TOXNET - HSDB - Hazardous Substances Data Bank (web) (<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>)

[3] : Lide D. (2009-2010) - « CRC Handbook of Chemistry and Physics » 90th Edition

[4] : Mackay D. *et al.* (2006) - « Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for organic Chemicals » Vol I à IV - Second Edition

[5] : Verschueren K. (1996) - « Handbook of environmental data on organic chemicals » - à noter une édition plus récente disponible depuis 2008

si absence de N° CAS → STOP
si existence de N° CAS → ETAPES 2 et 3

ETAPE 2 : Recherche du groupe de cancérogénicité

Certains composés sont cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques. L'IARC (International Agency for Research on Cancer) évalue ces composés et les classe selon les groupes suivants :

| | | |
|----------|---|------------|
| Group 1 | <i>Carcinogenic to humans</i> | 118 agents |
| Group 2A | <i>Probably carcinogenic to humans</i> | 79 |
| Group 2B | <i>Possibly carcinogenic to humans</i> | 290 |
| Group 3 | <i>Not classifiable as to its carcinogenicity to humans</i> | 501 |
| Group 4 | <i>Probably not carcinogenic to humans</i> | 1 |

Source d'information :

IARC → <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>

ETAPE 3 : Recherche et sélection des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) → VL_H et VL_{nappe}

1. PARAMETRES A RECHERCHER

La Valeur Toxicologique de Référence (VTR) permet d'établir une relation quantitative entre une exposition à une substance chimique et un effet sanitaire chez l'homme.

Seules les VTR relatives à une exposition chronique (durée > 365 jours pour l'ATSDR ou > 10% de la vie entière pour l'EPA soit 7 ans) sont retenues. Il existe des VTR distinctes d'une part, pour les « effets à seuil » et les « effets sans seuil » et, d'autre part, pour les voies d'administration « inhalation » et « orale », les unités étant également différentes (voir tableau 1).

Tableau 1. - Valeurs toxicologiques de référence - Unités

| Effet/Voie | Inhalation | Orale |
|---|------------------------------------|-------------------------|
| Effet à seuil (effets non cancérigène ou cancérigène non génotoxique) | mg/m ³ | mg/kg.j |
| Effet sans seuil (effet cancérigène génotoxique) | (mg/m ³) ⁻¹ | (mg/kg.j) ⁻¹ |

2. BASES DE DONNEES CONSULTEES

Les VTR sont principalement établies par les organismes sanitaires nationaux ou internationaux suivants dont voici les 6 principaux dans lesquels la recherche des VTR doit être menée **obligatoirement** :

- ✓ US EPA [U.S. Environmental Protection Agency], Integrated Risk Information Service (IRIS) et Risk Assessment Information System (RAIS) (<http://www2.epa.gov/iris>) ;
- ✓ ATSDR [U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry], Toxicological Profile (<http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.asp>) ;
- ✓ WHO/IPCS World Health Organization / International Program on Chemical Safety, documents Environmental Health Criteria (**VTR orale**);
- ✓ WHO, Guidelines for Drinking-Water Quality (**VS_nappe**);
- ✓ WHO, Air Quality Guidelines for Europe (**VTR inhalatoire**).
- ✓ OEHHA [Office of Environmental Health Hazard Assessment] (<http://oehha.ca.gov/tcdb/index.asp>) ;
- ✓ Health Canada (<http://www.hc-sc.gc.ca/>), « Partie II – Valeurs toxicologiques de références (VTR) de Santé Canada, September 2010 »
- ✓ RIVM [Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu] en particulier : Baars *et al.* (March 2001) – "Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels" RIVM report 711701 025 et Baars *et al.* (2009). "Re-evaluation of some human-toxicological maximum permissible risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001" RIVM report 711701 092

Il existe aussi d'autres sources d'information :

- ✓ EFSA ;
- ✓ ECHA avec des mesures de précaution (études validées ou non par l'EFSA) ;
- ✓ VITO/OVAM [*Vlaamse instelling voor technologisch onderzoek / Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij*], *Basisinformaie voor risiso-evaluaties* ;
- ✓ UBA *Umweltbundesamt Germany*, principalement Hassauer et al. (1993).

3. SELECTION DES PARAMETRES

Si plusieurs VTR existent pour une même voie et un même effet, alors la VTR la plus stricte est retenue :

- la valeur de la VTR à seuil (exprimée en mg/m^3 ou en $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{j}$) la plus faible ;
- la valeur de la VTR sans seuil (exprimée en $(\text{mg}/\text{m}^3)^{-1}$ ou en $(\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{j})^{-1}$) **la plus élevée**.

A noter :

La fréquence des mises à jour est très variable d'une base de données à une autre. Les VTR proposées par Santé Canada, le RIVM, l'OMS, l'EFSA sont inscrites dans des documents de référence et ne sont pas mises à jour annuellement.

Les VTR proposées par l'US-EPA (IRIS), l'ATSDR et l'OEHHA sont mises à jour plusieurs fois dans l'année.

Les VTR établies par le RIVM pour les effets sans seuil correspondent à un seuil d'acceptabilité de 10^{-4} . Il convient donc de faire l'opération suivante : $10^{-4}/\text{VTR} \rightarrow$ pente (qui est valable pour tout seuil d'acceptabilité).

| |
|---|
| si absence de VTR \rightarrow STOP pour calcul VLH et VL_nappe si existence de VTR \rightarrow ETAPE 4 |
|---|

ETAPE 4 : Recherche et sélection des paramètres physico-chimiques \rightarrow VL_H, VL_N

1. PARAMETRES A RECHERCHER

Les paramètres physico-chimiques, représentatifs du comportement du polluant dans le sol et dans l'eau, nécessaires au calcul de VL_H et de VL_N sont les suivants :

- ✓ Formule chimique
- ✓ Masse molaire (M en g/mol)
- ✓ Pression de vapeur à 10°C (Vp en Pa)
- ✓ Constante de Henry à 10°C (H en Pa.m³/mol)
- ✓ Solubilité dans l'eau à 10°C (S en mg/L)
- ✓ Coefficient de partage sol/eau pour les inorganiques (Kd en L/kg)
- ✓ Coefficient de partage octanol/eau (Kow sans unité)
- ✓ Coefficient de partage carbone organique/eau (Koc en L/kg)
- ✓ Coefficient de dissociation acide (pKa sans unité)

- ✓ Acide ou base ? (si valeur de pKa disponible)
- ✓ Coefficient de perméation dans les conduites d'eau (Dpe en m²/j)
- ✓ BCF : Bio Concentration Factor ou ratio entre la teneur dans les légumes et la teneur dans les sols. A noter que le BCF est exprimé en (mg/kg dw)/(mg/kg sol) dans RISC-HUMAN et en (mg/kg dm)/(mg/m³) dans S-RISK. Données expérimentales rares dans le cas de PNN. Calcul du BCF mené par le modèle à partir de log Kow, excepté pour :
 - certains métaux mesurés dans les légumes dans le cadre de l'étude POLLUSOL 2 (2009-2015) [10]. En effet, les BCF retenus pour Ba, Be, Co, Mo, Sb, Se, Sn, Al et Mn proviennent de la compilation de 400 analyses de sol et 1340 analyses de légumes de 4 types (légume-feuille, légume-racine, légume-fruit, légume-tubercule). Aucune donnée de BCF n'a été aujourd'hui recherchée pour Ag, B, Sr et Ti (métaux non étudiés dans l'étude POLLUSOL 2) : aucun transfert sol/plante n'est donc effectué dans RISC-HUMAN.
 - les PCB – BCF mesurés issus de l'étude de Cullen A. *and al.* (1996). Influence of harbor contamination on the level and composition of polychlorinated biphenyls in produce in Greater New Bedford, Massachusetts, Environmental Science and Technology vol.30 n°5.

2. BASES DE DONNEES CONSULTEES

Les paramètres physico-chimiques, représentatifs du comportement du polluant dans le sol et dans l'eau, sont établis par des Handbook ou des bases de données. Voici la liste **non exhaustive** des sources d'information :

- [1] : HSDB - Hazardous Substances Data Bank (<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>)
- [2] : ATDSR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>)
- [3] : Lide D. (2009-2010) - « CRC Handbook of Chemistry and Physics » 90th Edition
- [4] : MackayD. *et al.* (2006) - « Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for organic Chemicals » Vol I à IV - Second Edition
- [5] : INERIS - Fiches environnementales et toxicologiques (web)
- [6] : INRS - Fiches toxicologiques (web)
- [7] : Verschuere K. (1996) - « Handbook of environmental data on organic chemicals » - à noter une édition plus récente disponible depuis 2008
- [8] : RIVM Lijzen *et al.* (February 2001). « Technical evaluation of the Intervention values for soil/sediment and groundwater » RIVM report 711701 023 (valeurs de Dpe)
- [9] : IUPAC (pour connaître si la substance est acide ou basique)
- [10] : SPAQuE (2015). Projet Pollusol 2 (2009-2015) – rapport de synthèse – version finale du 10 février 2015 (pour les valeurs de BCF expérimentaux des métaux)
- [11] : US-EPA - Regional Screening Levels (RSLs) – generic tables (notamment pour la valeur de Kd)

3. SELECTION DES PARAMETRES

Du fait de la température moyenne de 10°C du système (sol), il faut veiller à retenir la constante de Henry, la pression de vapeur et la solubilité à cette température ou faire la correction de température, sachant que c'est la pression de vapeur qui est la plus sensible à la variation de température. Les valeurs établies à 10°C sont préférées aux autres. Concernant les Handbooks de Mackay et de Lide, les valeurs de pression de vapeur sont calculées à partir d'équations de régression pour une température de 10°C si celle-ci est bien contenue dans la gamme de valeurs (range).

Si plusieurs valeurs de pression de vapeur, de solubilité ou de constantes de Henry sont disponibles, la valeur plus conservatrice est retenue.

Le Handbook de Mackay est la source proposant le plus de valeurs de Log Kow et de Log Koc. Quand plusieurs valeurs de Log Kow ou de Log Koc sont proposées par Mackay, SPAQuE calcule la moyenne géométrique des valeurs, en excluant les données obtenues sur des milieux autres que les sols (sédiments, zéolites,...).

On consulte les 9 bases de données citées ci-dessus systématiquement, sans privilégier aucune base de données. De par le retour d'expérience dans le cadre de l'élaboration des VL_H, il peut apparaître une grande variabilité sur les valeurs de pressions de vapeur et de constantes de Henry dans la littérature. Or, c'est un paramètre sensible pour estimer la volatilisation des composés du sol vers l'air ambiant, qui représente la voie principale d'exposition par inhalation de vapeurs à l'intérieur d'un bâtiment. A la lecture de l'article de de Mackay D. et Shiu W. « A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest » (1981), ce point fait actuellement l'objet d'une réflexion.

ETAPE 5 : Recherche et sélection des valeurs limites eau potable

1. PARAMETRES A RECHERCHER

La valeur limite dans les eaux souterraines (VL_nappe) est assimilable à de l'eau aisément potabilisable.

La valeur limite dans les eaux souterraines (VL_nappe) sert à établir la concentration maximale admissible dans les eaux souterraines pour la consommation mais aussi au calcul de VS_N.

2. BASES DE DONNEES CONSULTEES - SELECTION DES PARAMETRES

La valeur limite eau est sélectionnée en privilégiant les valeurs fixées par les législations applicables en Wallonie et dans les régions voisines **selon l'ordre de priorité présenté ci-dessous** :

1. **Code de l'Eau** – Annexe XIV (critères de qualité des eaux souterraines) et Annexe XXXI (paramètres chimiques des eaux destinées à la consommation humaine)

2. **Flandre (2007)** « VLAREBO IV » : Normes d'assainissement fixées par l'Arrêté du Gouvernement flamand du 14 décembre 2007 fixant le règlement flamand relatif à l'assainissement du sol et à la protection du sol
3. **Bruxelles (2015)** : Normes d'intervention fixées par l'Arrêté du Gouvernement de la Région de Bruxelles-Capitale du 8 octobre 2015 déterminant les normes d'intervention et les normes d'assainissement
4. **OMS (2011)** : Valeurs guides pour l'eau de consommation fixées dans "Guidelines for drinking-water quality - 4th edition"
5. **Pays-Bas (2013) – Table 1** : Normes d'intervention (tableau 1) fixées par la Circulaire Bodemsanering du 27 juin 2013
6. **US-EPA (MCL)** : Maximum Contaminant Levels (MCL) fixés dans "Table of regulated drinking water contaminants"
7. **OEHHA (NL)** : Notification Levels (NL) établis par l'OEHHA pour les substances n'ayant pas de norme officielle et basés sur la protection de la santé, comme eau de boisson
8. **US-EPA (RSL-Mai 2016)** – Valeurs limites dans l'eau du robinet fixées dans "Regional Screening Levels – Generic tables – Tap water – (Mai 2016)"
9. **Pays-Bas (2013) – Table 2** : Niveaux indicatifs de pollution grave (tableau 2) fixés par la Circulaire Bodemsanering du 27 juin 2013
10. **Calcul SPAQuE** - Si aucune de ces réglementations ne fournit de valeur limite dans l'eau, la **concentration maximale admissible dans l'eau destinée à la consommation humaine** est calculée, en suivant la méthodologie utilisée par l'OMS pour fixer ses propres valeurs guides :

$$\text{Valeur Guide (mg/L)} = \frac{\text{VTR (mg/kg bw.j)} \times \text{PC (kg bw)} \times \text{P (-)}}{\text{C (L/j)}}$$

Où (hypothèses retenues par l'OMS) :

PC : poids corporel (60 kg)

P : fraction de la VTR allouée à la consommation d'eau (20 %)

C : consommation d'eau journalière (2 L/j)

ETAPE 6 : Procédure de calcul des VL_H avec RISC-HUMAN

Les Valeurs Limites pour la protection de la santé humaine (VL_H) sont calculées en suivant la méthodologie d'évaluation détaillée des risques en 4 étapes, mais avec un calcul à rebours (ce n'est plus un calcul de risque à partir d'une concentration donnée mais un calcul d'une concentration permettant d'atteindre un risque acceptable). Les VL_H sont ainsi calculées séparément pour les effets à seuil pour obtenir un IR = 1 et pour les effets sans seuil pour obtenir un ERI = 10⁻⁵, la plus stricte des 2 VL_H (à seuil / sans seuil) étant retenue au final.

Le fichier de calcul permet d'obtenir les VL_H pour les usages I, III (IIIa et IIIb), IV (IVa et IVb) et V (usage agricole non validé à ce jour). Pour chaque substance, on obtient donc 7 VL_H (pour les usages naturel, résidentiel avec jardin potager, résidentiel sans jardin potager, récréatif avec bâti, récréatif sans bâti, industriel intérieur et industriel extérieur).

La VL_H de l'usage IV (récréatif/commercial) correspond au minimum des VL_H des usages

récréatif avec bâti, récréatif sans bâti, industriel intérieur et industriel extérieur.

La VL_H de l'usage V (industriel) correspond au minimum des VL_H des usages industriel intérieur et industriel extérieur.

Les paramètres relatifs aux scénarios d'exposition sont identiques à ceux qui figurent dans le GRER pour les scénarios standards, à l'exception de la quantité de terre et de poussières ingérées (cf. point ci-dessous).

Cette étape est menée avec le module CSOIL du logiciel RISC-HUMAN v3.3 (© Van Hall Instituut, 2007), et conformément à la méthodologie décrite dans le GRER, à l'exception des choix détaillés ci-dessous, motivés par les recommandations de l'INERIS **[1]** et **[2]** suite à la demande adressée par le Gouvernement à la SPAQuE de « *poursuivre, achever et faire valider un outil d'évaluation des risques sanitaires* » applicable pour la gestion des sites pollués (NGW du 09/02/2006) :

- le calcul du risque par inhalation à partir de doses exprimées en mg/m^3 et non plus en $mg/kg.j$ (unité exclusive utilisée dans RISC-HUMAN v. 3.3 (© Van Hall Instituut, 2007)) ;
- le calcul séparé des risques pour les effets à seuil et sans seuil de chaque substance chimique, et ce, pour deux cibles différentes : l'enfant et l'adulte ;
- la prise en compte, si elles existent, des Valeurs Toxicologiques de Référence pour les effets à seuil et sans seuil pour les voies d'exposition par ingestion et par inhalation (jusqu'à 4 VTR par substance) ainsi que la recherche des organes cibles associés à l'effet critique (pour les effets à seuil uniquement) ;
- l'ajustement de la quantité de terre et de poussières ingérées à partir du rapport du VITO (2008) **[3]** ;
- l'homogénéisation des paramètres physico-chimiques des sols standards.

Bibliographie

[1] : « Participation au comité de lecture et d'appui scientifique relatif au « Développement et validation d'un référentiel pour l'évaluation des risques dans le cadre de la caractérisation et de l'assainissement des sites et sols pollués » - Rapport DRC-08-94339-04227C Rapport final », INERIS, 30 mai 2008 ;

[2] : « Assistance pour l'introduction des modifications méthodologiques principales recommandées en 2008 par l'INERIS dans le calcul des valeurs seuils partielles limitant les risques pour la santé, les VS_H - Rapport DRC-09-94339-04444B Rapport final », INERIS, 31 août 2009 ;

[3] : « Review of the soil ingestion pathway in human exposure assessment – Final report – Study in support of the BeNeKempen project – subproject on harmonization of the human health risk assessment methodology », Van Holderbeke M., C. Cornelis, J. Bierkens, R. Torfs, VITO, 2008 ;

ETAPE 7 : Procédure de calcul des VL_{nappe} particuliers – $VL_{nappe,volatilisation}$ et $VL_{nappe_non_exploitable}$

En ce qui concerne les $VL_{nappe,volatilisation}$, le principe de calcul se base sur les recommandations de l'annexe B-1 du GRER.

Les valeurs de $VL_{\text{nappe, volatilisation}}$ sont calculées sur base du module CSOIL du logiciel RISC Human v.3.3. Ces valeurs sont calculées pour un scénario résidentiel (III) en considérant une profondeur de contamination (Dpo) de 1.25 m. Ces valeurs correspondent à la concentration dans l'eau porale (Cpw) (et assimilée à la concentration dans l'eau souterraine (Cgw) dans le logiciel) assurant un indice des risques lié à l'inhalation (IRinh) égal à 1. Les voies d'exposition directes n'étant plus pertinentes, les seules voies considérées sont l'inhalation d'air intérieur, extérieur et l'inhalation de vapeurs durant la douche (voie minoritaire).

Concernant les $VL_{\text{nappe, non exploitable}}$, ces valeurs sont estimées comme étant le double de la VL_{nappe} . Cette estimation résulte d'une concertation entre experts hydrogéologues après analyse critique du document suivant « Etablissement d'une réglementation relative à l'assainissement des sols pollués en Région wallonne - Procédure de calcul des normes pour les eaux souterraines », SPAQuE, 2005.

Cette estimation simplifiée permet d'éviter le recours systématique à des études détaillées de risque. Il appartient à l'expert d'affiner cette valeur le cas échéant.

ETAPE 8 : Procédure de calcul des VL_N

La procédure de calcul suit les recommandations du GRER, Partie C, Annexe C-1.