

Les dioxines et les PCB « type-dioxine » dans les aliments gras

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 4, 280-6, JUILLET-AOÛT 2003, Problématiques actuelles dans le domaine de l'analyse des oléagineux et des corps gras

Auteur(s) : Daniel FRAISSE, CARSO, 321, avenue Jean Jaurès, 69362 Lyon, France. Ph : +(0)4 72 76 16 00 Fax : +(0)4 78 72 12 11 E-mail : dfraissecarso.fr .

Author(s) : Daniel FRAISSE

Summary : Dioxin is the common name associated with polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD's) and dibenzofurans (PCDF's). It includes 210 congeners of which 17 are considered the most toxic. Of the 209 Polychlorinated Biphenyls (PCBs) 12 of the most toxic congeners which exhibit a planar structure are considered to have a dioxin-like toxicity. In 1998, the World Health Organization (WHO) assigned Toxic Equivalency Factors (TEF's) to these PCB and dioxins compounds which are used to assess the overall toxicity of samples (I-TEQ) relative to 2,3,7,8-TCDD, the most toxic congener. Because these ubiquitous compounds accumulate in biological tissues and thus migrate up the food chain dioxins and PCBs have been in the environmental spotlight for over two decades. Both PCDD\F and PCB methods utilize isotope dilution combined with HRGC\HRMS to provide the lowest detection limits in a wide variety of compounds including vegetable oils and fats.

Keywords : dioxins, PCB, oil, fat

ARTICLE

Auteur(s) : Daniel FRAISSE

CARSO, 321, avenue Jean Jaurès, 69362 Lyon, France.

Ph : +(0)4 72 76 16 00

Fax : +(0)4 78 72 12 11

E-mail : dfraisse@carso.fr

Dioxine » est un terme générique qui désigne une famille de composés appartenant par leur structure et leur propriété chimique aux hydrocarbures aromatiques halogénés. Ils comprennent les dibenzo-p-dioxines polychlorés (PCDD ou dioxines), les dibenzofuranes polychlorés (PCDF ou furanes) et les biphényles polychlorés « type-dioxine » (PCB « type-dioxine»). Le terme « type-dioxine » se rapporte aux biphényles polychlorés qui présentent des similarités dans leur structure moléculaire, leurs propriétés chimiques, leur persistance dans l'environnement, leur bio-accumulation potentielle et leur mécanisme de toxicité. Révélées au grand jour en 1957 par leurs effets tératogènes liés à la fabrication d'un pesticide chloré, puis lors d'accidents industriels, notamment celui de Seveso, et plus récemment lors de la crise belge de 1999 dans la préparation des graisses animales, les dioxines font régulièrement partie de l'actualité. Il est généralement admis que la contamination de l'homme se fait pour plus de 90 % par la voie de l'alimentation. D'où l'intérêt d'une mise au point sur les diverses interrogations que soulèvent les dioxines et les PCB « type-dioxine ». Dans cet article nous

aborderons leurs structures et propriétés chimiques, leurs sources, leur toxicité et la réglementation dans l'alimentaire et l'analyse quantitative. Quelques exemples de mesures dans des matrices alimentaires contenant de la matière grasse seront présentés.

Structures et propriétés chimiques

Les dioxines (PCDD) constituent une famille de molécules dont la structure chimique (*figure 1*), est formée par deux noyaux benzéniques reliés par deux ponts oxygène. Cette structure possède 8 sites susceptibles d'être occupés par des atomes d'hydrogène ou de chlore. L'utilisation de toutes les possibilités de substitution aboutit à une famille de 75 congénères.

Lorsque les deux noyaux benzéniques sont reliés par une simple liaison et un seul pont oxygène, les différentes possibilités de substitution aboutissent à une famille de 135 congénères connue sous le terme de furanes.

Parmi les 210 molécules, 75 dioxines et 135 furanes, celles qui comprennent au moins 4 atomes de chlore substituant les sites 2, 3, 7 et 8 acquièrent des propriétés et une toxicité particulières. En effet leur structure est plane et d'une grande rigidité ; l'encombrement stérique autour de chacune des atomes de chlore les rend d'accès difficile aussi bien pour les réactions chimiques que biochimiques. Elles sont donc très faiblement biodégradables et tendent à s'accumuler dans les organismes vivants.

La famille des biphényles polychlorés comporte 209 molécules, mais seules celles dont les positions ortho (2, 2' sur la *figure 1*) ne comportent pas d'atome de chlore ou celles dont une seule position ortho est occupée par un atome de chlore font partie des PCB « type-dioxine ».

Au total, environ 30 composés (7 PCDD, 10 PCDF et 12 PCB) sont considérés comme présentant une toxicité de « type-dioxine ». Le terme de « coplanaire » est quelquefois utilisé pour désigner une configuration plane avec les deux noyaux benzéniques dans le même plan comme le montre la *figure* ci-dessus.

Pour mémoire et pour ajouter à la confusion il existe également les dibenzo-p-dioxines et les dibenzofuranes polybromés et les biphényles polybromés, ce qui donne un total de 4 600 congénères mixtes mais tous ne présentent pas de toxicité significative.

Les dioxines sont stables et très lipophiles. Peu solubles dans l'eau, la solubilité est décroissante avec le nombre de chlore.

Origine et cycle des dioxines et PCB dans l'environnement

La commercialisation des PCB remonte à 1930. L'huile PCB était utilisée comme liquide hydraulique, huile de pompe et plus particulièrement liquide de refroidissement dans les transformateurs du fait de leur propriété diélectrique. Ils étaient également utilisés dans les plastiques et les peintures. Leur commercialisation fut interrompue vers les années 1975-1980, mais ils sont encore présents dans l'environnement par suite de fuite et de rejets d'anciens équipements. À l'inverse des PCB, les dioxines ne furent jamais commercialisées à grande échelle mais sont des produits indésirables secondaires de la fabrication de produits nécessitant l'utilisation de phénols poly-chlorés. La réaction chimique de formation de la 2,3,7,8-tétrachloro dibenzo-p-dioxine responsable de la contamination lors de l'accident de Seveso est donnée dans la *figure 2*.

Les dioxines sont les impuretés indésirables provenant de la commercialisation des chlorophénols, des produits de blanchiment de la pâte à papier et de l'incinération des boues de station d'épuration, des déchets hospitaliers et industriels. Elles proviennent naturellement d'éruptions volcaniques, de feux de forêts, de la combustion du charbon, mais la principale source reste l'incinération des déchets ménagers. D'une manière générale la combustion en présence de chlore semble être la source majeure. Des concentrations importantes sont également émises par les industries métallurgiques, y compris les fours électriques et les procédés de fusion. Des traces sont aussi mesurées dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur à essence mais plus particulièrement les moteurs diesel, les feux de forêts et les chaudières à bois (bois traités, essentiellement). Les rejets de dioxines touchent l'air, le sol et l'eau. Dans l'air, leur demi-vie est limitée à quelques jours mais les poussières en suspension contaminent indirectement le sol ou les eaux. Au sol, la demi-vie est de 1 à 3 ans en surface mais de plus de 10 ans en profondeur. L'Agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA) a modélisé le cycle des dioxines dans l'environnement. Les principales sources de contamination de l'air, sont 1) la combustion des déchets et des carburants, 2) l'eau, les pluies torrentielles, la déposition de l'air, les décharges d'eaux industrielles, et 3) le sol, la déposition, l'épandage et les eaux de traitement des boues. La propagation des dioxines se fait par l'air, l'eau, le biota et le commerce. À titre d'exemple, la quantité totale de dioxines rejetée au Japon est estimée à 5 kg TEQ (Watanabe et al., 1999). Les émissions totales dans l'air sont estimées à 9,3 kg TEQ annuel aux Etats-Unis (US EPA, 1994) et approximativement 1,0 kg TEQ annuel en Angleterre (Eduljee and Keyke, 1996), en Belgique (Wevers and De Fre, 1995) et en Allemagne de l'ouest (Fiedler and Hutzinger, 1992).

Exposition de l'homme

La voie principale de contamination de l'homme est l'alimentation. L'inhalation et l'eau ne sont pas significatives. Il est généralement reconnu que l'alimentation apporte 90 à 95 % de la quantité totale absorbée. Par exemple, Wesp and Rippen (1996) ont calculé que l'exposition de l'homme (Allemagne) aux PCDD et PCDF provenait pour 98 % de l'alimentation, 2 % du sol et de l'inhalation et optionnellement 2 % du tabac. Tous les modes d'action des dioxines ne sont pas connus. Un des schémas, bien établi cependant, montre les molécules pénétrant dans les cellules et se fixant à une protéine qui joue le rôle de récepteur aux hydrocarbures aromatiques (Ah). Afin d'estimer la toxicité et le risque d'exposition à un mélange complexe de dioxines, un facteur d'équivalence toxique est utilisé. Il est basé sur l'hypothèse que les effets individuels des PCDD, PCDF et PCB s'additionnent et agissent selon un même mécanisme pour créer l'effet toxique. Ainsi les toxicités individuelles sont exprimées en fractions équivalentes (TEF) de la dioxine la plus toxique, la 2,3,7,8-TCDD, aussi connue comme la dioxine de Seveso, *tableau 1*.

Tableau 1. Facteurs de toxicité exprimés en équivalent dioxine selon l'OMS [1]

Valeur TEF	Congénère	Valeur TEF	
Dibenzo-p-dioxines (PCDD)		Non-ortho PCBs	
2,3,7,8-TCDD	1,0	PCB 77	0,0001
1,2,3,7,8-PnCDD	1,0	PCB 81	0,0001

1,2,3,4,7,8,-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,6,7,8,-HxCDD	0,1	PCB 169	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1		
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	0,01		
OCDD	0,0001		
Dibenzofuranes (PCDFs)		Mono-ortho PCBs	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,0001
1,2,3,7,8-PnCDF	0,05	PCB 114	0,0005
2,3,4,7,8-PnCDF	0,5	PCB 118	0,0001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,0005
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,0005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,0001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0001		

Parmi toutes les molécules PCDD, PCDF et PCB, seules celles qui disposent d'au moins 4 atomes de chlore en positions 2, 3, 7 et 8, soit 17 molécules de dioxines et furanes, et certaines molécules de PCB, soit 12 dont l'action est similaire à celle des dioxines, sont considérées comme toxiques.

Ainsi la toxicité équivalente exprimée en une quantité équivalente de dioxine, I-TEQ (*International Equivalent Quantity, I-TEQ*) est alors calculée selon la formule suivante :

$$I\text{-TEQ} = \sum \text{TEFi} \times \text{Ci}$$

où Ci est la quantité du congénère PCDD, PCDF ou PCB. Ainsi, la mesure des dioxines et des PCB « type-dioxine » se résume à l'expression d'une concentration exprimée en équivalent de la dioxine

2,3,7,8-TCDD, congénère le plus toxique, soit 0,65 pg I-TEQ OMS/g de matière grasse par exemple pour le lait moyen demi-écrémé en France.

Dose journalière admissible

La plus récente évaluation du risque conduite par l'OMS en 1998 conduisit à établir la dose journalière tolérable pour l'homme à 1 à 4 pg TEQ/kg de poids corporel pour les PCDD, PCDF et PCB « type-dioxine ».

La notion de DJA peut permettre l'évaluation d'un risque « dioxine » de manière plus perceptible en calculant la consommation possible de produits donnés. Par exemple, sachant que la valeur moyenne dans le lait UHT du I-TEQ est égale à 0,65 pg/g, il faudrait boire environ 15 litres de lait par jour pour atteindre cette limite, par contre il suffit de 150 g de chair de moule.

Analyse des dioxines et des PCB « type-dioxine »

L'analyse des dioxines et PCB « type-dioxine » est relativement difficile principalement à cause des faibles quantités à mesurer, de la variété des matrices (émission, sols, boues, denrées alimentaires, additifs à l'alimentation animale...), de la rareté des matériaux de référence et des conséquences coûteuses des résultats analytiques. Dans ce domaine analytique, l'expérience est absolument nécessaire pour parvenir à satisfaire les exigences définies dans la Directive Européenne [2].

En agroalimentaire l'unité de mesure des dioxines et des PCB « type-dioxine » est le picogramme (pg).

1 pg = 10^{-12} gramme ou un million de millièmes de gramme ou, en concentration, 1 ppt.

Plusieurs techniques analytiques revendiquent une telle sensibilité, mais celle qui est reconnue comme la plus performante à ce jour fait appel à la chromatographie gazeuse haute résolution (HRGC) couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS).

La quantification de si petites quantités est obtenue par la méthode de dilution isotopique qui consiste à mesurer les congénères dioxines et PCB « type-dioxine » natifs présents dans un échantillon par rapport à leurs homologues marqués, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F et $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB. Ces composés marqués sont ajoutés dès le début de l'analyse à l'échantillon brut ou à la portion de matière grasse analysée, ils suivent ainsi toutes les étapes préparatives jusqu'à l'obtention de l'extrait purifié débarrassé du maximum de composés d'autres familles de contaminants susceptibles de gêner la mesure.

Ainsi la mesure des PCDD, PCDF et des PCB par HRMS, maintenant bien rodée, consiste à détecter deux ions intenses des massifs moléculaires caractéristiques de chaque série d'isomères natifs (même nombre d'atomes de chlore) et de leurs homologues marqués. La stabilité chimique de ces composés se retrouve dans leurs spectres de masse obtenus en ionisation par impact d'électrons, comme le montre la *figure 3*. Les ions moléculaires dominent les spectres (pics de base). Ainsi la sensibilité est maximale en ionisation par impact d'électrons en enregistrant les deux ions les plus intenses du massif moléculaire. Cependant l'analyse des PCDD, PCDF et des PCB ne se résume pas à la mesure HRGC/HRMS. Cette mesure est d'autant meilleure que les nombreuses étapes de purification par chromatographie liquide préparative en colonnes ouvertes avec différentes phases

stationnaires (silice, silice modifiée acide et/ou basique, alumine, florisol, charbon actif) auront permis l'élimination de toutes les interférences chimiques ou en d'autres termes l'isolement des PCDD, PCDF et PCB « type-dioxine » des autres contaminants présents dans les échantillons.

Sensibilité et limites de détection

Le défi de l'analyse réside dans la possibilité de mesurer des quantités extrêmement faibles et les limites de quantification revêtent une grande importance. Le *tableau 2* donne les limites de détection nécessaires pour effectuer les analyses de ces contaminants dans les aliments. Dans l'état actuel des possibilités de l'analyse, le paramètre restrictif est la valeur du blanc de procédure qui fixe la limite susceptible d'être atteinte. En outre les procédures couramment appliquées dans les laboratoires ne permettent de traiter que quelques grammes de matière grasse (1 à 10) ce qui constitue également un paramètre limitatif associé à celui lié à la qualité des réactifs.

Tableau 2. *Limites de détection*

Congénères	TEF, OMS 1998	Limites, pg	Congénères	TEF, OMS 1998	Limites, pg
2378-TCDD	1	0,05	2378-TCDF	0,1	0,02
12378-PeCDD	1	0,06	12378-PeCDF	0,05	0,02
123478-HxCDD	0,1	0,06	23478-PeCDF	0,5	0,02
123678-HxCDD	0,1	0,06	123478-HxCDF	0,1	0,04
123789-HxCDD	0,1	0,06	123678-HxCDF	0,1	0,04
1234678-HpCDD	0,01	0,04	234678-HxCDF	0,1	0,04
OCDD	0,0001	0,04	123789-HxCDF	0,1	0,04
			1234678-HpCDF	0,01	0,04
			1234789-HpCDF	0,01	0,06
			OCDF	0,0001	0,08
I-TEQ		0,13			0,03
PCB non ortho			PCB mono ortho		
CB 77	0,0001	5	CB 105	0,0001	20
CB 81	0,0001	1	CB 114	0,0005	5
CB 126	0,1	1	CB 118	0,0001	1 000

CB 169	0,01	1	CB 123	0,0001	5
			CB 156	0,0005	5
			CB 157	0,0005	5
			CB 167	0,00001	10
			CB 189	0,0001	5
I-TEQ		0,11			0,11

Les limites de détection permettent actuellement de mesurer des valeurs de TEQ de l'ordre de 0,13 pg. TEQ OMS PCDD, 0,03 pg TEQ OMS PCDF et 0,22 pg TEQ OMS PCB « type-dioxine ». Ces valeurs ont été déterminées par addition de quantités connues de congénères afin d'obtenir un signal mesurable avec un rapport signal-sur-bruit et un rapport isotopique satisfaisant les critères normalement acceptés pour chacun des congénères.

Réglementation communautaire

L'obtention par les laboratoires des limites de détection est nécessaire pour mesurer les dioxines et PCB « type-dioxine » dans les denrées alimentaires et les additifs qui rentrent dans la préparation des aliments pour animaux. Les deux textes qui fixent les limites dans certaines matrices sont la directive 2000/102/CE du Conseil du 27 novembre 2001 modifiant la directive 1999/29/CE concernant les substances et produits indésirables dans l'alimentation des animaux et le règlement CE N° 2375/2001 du Conseil du 29 novembre 2001 modifiant le règlement (CE) n° 466/2001 de la commission portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires [3]. Quelques valeurs limites qui nous intéressent sont données dans le *tableau 3*.

Tableau 3. Valeurs limites dans quelques aliments et additifs

Toutes les matières premières d'origine végétale pour aliments des animaux, y compris les huiles végétales et les sous-produits	0,75 ng OMS-PCDD/F-TEQ/kg
Minéraux	1,0 ng OMS-PCDD/F-TEQ/kg
Huiles et graisses	
• Graisses animales	
– de ruminants	3 pg OMS-PCDD/F-TEQ/g de graisse
– de volailles et de gibier d'élevage	2 pg OMS-PCDD/F-

	TEQ/g de graisse
– de porc	1 pg OMS-PCDD/F- TEQ/g de graisse
– d'animaux mixtes	2 pg OMS-PCDD/F- TEQ/g de graisse
• Huile végétales	0,75 pg OMS-PCDD/F- TEQ/g de graisse
Lait et produits laitiers	3 pg OMS-PCDD/F- TEQ/g de graisse
Œufs de poule et ovoproduits	3 pg OMS-PCDD/F- TEQ/g de graisse

Actuellement les valeurs ne concernent que les dioxines, PCDD et PCDF. Les limites pour les PCB « type-dioxine » devraient être examinées en 2004-2006.

Assurance qualité et contrôle qualité : évaluation et validation des résultats

Actuellement, les laboratoires qui effectuent des analyses de dioxines et de PCB « type-dioxines » doivent être accrédités par l'organisme officiel d'accréditation national. En France le Comité français d'accréditation (COFRAC), signataire de l'accord multilatéral européen (EA) de reconnaissance mutuelle pour les essais, délivre les accréditations.

En outre, la directive européenne 2002/70/EC du 26 juillet 2002 fixe les exigences pour les contrôles officiels des analyses de dioxines et des PCB « type-dioxine » dans les denrées alimentaires. Les exigences détaillées devraient contribuer à garantir une certaine qualité des résultats et à éliminer les laboratoires incompetents. Comme exemple d'exigence, il est défini que la compétence des laboratoires doit être démontrée pour chaque type de matrice analysée. Depuis quelques années, des exercices interlaboratoires sont organisés, ils permettent avec l'accréditation des laboratoires d'évaluer la confiance dans la mesure de quantités aussi faibles. La participation à ces intercomparaisons est indispensable car les congénères solides ne sont pas commercialisés et en conséquence les étalonnages du spectromètre de masse reposent sur les solutions commerciales dont l'incertitude sur les concentrations n'est pas toujours disponible. Il convient de remarquer que la méthode de dilution isotopique associée à la spectrométrie de masse haute résolution jouent un rôle prépondérant dans la qualité des résultats obtenus par les laboratoires expérimentés.

Analyses d'huiles végétales et autres denrées alimentaires

La teneur maximale communautaire (PCDD + PCDF) est fixée à 0,75 pg I-TEQ OMS/g de graisses dans les huiles végétales ; par comparaison la limite pour les laits et produits laitiers est de 3 pg I-TEQ OMS/g de graisses, c'est donc qu'il est accepté que la contamination des laits soit plus importante

que celle des huiles végétales. Cela est vérifié et peut être expliqué par le fait que les laits sont produits par des mammifères dont la nourriture est exposée à la contamination environnementale tandis que les huiles végétales, produites à partir de végétaux, ne sont pas affectés par la contamination des sols. En effet, sauf rares exceptions comme les cucurbitacés, la contamination des sols n'est pas transmise aux plantes.

Les protocoles d'analyse des dioxines et des PCB « type-dioxine » dans les denrées contenant des lipides sont couramment validés pour traiter environ 5 à 10 g de matière grasse, mais dans le cas des huiles végétales il est préférable d'augmenter la prise d'essai à 25 – 30 g. La méthode développée par Liem *et al.* [4] autorise jusqu'à 30 g de matière grasse.

Les résultats rapportés dans le *tableau 4* pour les huiles végétales ont été obtenus avec des prises d'essai d'environ 25 g.

Tableau 4. *Mesure des dioxines dans des huiles végétales et des laits*

Congénères	I-TEF, OMS	Lait	Lait	Huile Colza	Tournesol	Arachide	Palme
		pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
2,3,7,8 - TCDD	1	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,3,7,8 - PeCDD	1	0,14	0,11	0,01	0,02	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	0,05	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	0,16	0,18	0,03	0,03	0,05	0,03
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	0,06	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	0,22	0,25	0,16	0,11	0,36	0,22
OCDD	0,0001	0,30	0,27	0,75	0,49	0,49	16,10
2,3,7,8 - TCDF	0,1	0,11	0,09	0,00	0,01	0,01	0,01
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05	0,06	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5	0,38	0,24	0,01	0,03	0,03	0,02
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	0,15	0,09	0,01	0,02	0,02	0,01
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,11	0,07	0,01	0,02	0,01	0,01

2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,11	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OCDF	0,0001	0,18	0,11	0,05	0,10	0,05	0,04
Total Tetra-Dioxins		1,17	0,83	0,02	0,07	0,00	0,00
Total Penta-Dioxins		0,35	0,16	0,01	0,02	0,01	0,04
Total Hexa-Dioxins		0,26	0,29	0,07	0,06	0,07	0,07
Total Hepta-Dioxins		0,22	0,25	0,25	0,11	0,56	0,43
Somme PCDD		2,30	1,81	1,10	0,75	1,13	16,64
Total Tetra-Furans		2,41	1,49	0,00	0,01	0,50	0,01
Total Penta-Furans		1,07	0,66	0,02	0,07	0,20	0,02
Total Hexa-Furans		0,55	0,32	0,04	0,10	0,07	0,03
Total Hepta-Furans		0,07	0,05	0,05	0,04	0,04	0,02
Somme PCDF		4,28	2,63	0,16	0,33	0,86	0,12
Total I-TEQ		0,46	0,35	0,02	0,05	0,04	0,03

Pour comparaison deux résultats d'analyse de PCDD et PCDF sur des laits crus sont également rapportés dans le *tableau 4*, ils permettent d'apprécier les niveaux de contamination des huiles végétales par ces contaminants. En effet les I-TEQ exprimés en pg/g de matière grasse donnent des valeurs 10 fois inférieures à ceux du lait cru.

La même comparaison est rapportée pour les PCB « type-dioxine » dans le *tableau 5*. Les résultats des I-TEQ sont beaucoup plus faibles pour les huiles végétales que pour les deux laits crus.

Tableau 5. *Mesure des PCB « type-dioxine » dans des huiles végétales et des laits*

	Lait	Lait	Huile de colza	Tournesol	Arachide	Palme	
PCB non-ortho	pg/g de matière grasse						
3,4,4',5-TeCB (CB 81)	0,0001	1,39	1,55	0	0	0	0
3,3',4,4'-TeCB (CB 77)	0,0001	10,28	13,05	1,20	0,55	0,861	0,87
3,3',4,4',5-TeCB (CB 126)	0,1	5,25	5,67	0	0	0	0
3,3',4,4',5,5'-TeCB (CB 169)	0,01	0,70	0,74	0	0	0	0
I-TEQ PCB non-ortho		0,533	0,576	0,00012	0,00005	0,00009	0,00009
PCB mono-ortho							
2',3,4,4',5-PeCB (CB 123)	0,0001	18,78	13,08		0,15	0,23	0,235
2,3',4,4',5-PeCB (CB 118)	0,0001	865,41	666,62		16,43	12,02	12,094
2,3',4,4',5-PeCB (CB 114)	0,0005	17,36	14,30		0,25	0,15	0,151
2,3,3',4,4'-PeCB (CB 105)	0,0001	229,07	173,00		6,35	4,64	4,666
2,3',4,4',5,5'-HpCB (CB 167)	0,00001	47,14	37,80		0,73	0,97	0,975
2,3,3',4,4',5-HxCB (CB 156)	0,0005	93,82	68,17		2,15	3,13	3,148
2,3,3',4,4',5-HxCB (CB 157)	0,0005	19,92	14,40		0	0,46	0,459
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (CB 189)	0,0001	9,01	6,78		2,80	2,53	2,540
I-TEQ PCB mono-ortho		0,18	0,13	–	0,00	0,00	0,00
I-TEQ PCB “type-dioxine”		0,711	0,710	0,000	0,004	0,004	0,004

Conclusions

La voie alimentaire est la principale voie de contamination pour l'homme, elle représente plus de 90 %.

L'analyse des dioxines et des PCB dans les denrées alimentaires, les aliments pour animaux et les additifs alimentaires fait appel à des méthodes analytiques très élaborées du fait des très faibles concentrations mesurées.

Actuellement, il existe des valeurs limites européennes pour les principales denrées alimentaires et l'obtention de résultats fiables et répétables exige de la part des laboratoires beaucoup de rigueur et une longue expérience. L'importance de ces exigences fait l'objet d'une directive européenne [3] (2002).

Les huiles végétales sont parmi les denrées alimentaires les moins contaminées lorsqu'elles proviennent de zones cultivées éloignées des sources de combustion.

RÉFÉRENCES

1. VAN DEN BERG, *et al.* Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and for Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 1998 ; 106 (12) : 775-92.
2. Commission Directive 2002/70/EC of 26 July 2002 establishing requirements for the determination of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in feedingstuffs.
3. Council Regulation (EC) N° 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) N° 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
4. LIEM AKD, DE JONG APJM, MARSMAN JA, *et al.* A rapid clean-up procedure for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in milk samples. *Chemosphere* 1990 ; 20, Nos. 7-9 : 843-50. N

Matières premières pour aliments des animaux	Teneur maximale en mg/kg (ppm) de la matière première pour aliments des animaux d'une teneur en humidité de 12 %
	Congénère

Illustrations

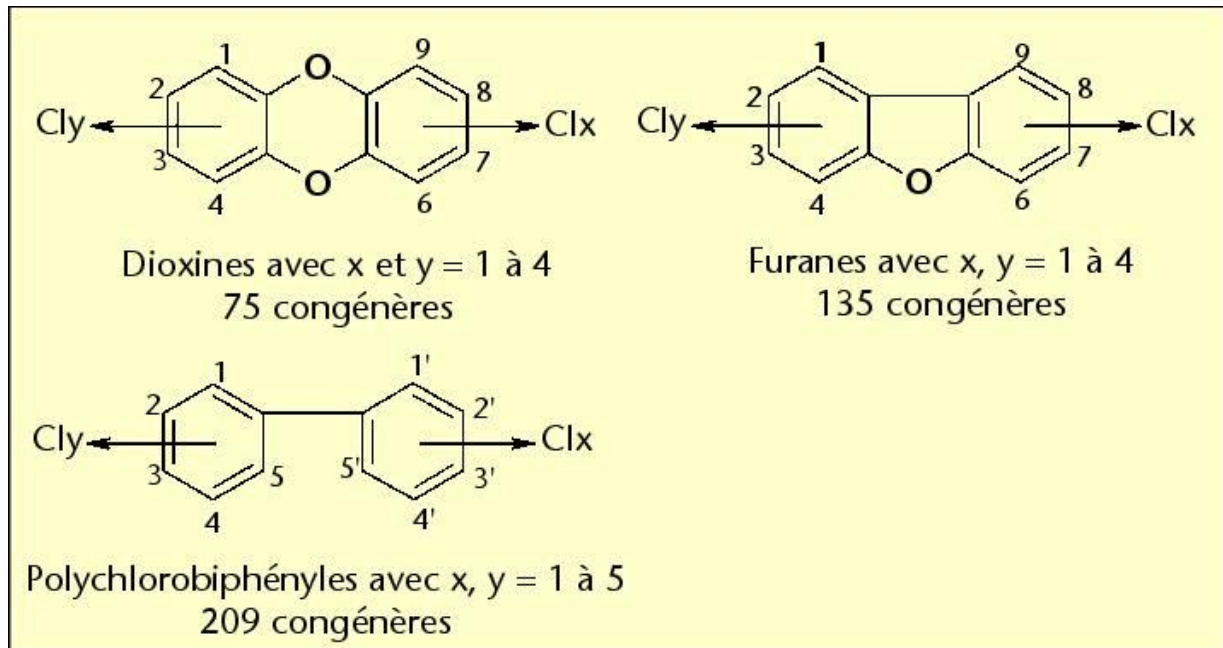
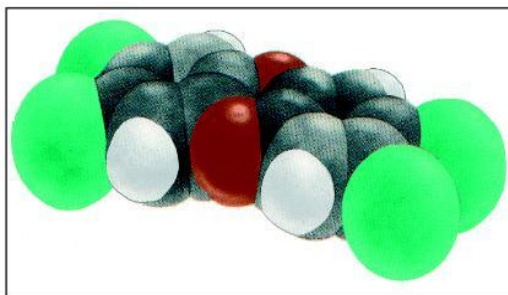
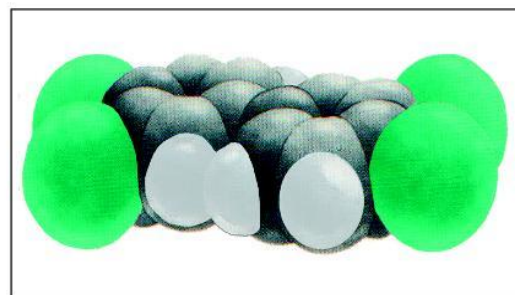


Figure 1. Schémas des PCDD, PCDF et PCB



2,3,7,8-TCDD



CB 77: 3,3',4,4'-tétréchlirobiphényle

Modèles moléculaires des « dioxines » et des PCB « type-dioxine » : une stéréochimie voisine et les mêmes mécanismes de toxicité.

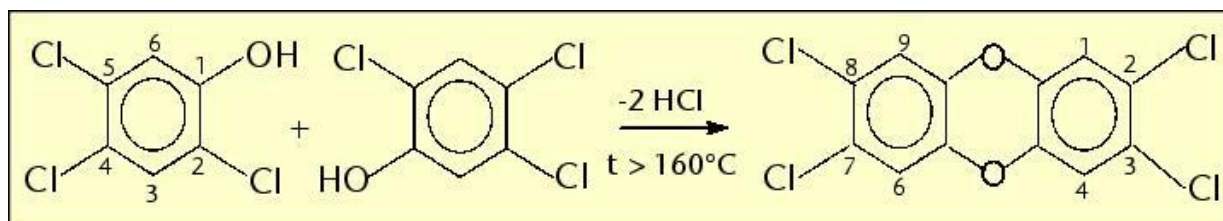


Figure 2. Accident de l'usine ICMESA à Seveso (Italie) en juillet 1976

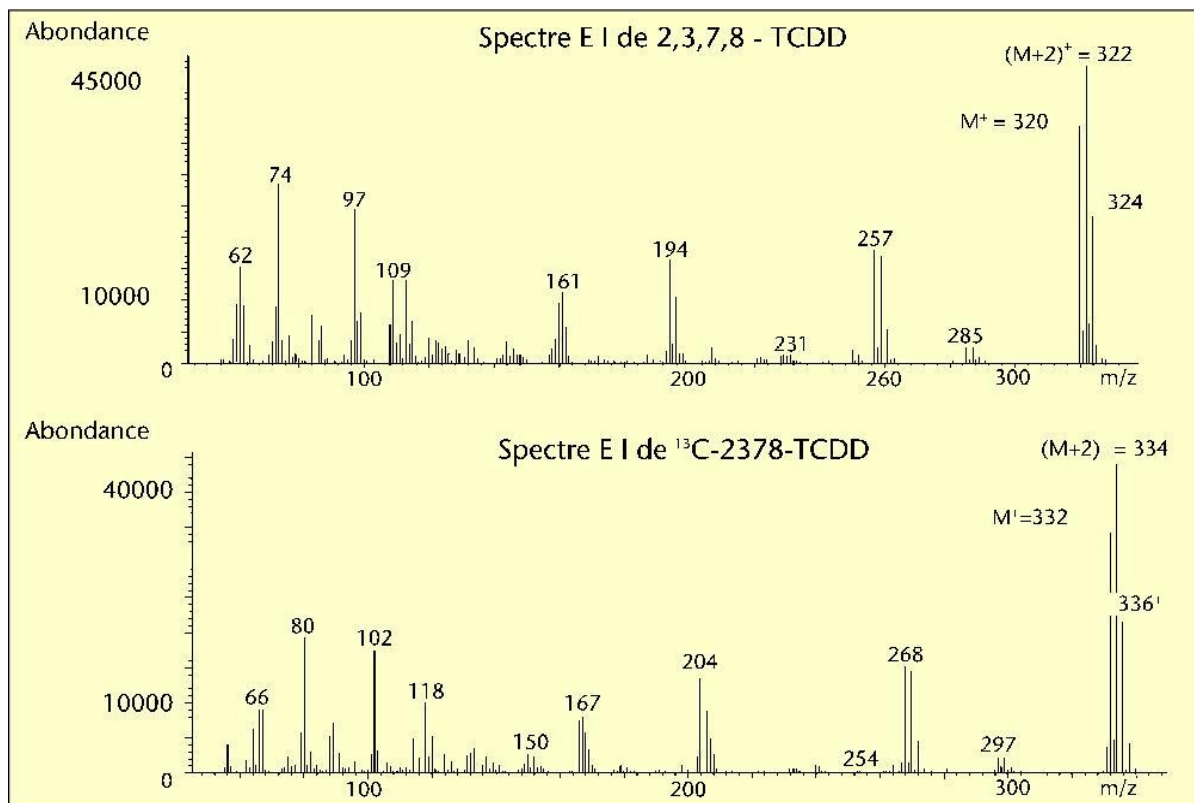


Figure 3. Spectres de masse EI de la 2,3,7,8-TCDD et de l'homologue ¹³C₁₂-2,3,7,8-TCDD