

Impossibilité mathématique d'un facteur de caractérisation statique pour les dose-réponses non monotones et les seuils mobiles : le cas des perturbateurs endocriniens, des PFAS et des fines fluorées

Theo Piens, Ph.D.

Chercheur environnemental indépendant, France · ORCID 0000-0002-4422-2786

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	3
1. Introduction	4
2. Cadre théorique (rappel) : T3 et T4	5
3. PFAS : seuil « sûr » qui bouge de 17 500× en six ans	6
4. Perturbateurs endocriniens : NMDR, facteur unique impossible (T3)	7
5. Déchets inertes basculent vers dangereux : chimie fluorée calculée avec rigueur	8
6. Conclusion	10
Références	11
Supplément	12

Impossibilité mathématique d'un facteur de caractérisation statique pour les dose-réponses non monotones et les seuils mobiles : le cas des perturbateurs endocriniens, des PFAS et des fines fluorées

Theo Piens, Ph.D. · Chercheur environnemental indépendant, France

ORCID 0000-0002-4422-2786

Préprint, version de travail (FR). Calculs et figures reproductibles, déposés en accès ouvert (DOI Zenodo à la première version stable). Compagnon scientifique du préprint ChaoticLCA (Piens 2026, Zenodo 10.5281/zenodo.20086772). Aucun conflit d'intérêt déclaré.

Cet article appartient au programme de recherche « Les déchets comme systèmes dynamiques » (Piens, en préparation). Ses sections sont numérotées de façon autonome ; les rares renvois en §x.y non résolus dans le texte pointent vers les articles compagnons, à savoir le Manifeste théorique (axiomes S1 à S4, théorèmes T1 à T4), le digesteur anaérobie, la toxicologie des contaminants émergents, la logistique environnementale, l'écologie des transitions critiques et la décision publique, ou vers le manuscrit-livre.

Résumé

Contexte. En analyse de cycle de vie comme en évaluation des risques, le danger d'une substance se résume à deux objets : un **facteur de caractérisation** linéaire et unique (USEtox) et un **seuil** réglementaire (DNEL, NOEL, valeur guide). Tous deux supposent une dose-réponse régulière et un danger intrinsèque à la molécule.

Objet. Nous ne critiquons pas la toxicologie ; nous montrons, sur trois classes de contaminants, que ces deux objets sont *structurellement* incapables de représenter ce qu'elle mesure, non par imprécision mais par impossibilité de forme. La démonstration s'appuie sur deux théorèmes établis dans l'article-manifeste compagnon : T3 (sous dose-réponse non monotone, aucun facteur constant ne reproduit l'effet) et T4 (près d'une bifurcation, un seuil fixe n'a aucune valeur prédictive sur le régime).

Cas. Les **PFAS**, d'abord : la valeur guide du PFOA dans l'eau potable est passée de 70 à 0,004 ng/L en six ans, un facteur 17 500, sans que la molécule change ; ce n'est pas le seuil qui renseigne sur le régime, c'est le régime d'accumulation qui déplace le seuil (T4). Les **perturbateurs endocriniens**, ensuite : sur une dose-réponse non monotone réaliste, un facteur linéaire calé sur les fortes doses des essais sous-estime l'impact de basse dose d'un facteur 987, et de $\times 38$ à $\times 2469$ sur toute la gamme plausible ; c'est une erreur de forme, que

nulle marge n'efface (T3). Les **fines fluorées** de déchets inertes, enfin : à pH bas, l'acide fluorhydrique attaque la silice et libère un hexafluorosilicate soluble, de sorte qu'un lot classé inerte engendre une espèce dangereuse, danger porté par la forme et le contexte et non par la composition (S4, requalification réglementaire).

Portée. Le facteur de caractérisation linéaire et le seuil réglementaire ne sont pas des outils imparfaits que l'on raffinerait ; ce sont des objets porteurs d'axiomes faux pour ces classes. Nous proposons d'en tirer la conséquence : rapporter, à côté du nombre, le *régime* toxicologique, qu'il soit non-monotonie, seuil mobile ou dangerosité contextuelle.

Abstract (English). In life-cycle assessment and risk assessment alike, a substance's hazard collapses into two objects: a single linear characterization factor (USEtox) and a regulatory threshold (DNEL, NOEL, guideline value), both assuming a regular dose-response and a hazard intrinsic to the molecule. We do not fault toxicology; we show, for three classes of contaminant, that these two objects are *structurally* unable to capture what it measures, a failure of form rather than of precision, using two theorems from the companion manifesto: T3 (under a non-monotonic dose-response, no constant factor reproduces the effect) and T4 (near a bifurcation, a fixed threshold has no predictive value over regime). For PFAS, the PFOA drinking-water guideline fell from 70 to 0.004 ng/L in six years, a factor of 17 500, with no change to the molecule: the regime of accumulation moves the threshold, not the other way round (T4). For endocrine disruptors, on a realistic non-monotonic curve a high-dose-calibrated linear factor underestimates the low-dose impact by 987-fold ($\times 38$ to $\times 2469$ across robustness sweeps), an error of shape (T3). For fluorinated inert fines, at low pH hydrofluoric acid attacks silica and releases a soluble hexafluorosilicate, so an inert-classified batch generates a hazardous species: hazard carried by form and context, not composition (categorical-invariance failure, regulatory reclassification).

1. Introduction

Trois objets gouvernent l'évaluation du danger chimique : un facteur de caractérisation linéaire, un seuil réglementaire, et une fiche par numéro de registre. Les trois supposent ce que la toxicologie des contaminants émergents contredit. Cet article ne critique pas la toxicologie ; il démontre, mathématiquement, que le facteur linéaire et le seuil sont incapables de capturer trois réalités bien documentées. Nous nous appuyons sur deux axiomes implicites de l'évaluation statique, la **caractérisation linéaire** (S2 : $\text{impact} = \text{CF} \times \text{dose}$, additif) et l' **invariance catégorielle** (S4 : le danger est intrinsèque à la substance), et

sur les deux théorèmes qui en formalisent la rupture. Ces axiomes et leurs théorèmes sont établis dans l'article-manifeste compagnon ; nous n'en rappelons ici que ce que les trois cas mettent en jeu.

2. Cadre théorique (rappel) : T3 et T4

L'évaluation statique du danger porte deux axiomes implicites. **S2 (caractérisation linéaire)** pose $\text{impact} = \text{CF} \times \text{quantité}$ avec un facteur constant, donc une dose-réponse monotone. **S4 (invariance catégorielle)** pose que le danger est une propriété intrinsèque de la substance, indépendante de sa forme, de sa spéciation et du milieu récepteur. La toxicologie réglementaire du seuil (NOEL, dose journalière admissible) hérite des deux : un seuil est une moyenne déguisée et suppose la monotonie. Les deux théorèmes suivants, démontrés dans l'article-manifeste compagnon, en bornent la validité.

Théorème T3 (non-injectivité). *Si la dose-réponse $g(d)$ n'est pas monotone, aucun facteur de caractérisation constant ne la reproduit.* La preuve tient en une ligne : un facteur constant impose $\text{impact} = \text{CF} \cdot d$, fonction strictement monotone de d ; elle ne peut donc coïncider avec une g qui croît puis décroît sur un intervalle contenant son pic, où g prend deux fois la même valeur pour deux doses distinctes $d_1 \neq d_2$. Le corollaire opérationnel est sévère : un facteur calibré sur la plage des essais réglementaires (des doses fortes) peut sous-estimer l'impact réel en exposition environnementale (des doses faibles) d'un facteur arbitrairement grand. Nous en donnons la mesure au §4.

Théorème T4 (aveuglement du seuil). *Près d'une bifurcation, un seuil fixe n'a aucune valeur prédictive sur le régime qu'occupera le système.* Dans une fenêtre bistable, les deux états stables $x_- < x_+$ (les deux minima du double puits) peuvent se trouver tous deux du même côté d'un seuil fixe $x = c$, de sorte que classer « sûr » ou « dangereux » selon que x franchit c ne sépare pas les deux régimes ; et la bascule de l'un à l'autre obéit au passage d'un paramètre de contrôle par un pli qui détruit l'un des puits, non au franchissement de c par x . Le seuil vit sur l'axe de l'état x , la bifurcation sur l'axe du paramètre. Classer par un nombre fixe revient alors à surveiller la mauvaise variable. T4 sous-tend deux vignettes : le seuil « sûr » mouvant des PFAS, qui se déplace de 17 500 fois sans que la molécule change (§3), et la requalification des déchets inertes, où la classe bascule avec la spéciation et non avec une teneur franchie (§5).

3. PFAS : seuil « sûr » qui bouge de 17 500× en six ans

S'il fallait un seul cas pour montrer qu'un seuil fixe peut être la *mauvaise variable*, ce serait celui des PFAS. Ces composés perfluorés (antiadhésifs, mousses anti-incendie, traitements déperlants) partagent une propriété qui défie l'appareil statique : une persistance quasi illimitée, doublée d'une mobilité qui les a déjà dispersés jusque dans les eaux de pluie des régions les plus reculées, au point que Cousins et al. (2022) estiment franchie une limite planétaire qui leur serait propre. Leur danger n'est pas une quantité stable qu'on mesurerait une fois ; c'est un stock qui s'accumule, et une compréhension toxicologique qui court derrière lui.

On le lit dans l'histoire du seuil de l'un d'eux, le PFOA, dans l'eau potable aux États-Unis. L'avis sanitaire de l'agence fédérale fixait la valeur de référence à 70 ng/L en 2016 ; l'avis révisé de 2022 l'a abaissée à 0,004 ng/L ; et la norme contraignante de 2024 a retenu un maximum de 4 ng/L, avec un objectif sanitaire (MCLG) fixé à zéro. Entre l'avis de 2016 et celui de 2022, la valeur de référence a donc été divisée par **17 500**, non parce que la molécule a changé, mais parce que les preuves d'effets à très basse dose se sont accumulées.

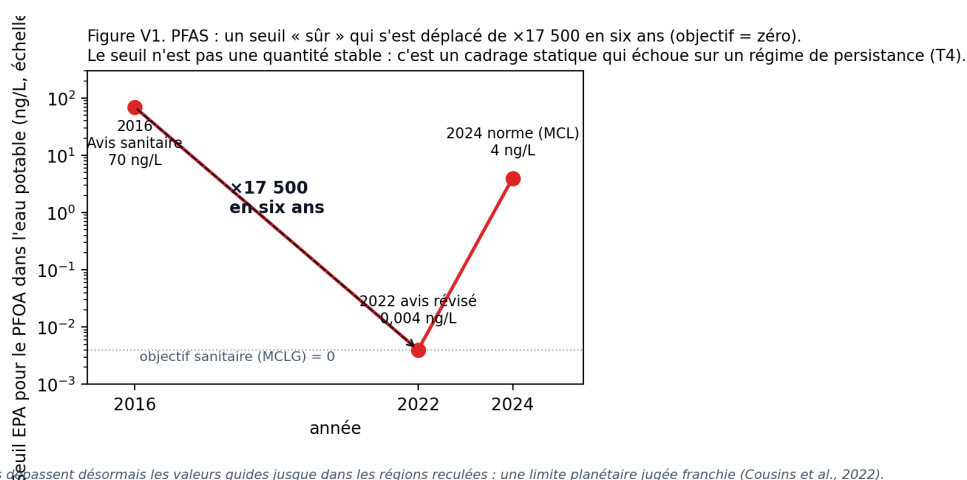


Figure V1. Seuil EPA pour le PFOA dans l'eau potable : 70 ng/L (2016) → 0,004 ng/L (2022) → 4 ng/L, objectif sanitaire nul (2024). Un facteur 17 500 sans que la molécule change : le seuil mobile est la signature de T4.

C'est exactement la situation que décrit le théorème T4. Un seuil partitionne l'axe des concentrations en « sûr » et « dangereux » ; mais lorsque le seuil lui-même se déplace de quatre ordres de grandeur en six ans, ce n'est pas le seuil qui renseigne sur le régime, c'est le régime (l'accumulation persistante) qui déplace le seuil. Classer une eau « conforme » à 50 ng/L en 2016, c'était inscrire une décision sur une variable dont la valeur de référence allait bientôt être jugée des milliers de fois trop laxiste. Deux axiomes tombent ici de concert : la persistance à queue lourde brise S1 (aucune marge « $\pm$ » ne borne une accumulation non bornée) et la mobilité du seuil brise T4, car le nombre fixe n'a aucune valeur prédictive sur ce que vaudra « sûr » demain.

Falsifiable. La prédiction est directionnelle et testable : tant que le cadrage reste statique, les seuils PFAS continueront de baisser à mesure que la toxicologie rattrape le stock accumulé, et ils ne remonteront pas. Un plateau durable, ou une remontée, réfuterait la lecture en termes de régime d'accumulation.

4. Perturbateurs endocriniens : NMDR, facteur unique impossible (T3)

Un facteur de caractérisation résume l'effet d'une substance par un seul nombre : $\text{impact} = \text{CF} \times \text{dose}$. Cela suppose une réponse qui monte régulièrement avec la dose. Or les perturbateurs endocriniens (bisphénols, certains phtalates) violent fréquemment cette régularité : leur dose-réponse est *non monotone*, avec un effet à basse dose que la plage des essais à haute dose ne laisse pas deviner (Vandenberg et al., 2012 ; la controverse, que nous citons par honnêteté, est portée par Rhomberg & Goodman, 2012). Le mécanisme tient à la saturation des récepteurs hormonaux et à des régulations à plusieurs niveaux : un peu, parfois, fait davantage que beaucoup.

Le théorème T3 (§2) dit que dans ce cas, *aucun* facteur constant ne peut représenter l'effet, c'est une impossibilité de principe, pas une imprécision. Reste à en mesurer le prix. Sur une courbe non monotone réaliste (un pic hormonal à basse dose superposé à une branche toxique à haute dose) et une exposition environnementale concentrée, elle, dans la fenêtre des basses doses, un facteur calibré sur la plage des essais réglementaires sous-estime l'impact réellement pertinent d'un facteur **987** au réglage central. Et ce n'est pas un point trié sur le volet : en balayant la position du pic et la médiane d'exposition sur toute leur gamme plausible, la sous-estimation reste comprise entre **×38 et ×2469**, toujours très supérieure à un. L'erreur de forme est *générique*, non accordée.

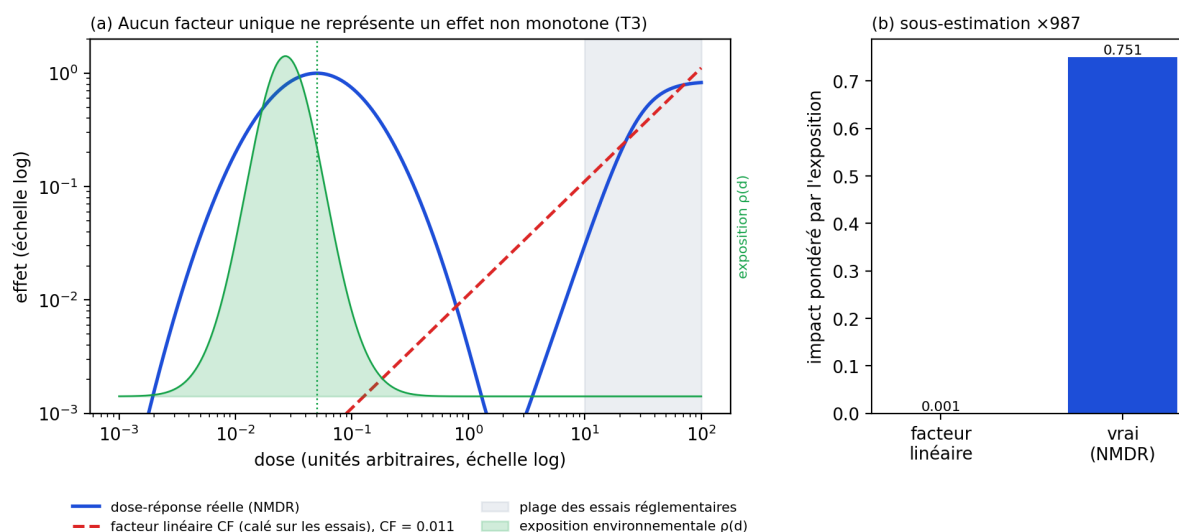


Figure V2. Dose-réponse non monotone : le facteur linéaire, calé sur les fortes doses des essais, manque le pic de basse dose où se concentre l'exposition réelle, et sous-estime l'impact de plusieurs ordres de grandeur. Une erreur de forme, pas de bruit (T3).

Falsifiable. Ajuster la même comparaison sur un jeu de données NMDR réellement publié, et vérifier que le facteur linéaire calé sur les fortes doses sous-estime l'exposition de basse dose dans le même ordre de grandeur.

5. Déchets inertes basculent vers dangereux : chimie fluorée calculée avec rigueur

Même les déchets réputés stables ne sont pas des unités figées, et le cas le plus clair est conceptuel avant d'être chimique : l'amiante. Lié dans une matrice, il est sans danger au toucher ; libéré en fibres, il est mortel. Le danger n'est pas dans la catégorie « amiante » mais dans la forme et l'état, c'est l'axiome S4 pris en défaut, et c'est le fil de cette vignette.

Les fines de déchets de construction et de démolition (C&D) en donnent la version quantitative. Classées inertes, elles lessivent pourtant plomb, arsenic, chrome, cuivre, zinc et nickel, et contaminent les nappes en aval, l'arsenic y étant le métal le plus limitant pour la réutilisation (Townsend et al., 2004). Une étude en colonne récente précise la cinétique : la présence de gypse abaisse le pH, accroît les sulfates et favorise les complexes métal-sulfate, le pic de contamination étant atteint en quelques mois (Molla et al., 2025). Trois facteurs aggravent ainsi le tableau : en décharge anaérobie, la réduction des sulfates du gypse engendre H_2S et acide sulfurique, donc une acidification qui démultiplie la solubilité des métaux ; les cendres volantes éventuellement mêlées concentrent les éléments traces de quatre à dix fois par rapport au charbon, sous des formes anioniques mobiles ; et la grande surface spécifique des fines amplifie encore la lixiviation.

Sur le fluorure, qu'on croit souvent piégé, le calcul mérite d'être conduit jusqu'au bout, car il délimite précisément la fenêtre de danger. Le fluorure des cendres n'est mobile et réactif que sous sa forme moléculaire, l'acide fluorhydrique HF, un acide faible de pKa 3,18. La fraction présente sous forme HF suit $\alpha_{\text{HF}} = 1 / (1 + 10^{\{\text{pH} - \text{pKa}\}})$, ce qui donne :

pH	1	2,5	3,18 (pKa)	4	5
HF	99,3 %	82,7 %	50 %	13,1 %	1,5 %
F ⁻	0,7 %	17,3 %	50 %	86,9 %	98,5 %

Or la silice n'est attaquée que par HF (et par l'ion HF₂⁻), jamais par F⁻ seul : $\text{SiO}_2 + 6 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$, réaction qui produit l'hexafluorosilicate SiF₆²⁻, espèce soluble et toxique, bien connue des procédés industriels de lixiviation fluorosilicique des cendres. La fenêtre de formation est donc étroite et précise : il faut un pH bas, où HF domine, et de la silice réactive. L'acidité, elle, est fournie par le gypse et la matière organique en anaérobiose, par l'oxydation de la pyrite, ou par la carbonatation d'un matériau alcalin. Réunies, ces conditions font qu'une fine « inerte » engendre une espèce fluorée dangereuse : c'est une transition de régime contextuelle, l'illustration directe de T4.

Une précision, par honnêteté de mécanisme : la voie organofluorée (liaison C–F) est exclue. Former une liaison C–F exige des agents fluorants puissants (fluor élémentaire, HF catalysé, électrochimie) qui n'existent pas dans un dépôt de déchets ; les organofluorés sont fabriqués, ils n'apparaissent pas spontanément. L'intuition de terrain (la fine qui finit par engendrer une chimie fluorée toxique) est juste sur le fond ; la voie est silicatée, non organique.

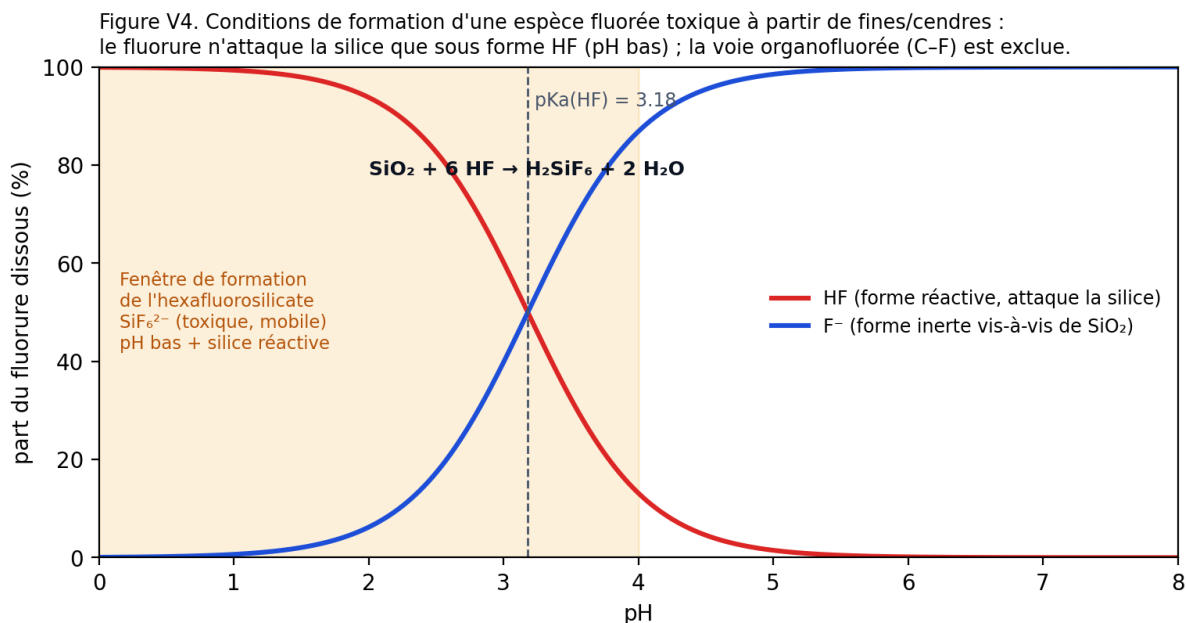


Figure V4. Spéciation du fluorure selon le pH (pKa de HF = 3,18). Dans la fenêtre des pH bas (≤ 4), HF domine et attaque SiO_2 pour former l'hexafluorosilicate SiF_6^{2-} , soluble et toxique. La voie organofluorée (C-F) est exclue, faute de formation abiotique.

C'est ici que la classification statique se fissure pour de bon. Les critères d'admission des déchets en décharge (décision 2003/33/CE) fixent des valeurs limites de lixiviation qui décident, à elles seules, de la filière : un lot dont l'éluat dépasse les seuils « inertes » pour l'arsenic, le plomb ou les sulfates ne peut plus être admis en installation pour déchets inertes, et bascule vers le non-dangereux, voire le dangereux. Le statut réglementaire d'un même tas ne dépend donc pas de sa nature affichée, mais de ce qu'il relargue, lequel dépend du pH, du temps de contact et du co-stockage. Un lot accepté comme inerte sur la foi d'une analyse de composition peut ainsi être requalifié dès qu'un essai de lixiviation, ou un incident de terrain (remontée de nappe, mélange acidifiant), révèle le régime mobile : la filière, le coût et la responsabilité changent du jour au lendemain, sans qu'aucune molécule n'ait été ajoutée. C'est S4 brisé, et brisé dans le droit même qui prétendait classer une fois pour toutes. La leçon pour l'ACV est qu'évaluer un tel flux par sa seule teneur, sans tester le régime de lixiviation qu'il occupera dans son contexte de stockage réel, revient à noter sa moitié rassurante.

6. Conclusion

Le facteur de caractérisation linéaire et le seuil réglementaire ne sont pas des approximations que l'on resserre en mesurant mieux : ce sont des objets porteurs d'axiomes faux pour les classes traitées ici. Sous dose-réponse non monotone, aucun facteur constant ne peut représenter l'effet (T3), et l'erreur se chiffre en ordres de grandeur. Quand la compréhension

toxicologique court derrière un stock persistant, le seuil lui-même devient une cible mouvante (T4). Et quand le danger tient à la forme, qu'il s'agisse d'une fibre libérée ou d'un fluorure devenu acide à pH bas, la classification par composition ne note que la moitié rassurante de la vérité (S4). Pour ces contaminants, l'évaluation gagnerait à rapporter, à côté du nombre, le régime toxicologique : non-monotonie, seuil mobile, dangerosité contextuelle. C'est, transposée à l'évaluation des risques, la thèse du programme dont cet article est extrait.

Références

- Cousins, I. T., et al. (2022). Outside the safe operating space of a new planetary boundary for PFAS. *Environmental Science & Technology*, 56(16), 11172–11179.
- Décision 2003/33/CE du Conseil (19 décembre 2002). Critères et procédures d'admission des déchets dans les décharges (valeurs limites de lixiviation), en application de la directive 1999/31/CE. *Journal officiel de l'Union européenne*.
- Molla, A. S., Tang, W., Sher, W., Bahar, M. M., & Bekele, D. N. (2025). The effects of construction and demolition waste (C&DW) fine residues on landfill environments: a column leaching experiment. *Toxics*, 13(5), 370.
- Poland, C. A., et al. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3(7), 423–428.
- Rhomberg, L. R., & Goodman, J. E. (2012). Low-dose effects and nonmonotonic dose-responses of endocrine disrupting chemicals: has the case been made? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 64(1), 130–133.
- Rosenbaum, R. K., et al. (2008). USEtox, the UNEP-SETAC toxicity model. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532–546.
- Townsend, T. G., Tolaymat, T., Leo, K., & Jambeck, J. (2004). Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. *Science of the Total Environment*, 332(1–3), 1–11.
- Vandenberg, L. N., Colborn, T., Hayes, T. B., et al. (2012). Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine Reviews*, 33(3), 378–455.
- Règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) ; Règlement (CE) n° 1272/2008 (CLP). *Journal officiel de l'Union européenne*.
- Piens, T. (2026). Chaotic dynamics in life-cycle inventory pedigree (preprint). Zenodo 10.5281/zenodo.20086772.

Supplément

Code et figures reproductibles (Python ; numpy/scipy/matplotlib), déposés en accès ouvert (DOI Zenodo à la première version stable). Les facteurs cités ne sont pas des points choisis mais des valeurs représentatives d'un espace de paramètres plausible, assorties de balayages de robustesse.