

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

1. Propriétés générales des HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Associés en cycles benzéniques (2 à 6 cycles), ils confèrent à ces molécules une forte lipophilie. Parmi ces molécules, 16 ont des propriétés cancérogènes et mutagènes avérées pour certaines et sont considérés depuis 1976 comme polluants prioritaires par l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement.

Les interactions avec des matrices environnementales (adsorption sur des surfaces, volatilisation, dégradation) sont fortement conditionnées par cette propriété hydrophobe. Le caractère lipophile de ces molécules est estimé par le log K_{ow}, logarithme du coefficient de partage octanol/eau. Il décrit l'affinité d'une molécule pour les phases lipophiles. Variant de 3,4 (naphtalène) à 6,75 (dibenzo[a,h]anthracène), le log de K_{ow} atteste bien de la lipophilie de ces molécules.

Stables chimiquement et physiquement, ces composés sont persistants dans l'environnement. Leur demi-vie dans le sol est comprise entre quelques jours (70 jours pour le naphtalène, 230 jours pour le Fluo) et plusieurs années (708 jours pour le B[a]P) selon le type de molécule.

Sur l'ensemble des HAP connus, le B[a]P est le plus cancérogène. Une activation métabolique des HAP est cependant nécessaire pour exprimer un réel effet mutagène : la molécule mère doit être préalablement transformée par des enzymes de type mono oxygénase. Les HAP ainsi modifiés deviennent particulièrement réactifs avec l'ADN, l'ARN et les protéines cellulaires créant ainsi de nombreuses liaisons irréversibles et pouvant induire la formation de tumeurs. Qu'elle soit consécutive à une dose unique ou chronique, l'exposition d'organismes à des HAP entraîne des lésions au niveau de l'ADN, des dommages cellulaires et, à forte dose, la mort des organismes testés (la dose létale 50 -DL50- chez des souris est atteinte au terme d'un apport oral de Phé de 700 mg/kg)

Estimer les risques pour l'homme et établir des normes d'exposition est complexe étant donnée la difficulté de transposition à l'homme de résultats obtenus suite à des expérimentations animales. Des normes sur les teneurs en HAP dans diverses sources d'alimentation sont cependant préconisées : des concentrations maximales de B[a]P de 1 µg/kg dans les aliments et 0,7 µg/L dans l'eau de boisson sont fixées par l'Union Européenne et le WHO.

2. Sources d'émission des HAP

Les sources d'émission de ces molécules sont multiples. De fait, les HAP étant formés lors de la combustion incomplète de matière organique, tout procédé de combustion naturel ou anthropique peut être générateur de HAP. Les molécules formées sont spécifiques du type et de la température de combustion.

2.1. Sources naturelles

Les principaux évènements sont les éruptions volcaniques, les feux de forêt et de broussailles ou encore la formation de combustibles fossiles. Une part des HAP formés naturellement provient également de réactions se produisant dans les micro-organismes et les végétaux. Dans le sol, la génèse de HAP est possible en conditions anaérobies. Elle résulterait de processus biologiques transformant divers précurseurs aromatiques (lignine) en HAP, sous l'action d'enzymes issues de bactéries anaérobies. Ces précurseurs des réactions enzymatiques sont présents respectivement dans les plantes et dans le sol. Ils peuvent également être formés par des organismes vivants : insectes, organismes marins, termites

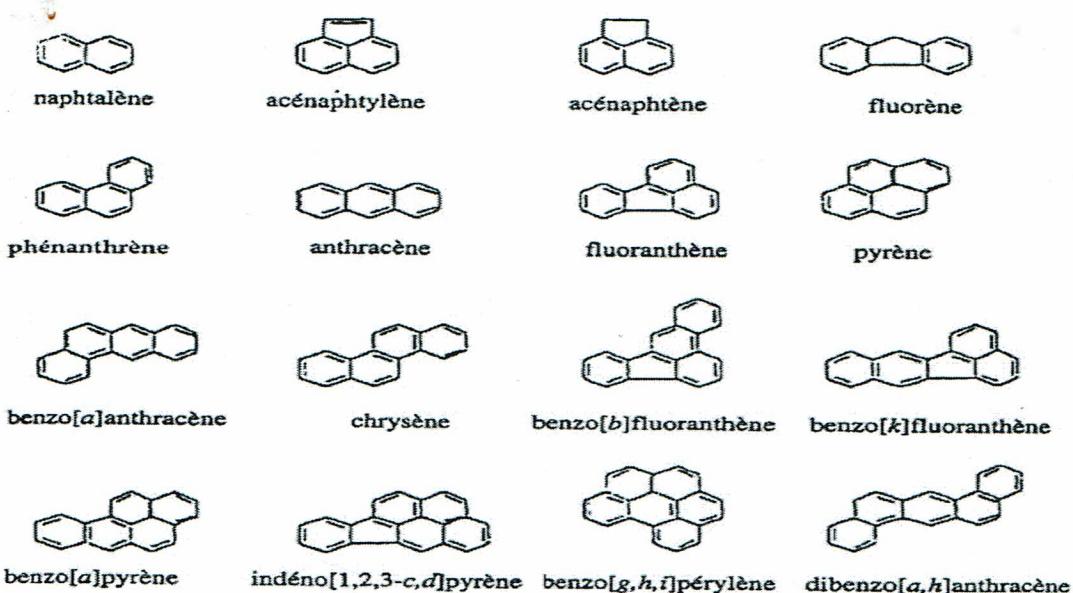


Figure 1 : Structure des seize Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques prioritaires proposés par l'agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis

2.2. Les sources anthropiques

L'émission de HAP par les sources anthropiques est la voie majoritaire de contamination de l'environnement. Les sources sont nombreuses et peuvent être caractérisées de la façon suivante :

- Les sources fixes : elles participent à hauteur de 90% de la production de HAP. Les principales sources fixes sont :
 - le chauffage résidentiel (charbon et fioul) produisant des composés à 4 cycles,
 - les industries (en particulier les activités industrielles liées aux énergies fossiles)
 - toutes les formes d'incinération.

Ces activités en développement constant depuis plusieurs décennies (100 à 150 ans) ont favorisé la production de HAP et l'augmentation de leur concentration dans les différents compartiments terrestres. La hausse régulière de ces taux dans l'environnement a contribué à l'établissement de normes de rejet visant à limiter les émissions.

- Les sources mobiles : la circulation automobile contribue à la diffusion des molécules dans l'atmosphère, notamment dans les régions urbaines et suburbaines. Les émissions dues à ces sources avoisinent 40% du total des émissions. Le fluoranthène et le pyrène constituent entre 70 et 80% des émissions dues aux véhicules. La proportion de HAP provenant des voies aériennes, ferroviaires et fluviales est faible.

3. Facteurs de variations des concentrations de HAP dans l'environnement

3.1. Influence de la saison

- La baisse des températures implique une utilisation de chauffage domestique accrue.
- Les concentrations dans l'herbe et dans l'air en hiver sont de 2 à 4 fois supérieures à celles d'été et peuvent l'être jusqu'à 50 fois pour le B[a]P
- La chute des températures en hiver réduit l'activité et la dégradation des molécules par les microorganismes.
- La diminution de la photopériode réduit la photo-dégradation des HAP au cours des mois d'hiver.²

3.2. Influence de la distance à la source d'émission

L'environnement des axes routiers, en particulier les autoroutes, est fréquemment étudié. Il a été montré une décroissance des concentrations dans divers compartiments proportionnelle à la distance à la source, Les prélèvements effectués à proximité d'une autoroute sont près de 30 fois supérieures.

3.3. Influence des compartiments terrestres sur la concentration en HAP

Les HAP émis par les diverses sources s'adsorbent sur une grande variété de supports dans l'environnement.

Les niveaux de contamination sont très hétérogènes selon les matrices considérées (air, eau, sédiments, sol et végétaux). La capacité de rétention des HAP sur les différents milieux dépend des caractéristiques physicochimiques des molécules d'une part et des propriétés des supports d'adsorption d'autre part

3.4. Influence du relief

Il existerait un lien entre la topographie et la concentration en HAP dans divers supports. Dans une région rurale la concentration en HAP est supérieure dans les vallées comparées aux zones d'altitudes.

Le vent, plus fort en hauteur, volatiliserait les molécules fraîchement déposées tandis que la pluie lessiverait les HAP les plus hydrophiles les entraînant vers la vallée.

4. Risque de transfert des HAP dans la chaîne alimentaire

Les animaux au pâturage sont directement exposés à des polluants déposés sur les matrices environnementales telles que l'herbe et le sol. Malgré les quantités importantes d'herbe consommée, celle-ci ne constitue pas le vecteur majeur d'entrée de polluants dans l'organisme ~~apportée à l'organisme~~. La quantité de sol ingérée par les animaux au pâturage conditionne la quantité de HAP apportée à l'organisme. Les vaches peuvent ingérer au pâturage jusqu'à 1,5 kg de sol mais ces ingestions sont très variables.

Les origines de la présence des HAP dans les produits alimentaires sont principalement liées à l'environnement ou à des procédés technologiques. En effet, ces composés sont présents dans les émissions industrielles, les émissions liées au chauffage domestique et au transport, ainsi que dans celles des stations d'incinération de déchets. Les cultures peuvent alors être contaminées directement par l'air mais aussi indirectement par le sol ou l'eau après dépôt puis transfert.

Les procédés technologiques tels que le fumage, le grillage, le séchage et la torréfaction des aliments génèrent également des quantités de HAP non négligeables. Les groupes d'aliments connus pour leur contribution à l'apport alimentaire de HAP sont les viandes grillées, les céréales, les légumes et les corps gras. En ce qui concerne les corps gras, la contamination est principalement due au séchage direct des graines par des gaz de combustion en l'absence d'échangeur de chaleur, au cours duquel les produits de combustion entrent en contact avec la matière première. C'est le cas notamment des pépins de raisin, du coprah ou des grignons d'olive qui nécessitent d'être séchés avant l'extraction de l'huile.

5. Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

En 1992, NISBET et LAGOY ont proposé d'introduire des facteurs d'équivalence en toxicité, appelés plus génériquement TEF, afin de pondérer la quantification des HAP totaux par leur niveau de toxicité. Les facteurs d'équivalence de toxicité utilisés pour les HAP sont basés sur leur effet carcinogène et non pas sur leur effet au niveau du métabolisme cellulaire comme pour les dioxines. Le BaP étant admis comme le HAP le plus toxique, il a été choisi comme composé de référence avec un TEF arbitrairement fixé à 1. La liste initialement proposée contenait 16 congénères avec 9 composés ayant des TEF compris entre 1 et 0,001. L'utilisation des TEF est la suivante : la concentration de chaque HAP individuel est multipliée par la valeur du TEF puis la somme de ces concentrations pondérées est exprimée en µg/kg d'équivalent BAP (BAPEQ). Cette pondération permet de prendre en compte majoritairement les composés les plus toxiques et d'éventuellement comparer des résultats, même si les listes de composés quantifiés diffèrent légèrement.

Tableau . Liste des facteurs toxiques équivalents pour les hydrocarbures polycycliques aromatiques proposée par Nisbet et Lagoy (1992) et par l'AFSSA. Opinion de la Commission Européenne pour la génotoxicité des hydrocarbures polycycliques aromatiques.

benzo[<i>b</i>]fluoranthène	0,1	0,1	génotoxique
benzo[<i>j</i>]fluoranthène		0,1	génotoxique
benzo[<i>k</i>]fluoranthène	0,1	0,1	génotoxique
indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène	0,1	0,1	génotoxique
benzo[<i>a</i>]pyrène	1	1	génotoxique
dibenzo[<i>a,h</i>]anthracène	1	1	génotoxique
cyclopenta[<i>c,d</i>]pyrène			génotoxique
dibenzo[<i>a,e</i>]pyrène			génotoxique
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrène			génotoxique
dibenzo[<i>a,i</i>]pyrène			génotoxique
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrène			génotoxique
5-méthylchrysène			génotoxique