



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Badji Mokhtar Annaba

Faculté des Sciences

Département de Biologie

Laboratoire de Toxicologie Cellulaire

Licence Toxicologie

Monographie des Toxiques

Elaboré par : Dr. SBARTAI IBTISSEM

I.

II. Généralités

Monographie : étude détaillée sur un point spécial d'histoire, de science, sur une personne, sa vie....

La Monographie des toxiques décrit, selon les données disponibles, la définition des différents toxiques existants, leurs classification et usages en industrie, en agriculture, en agroalimentaire ou en cosmétologie et pharmaceutique, ainsi que leurs toxicité et mécanismes d'action.

Définition de la Pollution : modification défavorable du milieu naturel. Autrement dit : « constitue une pollution toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction de substances chimiques artificielles ; toute perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ; toute altération d'une biocénose naturelle provoquée par une modification due à l'homme de l'abondance de certaines de ses espèces ou à la pullulation d'espèces exotiques introduites dans des habitats éloignés de leur aire d'origine » (Ramade, 2007).

D'autres définitions, plus restrictives, limitent l'usage du terme pollution au rejet de produits chimiques ou radioactifs dans l'environnement et désignent sous le vocable général de nuisance les autres altérations du milieu ambiant provoquées par l'homme (on parlera alors, par exemple, de nuisance sonore ou de nuisance esthétique...).

Normes : les experts ont définis des doses maximales dites « admissibles » pour les principaux polluants présents dans l'environnement. Ces normes sont définis pour les produits d'origines agricoles ou industriels et qui ont fait l'objet au préalable de 2 choses : **l'évaluation environnementale** et d'une **demande d'agrément (d'homologation)**.

- **Classification des toxiques**

Il existe 2 types de classifications :

- **a : Classification basée sur la nature ou l'origine du toxique**

- ***Physique** : radiations, pollution thermique

- ***Chimique** : métaux, pesticides, et hydrocarbures

- ***Organique** ou Biologique : micro-organismes et matière organique.

Ces 3 classes de polluants sont d'une importance inégale, la plus importante est la classe des polluants chimiques.

- **B : Classification selon la taille des toxiques** : on distingue 2 familles :

Micropolluants et **Macropolluants**. Les micropolluants se différencient des macro-polluants par :

- petite taille, sources diffuses et difficilement contrôlables.
- Rejetés à faibles concentrations avec comme conséquences : élimination difficile, analyse délicate nécessitant un équipement et techniques très élaborées.
- Pénétration facile dans l'organisme
- Entraînent des perturbations des écosystèmes ou troubles métaboliques chez l'organisme pour des doses très faibles.
- Souvent peu biodégradables ==accumulation dans l'environnement et leurs produits de dégradation peuvent être aussi dangereux que les molécules mères.

Tableau1 : Comparaison entre le phosphate (macro-P) et PCB (micro-P)

Concentration	phosphate	PCB
Eaux d'égouts (mg/l)	1	$0,5 - 10^{-3}$
Poissons des eaux polluées (g/Kg)	12	$5 - 10^{-3}$
Production mondiale (tonnes/an)	$60 \cdot 10^6$	$40 - 10^3$
Quantité journalière rejetée (g/j)	6	$8 \cdot 10^{-4}$

- **Classification proprement dite**

Les polluants sont subdivisés selon leur abondance ou leurs bio-teneurs dans les organismes se trouvant dans l'écosystème :

✚ Les micropolluants plus nombreux et plus nocifs

1. Les **micropolluants minéraux** : essentiellement métaux comme le plomb et le mercure, silice et silicates, poussières de ciment émises dans l'atmosphère...
2. Les **micropolluants organiques** : pesticides et biocides et les non pesticides comme les hydrocarbures, amines aromatiques

✚ Les macro-polluants produits en grandes quantités et moins nocifs (ex : phosphate et nitrates, utilisés en agriculture)

Classification récente : selon l'abondance des polluants dans la croûte terrestre ou selon leurs concentrations dans les organismes vivants et enfin selon l'effet, on distingue :

- ✓ **Méga- polluants** : toxique détecté à environ 1% ou plus dans le sol ou les sédiments .Ex : la matière organique de par son abondance provoque des effets toxiques entraînant l'asphyxie suite à sa décomposition dans le milieu relativement faible en O₂.
- ✓ **Macro -Polluants** : concentrations à quelques ppm (1ppm=1mg/kg du substrat ou tissu analysé) ex : métaux et ammoniac.
- ✓ **Micropolluants** : se trouvent à des taux de résidus de quelques ppb (1ppb= 1µg/Kg substrat analysé) ex : PCB, Dioxines, Pesticides.
- ✓ **Génotoxiques** : les substrats qui interfèrent avec le génome. Ex : les amines aromatiques.

II. Les Pesticides

1. Définition

Un **pesticide** : du mot anglais « pest » = tout animal ou végétal susceptible d'être nuisible à l'homme et/ou à son environnement.

Toute substance chimique naturelle ou de synthèse utilisée en agriculture pour contrôler les différentes sortes de nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux « mauvaises herbes » et aux vers parasites.

Selon l'IFEN 1998 : ils sont définis par leur but :

-soit protéger les productions végétales ou de détruire les indésirables dans les zones agricoles= phytosanitaires= phytopharmaceutiques.

-soit détruire ou repousser des organismes nuisibles pour l'homme = pesticides non agricoles= Biocides.

2. Statistiques

Produit phytosanitaire : c'est une gamme de produit mis à la disposition de l'agriculture pour combattre les ennemies des cultures. On dénombre à l'heure actuelle 3350 espèces qui limitent la production agricoles (production animales et végétales) parmi elles 5% des espèces ont une incidence économique majeur.

Tableau 2 : Espèces nuisibles

Rang	dénomination	%	Nombre d'espèces
1	Champignon, virus, mycoplasme	75%	50.000
2	Insecte et acariens	13%	9.000
3	Mauvaise herbes	12%	8.000
total		100%	67.000

Les pertes agricoles sont estimés à 42 milliards de tonnes de marchandises soit l'équivalent de 6 milliard d'euros sont dues à des espèces animales et végétales.

Marché mondiale des pesticides : est estimé en 1991 à 132 milliards FF soit (20 milliards euro) avec : Herbicides (44%), Insecticides (31%), Fongicide (19%), Acaricides et autres (6%).

Insecticides chimique : 94% contre seulement 6% pour les insecticides biologiques. Parmi les insecticides on retrouve: organochlorés, organophosphoré, carbamate sont majoritaire (77%) soit 9 milliards de dollars.

Les insecticides sont des créations anciennes et plus nocif pour l'environnement 3.0 kg/ha contrairement aux insecticides sélectifs (pyréthrioides, benzoylurées) et ceux d'origine biologique (date 1980, dose 0.1 kg/ ha) (plus sélectif moins nocifs).

3. Lutte chimique

Avant 1940 : l'agriculteur utilise essentiellement des pesticides d'origine minérales (Arsenic, cuivre, soufre) et quelques composés organique de synthèse ou d'origine naturelle (roténone, pyrèthre, caféine).

1940-1960 : apparition de produits organiques de synthèse avec les organohalogènes (organochlorés, DDT) (peu dégradable et plus efficace).

A partir de 1960 : apparition d'autres produits organiques de synthèse (organophosphorés, carbamates, pyréthrinoides) (plus efficace, effet moins sur l'environnement).

A partir de 1980 : jusqu'à l'heure actuelle, on développe des produits sélectifs et plus spécifiques (agit sur des processus spécifiques aux organes ciblés) ex : des régulateurs de croissance d'insectes et les insecticides biologique (utilisant divers ennemis, virus, bactéries, champignons).

90% des... pesticides sont des neurotoxiques (faible sélectivité/ à l'homme et les animaux domestique).

4. Mécanisme d'action des pesticides

1 : système nerveux : d'abord sur axones via le canal Na^+ ou ATP ase, inhibition de diverses enzymes et protéines entre autre la pompe Na^+/K^+ en se liant avec les groupements SH de leur acides aminés (cystéines) (ex : DDT, pyréthroïde).

Rappel : la pompe Na^+/K^+ ---permet le transfert d'ion contre le gradient de concentration (transport actif) ce qui provoque une forte polarisation du neurone d'où la présence d'un potentiel électrochimique. Quand' il y'a un stimuli (chimique, biochimique ou physique) , il va perturber la pompe d'où une augmentation du potentiel électrochimique (de 60 à 100 milivolts)---- régénération du potentiel = influx nerveux tout au long du neurone, cet influx peut être retardé par la présence d'un toxique.

Ou bien les toxiques peuvent agir au niveau des synapses en bloquant l'activité cholinergiques (Récepteur Acétylcholine = nicotine ou Inhibiteur de l'ACH-estérase= Organophosphorés et carbamate).

2 : Respiration cellulaire : ex : roténone , peu toxique sur l'homme , elle est irritante pour les muqueuses. Sa toxicité se porte sur les oxydations cellulaires, en inhibant la NADH-oxydase.

3 : Cuticules : couche externe qui recouvre et protège les organes aériens des végétaux et certains animaux (insectes= squelette externe). Ex : inhibiteurs de la synthèse de la chitine, ex : beuzoyl-urée

4 : Croissance : anomalie morphologique : ex : analogue de l'hormone juvénile tel que : Fénoxycarbe, Méthoprine.

Hormone juvénile : contrôle le développement post-embryonnaire chez les insectes.

Analogue de l'hormone juvénile : substances naturelles (issues des plantes), modulateurs endocriniens **ayant des propriétés mimétiques (similaires)** de l'hormone juvénile et perturbant le développement des insectes.

5 : Hormone de Mue : la **Mue** est la période où les insectes changent périodiquement leurs cuticules, de grandir de taille ou d'acquérir de nouveaux organes et donc cette hormone intervient lors de ce phénomène.

Certains insecticides interfèrent avec la biosynthèse hormonale et le développement normal de l'insecte ex : antagoniste ou analogue de l'hormone mue

6 : les régulateurs de croissance

Régulateurs de croissance		
Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Analogue et inhibiteurs de l'hormone juvénile	Inhibiteurs de la synthèse de la chitine	Agoniste et inhibiteurs de l'hormone de mue
<p>Agissent sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> * organes producteurs de l'hormone juvénile *en inhibant une étape de la biosynthèse de l'hormone juvénile *en inhibant la production de l'hormone de mue. 	<p>Agissent :</p> <ul style="list-style-type: none"> *inhibition de la synthèse de la chitine. *de manière indirecte en perturbant le métabolisme de l'hormone de mue. 	<p>Agissent</p> <ul style="list-style-type: none"> *en provoquant des mues précoces anormales. *inhibition de l'hormone de mue.

7. Les médiateurs chimiques : sont des substances volatiles désignées par **sémio-chimiques**, avec plusieurs effets :

- ✓ L'attraction (phénomène sexuelle utilisées dans des piègés pour avertissement agricole)
- ✓ La répulsion (fuir les ravageurs)
- ✓ Anti-appétence (diminuer le comportement de recherche de nourriture)

On les classes en 2 groupes selon que la communication chimique est inter ou intra spécifique.

1 : interspécifique -sub allélochimique : en 3 groupes

- ❖ **Allomones** : action bénéfique pour l'individu émetteurs du signal chimique (substance défensive)
- ❖ **Kairomones** : action + pour l'individu récepteur du signal chimique (animal : insecte xylophage=récepteur). Plante : conifère=émetteur de terpènes=émetteur.
- ❖ **Allélochimiques informatifs** : effet neutre donnant une info peu conséquente sur les individus d'espèces.

2 : intra spécifique-phéromones : substance Intra entre individu appartenant à la même espèce : en 3 groupes

- ❖ **Phéromone incitatrice** : provoque une modification comportementale chez l'individu de la même espèce (à court termes). Ex : phénomène sexuelle.
- ❖ **Phéromone modificatrice** : ne provoque pas un changement du comportement mais un changement physiologique profond et à long terme chez l'individu de la même espèce.
- ❖ **Phéromone informative** : modulation à long terme suite à une information peu variable.

5. Principales voies d'entrée des pesticides

Chez les animaux on va distinguer 3 voies d'administration des pesticides :

- Voie orale ou par ingestion, par l'intermédiaire de l'eau ou dans la nourriture.
- Voie trans-tégumentaire ou cutané ou au travers de la peau et c'est pour les pesticides qui agissent par contact.
- Voie respiratoire : par inhalation chez les organismes terrestres ayant un système aériens= poumons chez les mammifères ou trachée chez les insectes, ou par dissolution dans l'eau pour les organes aquatiques = bronchies chez les poissons, crustacé, mollusque.

Dans l'environnement il y a accumulation de résidus et l'accumulation devient trop importante avec apparition d'un phénomène immunodépresseur se traduisant par une inhibition de la dégradation de résidus.

6. Transfert des pesticides

a. Dans l'organisme

Les toxiques déversés dans l'environnement pénètrent dans l'organisme par une ou plusieurs voies d'administration, à l'intérieur de l'organisme ces toxiques peuvent éventuellement se trouver dans 2 types de compartiments :

- les compartiments centraux, représentée par : foie, sang, cerveaux, jouent un rôle de stockage, transport, dégradation et élimination.
- les compartiments périphériques : représentés essentiellement par les tissus adipeux, jouent un rôle essentiellement dans l'accumulation et la biotransformation des toxiques apolaires(ou liposoluble, les organochloré comme DDT), dans le tissu adipeux accumulation progressive, lente. Les toxiques apolaires sont véhiculés par le sang liés à des transporteurs qui peuvent être soit des protéines soit des lipoprotéines.

NB : Chez les vertébrés aquatiques ou terrestres il existe une abondance de tissu adipeux et c'est à ce niveau que les toxiques s'accumulent et se détectent.

b. Dans l'écosystème

Le transfert d'un toxique donné apporté dans l'écosystème de manière intentionnelle ou non (intentionnelle dans le cadre des traitements agricoles ou lutte contre les ravageurs) ou produit résultant de l'activité humaine (industrielle ou ménagère=non inter) et son impact sur la biocénose dépend de 2 paramètres essentiels :

-toxicité du produit= aigue, chronique (à long terme)

-Rémanence = persistance, se traduit par les possibilités dans la dégradation du toxique par des voies physico-chimique (Ph, redox.....) ou par des organismes (métabolisation et biodégradation).

Ex : produit persistant : organochlorés (DTT) très persistant perturbent les écosystèmes pendant très long temps 4 à 30 ans par contre les organochlorés ont une rémanence très courte avec une faible incidence sur l'environnement ex : lindane : 3 à 10 ans.

La toxicité d'un produit dépend de plusieurs facteurs intrinsèques : l'âge, taille ou poids, sexe.

7. Dégradation : elle peut être chimique ou biologique

✚ **Dégradation chimique : il existe plusieurs :**

***Photo- dégradation** : dégradation d'une molécule photodégradable causée par l'absorption de photons, en particulier ceux émis par le Soleil et correspondant aux rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge. La dégradation des pesticides par la lumière dépend de leur structure chimique simple et complexe mais également à l'énergie disponible.

***Oxydo- réduction** : assez fréquente dans 2 compartiments de l'écosystème qui sont, l'eau et le sol. **Il existe 2 types de pesticides :**

- ✓ **métallique** (mercure métallique) ou de ses sels sont insoluble et auront tendance à s'accumuler au fond des eaux continentales.
- ✓ **Pesticide organique de synthèse =conventionnelle** : des facteurs redox influencent beaucoup le devenir de ces pesticides organique de synthèse dans le sol, et sont notamment les propriétés physico chimique qui sont déterminante (porosité, le calcaire actif, la matière organique et l'azote).

***Par hydrolyse :** Remplacement d'un groupement du polluant par un radical OH et cette hydrolyse va se réaliser dans des conditions de pH très variés (basique, acide, neutre) la plus fréquente car pas exigeante en matière organique en matière de pH du milieu mais des PH extérieurs favorisent d'avantage cette hydrolyse.

La biodégradation

Par micro-organismes du sol : Soit par les champignons ou bactérie qui vont utiliser les micropolluants comme source de carbone nécessaire a leur métabolisme.

Ex de champignons : Fusarium, Pnicillum, Aspergillus

Ex de bactérie : Pseudomonas, Flavobacterium.

Il existe 3 voies principales de dégradation microbienne de micro-pesticides

1^{er} : dehydrochlorination : suppression d'un atome de chlore et d'un H du carbone adjacent au niveau de la substance polluante.

2^{ème} : déchlorination réductrice ➔ 1 atome d'H remplace 1 atome de chlore

3^{ème} : consiste essentiellement en 1 epoxidation d'une double liaison.

Par métabolisation par les animaux

Va dépendre non seulement de l'espèce hôte mais également du groupe zoologique au quel est rattachée cette espèces. Cette dégradation varie entre invertébrés et vertébrés et même au sein de la même espèce. Il s'agit d'une métabolisation au niveau du foie essentiellement (Bio-Transformation) et l'intervention d'enzymes d'oxydation tels que les CYT P 450. L'élimination par le biais des organes excréteurs (reins, la vésicule biliaire ou le foie ou par les phanère (ongle, cheveux, cornes) et également le biais de la sueur et la salive.

III. Les Hydrocarbures

Un **hydrocarbure (HC)** est un composé organique constitué exclusivement d'atomes de carbone (**C**) et d'hydrogène (**H**). Leur formule brute est donc de la forme : C_nH_m , sachant que n et m sont deux entiers naturels.

Sous forme de carbone fossile, ils constituent une ressource énergétique essentielle pour l'économie depuis la révolution industrielle, mais sont aussi source de gaz à effet de serre issus de leur utilisation massive..

1. Classification

*Selon la nature

- **les hydrocarbures saturés** dont la chaîne carbonée est constituée uniquement de liaisons simples (ex. : les alcanes).
- **les hydrocarbures insaturés** dont la chaîne carbonée présente au moins une liaison double ou triple (ex. : les alcènes, les alcynes et les hydrocarbures aromatiques).

De plus, il existe plusieurs enchaînements possibles :

- Les hydrocarbures acycliques :
 - **Les hydrocarbures linéaires** où chaque atome de carbone n'est lié qu'à deux autres atomes de carbones au plus (ex.: allènes).
 - **Les hydrocarbures ramifiés** où un ou plusieurs atomes de carbone sont liés à plus de deux autres atomes de carbone (ex. : isooctane).
- Les hydrocarbures cycliques où la chaîne carbonée se referme sur elle-même :
 - **Les hydrocarbures alicycliques** (ex.: cyclohexane)
 - **Les hydrocarbures aromatiques** (ex.: benzène)

*Selon la provenance

- Les hydrocarbures **biogéniques** "*frais*" (gaz issu de la méthanisation naturelle contemporaine ou industrielle) ;
- Les hydrocarbures **conventionnels** (pétrole, gaz naturel et charbons tels qu'exploités dans leurs "réservoirs" géologiques jusqu'aux années 2000), de grande qualité pour l'industrie mais se raréfiant car ayant été surexploité ;

- les hydrocarbures **non-conventionnels de roche-mère** qui sont des formes de carbone fossile dont les **gaz de houille** (adsorbé sur du charbon et les hydrocarbures) que sont :
 - gaz de houille (adsorbé sur le charbon ou gaz de couche) ;
 - gaz de schiste exploité depuis 2004 essentiellement ;
 - pétrole de schiste aussi dit huile de schiste trouvés sous forme de condensat de gaz naturel ;
 - schistes bitumineux et sables bitumineux.

Les 3 derniers de ces hydrocarbures forment en réalité un continuum (de qualité de plus en plus mauvaise du point de vue industriel et environnemental).

Formule brute

Les hydrocarbures **saturés linéaires ou ramifiés** possèdent la formule brute suivante: $C_nH_{(2n+2)}$, où n est un nombre entier naturel non nul. *Exemple : molécule de méthane, un atome de carbone : C1 d'où le nombre d'atomes d'hydrogène $H(1*2+2)$: CH_4*

Les hydrocarbures **saturés cycliques** possèdent une formule brute différente. Celle-ci varie en fonction du nombre de cycles que contient la molécule. S'il n'y a qu'un cycle : C_nH_{2n} . S'il y en a deux : $C_nH_{(2n-2)}$. Chaque cycle requiert une paire d'atome d'hydrogène en moins. La formule brute générale est $C_nH_{(2(n-c)+2)}$ c étant le nombre entier naturel de cycles.

Les hydrocarbures **insaturés linéaires ou ramifiés** possèdent la formule brute : $C_nH_{(2(n-i)+2)}$, où n est un entier naturel non nul et i est le nombre entier d'insaturation.

Les hydrocarbures **insaturés cycliques** possèdent la formule brute suivante: $C_nH_{(2(n-i-c)+2)}$, où n est un nombre entier naturel non nul et i est le nombre entier naturel d'insaturation, c étant le nombre entier naturel de cycles.

Propriétés

- Plus la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est longue, plus ses températures d'ébullition et de fusion sont élevées. Exemple : la température d'ébullition du méthane (CH_4) est de -160 °C et celle du pentane (C_5H_{12}) est de 36 °C .
- Plus la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est ramifiée, plus les températures d'ébullition et de fusion sont basses.

Nom de l'hydrocarbure	Température de fusion en °C	Température d'ébullition en °C
hexane	-95,3	68,7
2-éthylpentane	-118	63
2,3-diméthylbutane	-130	60

✚ Cas des hydrocarbures aromatiques

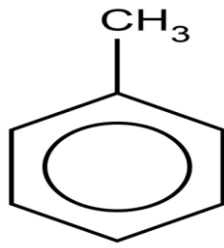
La configuration aromatique de 6 atomes de carbone est nommée cycle benzénique, d'après le plus simple hydrocarbure aromatique possible, le benzène. Les hydrocarbures aromatiques peuvent être *monocycliques* ou *polycycliques*.

Le benzène, C_6H_6 , est le plus simple hydrocarbure aromatique, et fut le premier considéré en tant que tel.

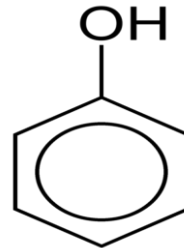
Dérivés benzéniques

On parle de dérivé benzénique (ou de dérivé du benzène) pour les composés comportant un noyau central de benzène substitué par un à six groupes.

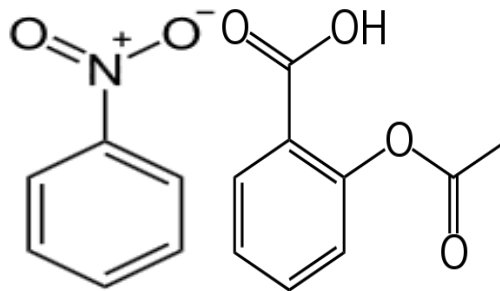
Exemple : le **phénol** et le **toluène** sont des dérivés benzéniques **monosubstitués**, le premier possédant un **groupe hydroxyle**, le second un **groupe méthyle attaché au noyau benzénique**. Lorsque le noyau benzénique possède plus d'un substituant leur répartition spatiale est la cible d'une nomenclature spéciale.



Toluène



Phénol



Nitrobenzène

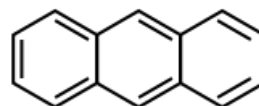
Aspirine

✓ **Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des **constituants naturels du charbon et du pétrole**, ou qui **proviennent de la combustion incomplète de matières organiques** telles que les carburants, le bois, le tabac. Ils sont présents dans l'air, l'eau ou l'alimentation. Ce sont des composés comportant plusieurs cycles benzéniques fusionnés.



Ovalène



Anthracène

On compte parmi les HAP les plus courants le naphthalène, constitué de deux cycles benzéniques fusionnés, l'anthracène qui en compte trois, alignés, le tétracène (quatre, alignés) et le pentacène (cinq, alignés).

- **Le benzo[a]pyrène**, substance qui se trouve dans un bon nombre de mélanges de HAP en proportion relativement constante (environ 10%), **est un cancérogène avéré**.
- Trois autres HAP sont classés cancérogènes probables: cyclopenta[c,d]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et dibenzo[a,l]pyrène), et 11 autres sont classés cancérogènes possibles.
- Pour un non fumeur, **la principale voie d'exposition aux HAP est l'alimentation**: la contamination des aliments peut se faire par dépôt atmosphérique (végétaux), accumulation dans les espèces animales (viandes, poissons), ou lors de la préparation des aliments au charbon de bois.
- **La seconde source d'exposition aux HAP est l'air ambiant**, principalement par la fumée de tabac et les gaz d'échappement des véhicules.
- **On reconnaît aujourd'hui que certains cancers sont liés à l'exposition à des dérivés du pétrole, aux goudrons, huiles et brais de houille, et aux suies de combustion du charbon. Il s'agit des carcinomes de la peau, le cancer broncho-pulmonaire, et les tumeurs des voies urinaires.**

Sources et voies d'exposition aux HAP

D'après une étude canadienne, les incendies de forêt et les volcans émettent une grande quantité de HAP dans l'air ambiant (47%), puis viennent certains procédés industriels (30%), le chauffage urbain (11%) les brûlages agricoles (8%), les transports (gaz d'échappement automobiles) (4%), les feux domestiques et la fumée de cigarette (HAP, rapport d'évaluation du gouvernement canadien, 1994). Les rejets d'hydrocarbures pétroliers dans les eaux sont également une source de pollution importante, et sont responsables de la contamination des organismes marins ou d'eau douce (Afssa, 2003).

▪ **Par ingestion**

L'Autorité européenne de sécurité des aliments considère huit HAP cancérogènes lorsqu'ils sont présents dans les denrées alimentaires (EFSA, 2008). C'est le cas du B[a]P et du dibenzo[a,h]anthracène. Concernant le B[a]P, des études conduites dans différents pays européens ont estimé que l'ingestion quotidienne moyenne variait de 50 à 290 ng/adulte (Scientific committee on food, 2002). Les catégories d'aliments dans lesquelles on retrouve le plus de HAP sont les céréales et produits à base de céréales, ainsi que les produits de la mer et dérivés. Enfin, les modes de cuisson tels que les grillades, le rôtissage, le fumage et notamment la préparation d'aliments grillés ou rôtis au charbon de bois, ainsi que la consommation de tabac.

Dans le domaine de l'eau, on répertorie cinq substances : le benzo[a]pyrène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[ghi]pérylène, le benzo[k]fluoranthène et

l'indéno[1,2,3-cd]pyrène. S'y ajoutent trois autres considérées séparément : l'anthracène (dangereuse prioritaire), le naphthalène et le fluoranthène.

- **Par inhalation**

La majorité des HAP respirés provient de la fumée du tabac. A l'extérieur, les concentrations de HAP sont très variables : les gaz d'échappement émis par les voitures, majoritairement les diesels représentent la source principale d'exposition aux HAP. A plus petite échelle, les gaines de câblages ainsi que l'abrasion des pneus peuvent dégager de faibles quantités de HAP.

- **Produits contenant des HAP**

On trouve beaucoup de HAP dans les goudrons. Les HAP d'origine fossile rentrent également dans la composition des huiles de dilution, qui sont mélangées aux caoutchoucs utilisés dans la fabrication des pneus, par exemple. La peau peut absorber des HAP lorsqu'elle se trouve en contact direct avec des produits contenant des poussières de HAP, ou au contact de matériaux en contenant tels que le bois, des chaussures en caoutchouc ou des outils ayant un manche gainé (OFSP, 2008).

- **HAP et environnement**

Les HPA sont des polluants organiques très nocifs aussi bien pour l'Homme que pour l'environnement. En effet, certains d'entre eux peuvent présenter une grande toxicité du fait de leurs pouvoirs mutagènes et/ou cancérogènes. La résorption des pollutions des nappes phréatiques et la réhabilitation des sols pollués sont devenus, au moins dans les pays développés, une priorité environnementale. Les technologies de traitement biologique des sols pollués sont en plein essor. Le développement de nouveaux procédés impliquant des organismes vivants représente une solution alternative écologique, mais également moins coûteuse que les procédés chimiques ou thermiques actuellement utilisés.

La bio-remédiation est basée sur les capacités épuratrices des systèmes biologiques présents dans la nature : microorganismes (bactéries, champignons, algues) ou organismes supérieurs (végétaux). Ces organismes vivants, en transformant les déchets, jouent un rôle essentiel dans les cycles biochimiques vitaux. Mais ces réactions se produisent avec des cinétiques trop lentes pour avoir une application. Les procédés de bioremediation visent donc, par intervention de l'Homme, à augmenter les capacités de dégradation des microorganismes du sol pour accélérer les phénomènes naturels, afin de ramener les quantités de polluants extractibles en dessous des normes établies dans une durée limitant les risques de dispersion ou de contamination plus larges.

✓ Exemples

Les algues : Quelques études ont démontré l'aptitude des algues vertes, rouges et brunes à dégrader les HPAs. Il semble cependant que cette capacité se limite aux HPAs de faible poids moléculaire [Juhasz et Naidu, 2000], même si quelques travaux ont prouvé la capacité d'une algue verte (*Selanastum capricornutum*) à dégrader le benzo[a]pyrene [Lindquist et Warshawsky, 1985].

Les bactéries : leur aptitude à dégrader les hydrocarbures a été démontrée depuis plus de 50 ans. Les différents genres fréquemment décrits sont : *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Beijerinckia*, *Gordona*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Sphingomonas* [Cerniglia, 1992 ; Juhash et Naidu, 2000].

La dégradation des HPAs se fait en plusieurs étapes afin d'obtenir des composés simples servant comme source de carbone :

-**Etape 1** : attaque initiale des HPAs par l'intermédiaire d'une enzyme **di-oxygénase** (addition dans le cycle benzénique de 2 atomes d'oxygène). Elle conduit à la formation de cis-dihydrodiols qui sont métabolisés, dans un second temps, en catéchol qui sont à leur tour dégradés en composés simples (**pyruvate**, **succinate**...) facilement utilisables par les microorganismes.

Cependant, parallèlement à cette voie majoritaire, des métabolites de type trans-dihydrodiols ont cependant été mis en évidence lors de la dégradation du **naphtalène** et du **pyrène** par *Mycobacterium sp.*, suggérant l'intervention de mono-oxygénases à cytochrome P450.

Les champignons : Les avantages principaux des champignons par rapport aux bactéries sont leur capacité à se propager dans les sols grâce à leur mycélium et à produire des enzymes extracellulaires à large spécificité de substrats. De nombreuses études en sols ont démontré l'utilité et l'efficacité des champignons pour la bioremediation des sols pollués par les HPAs. Deux voies principales ont été avancées comme pouvant intervenir dans le métabolisme des HPAs par les champignons : **la voie des enzymes ligninolytiques** et celle des enzymes de type **monoxygénase à cytochrome P450**.

Voie des enzymes ligninolytiques : concerne les champignons ligninolytiques (c'est-à-dire ayant l'aptitude à dégrader la lignine) qui appartiennent à la classe des Basidiomycetes, « champignons de la pourriture blanche ». Les genres plus couramment étudiés sont *Phanerochaete* et *Pleurotus*. Ils ont la particularité de produire, souvent en abondance, l'une et/ou l'autre de ces enzymes extracellulaires : laccase et peroxydases. Ces enzymes étant peu spécifiques, elles peuvent dégrader d'autres composés organiques présentant des analogies de structure avec la lignine ce qui est le cas des HPAs, tous deux possédant des cycles aromatiques dans leur structure.

- **la voie des monooxygénases à cytochrome P450** : attribuée aux champignons dits non ligninolytiques. Chez ces champignons, l'oxydation des HPAs fait appel à une monooxygénase à cytochrome P 450, système connu chez les mammifères et l'Homme pour intervenir dans la dégradation des xénobiotiques.