

2. Substances chimiques à risques : organiques et inorganiques

2.1 Les différentes pollutions

Les pollutions sont classiquement réparties en trois classes : les pollutions physiques, chimiques et biologiques. Dans ce cours, seuls les polluants chimiques seront examinés.

Les contaminants sont préoccupants en raison de leur toxicité à l'égard de l'homme, de leur toxicité à l'égard des êtres vivants non humains ou de leurs effets environnementaux, indépendamment de leur toxicité.

2.2 Classifications chimiques

Les polluants chimiques peuvent être classés en deux grandes catégories : les polluants inorganiques (les éléments métalliques et non métalliques) et les polluants organiques (incluant les polluants organiques persistant ou POP). Les métaux sont généralement hydrophiles. Les polluants organiques sont plutôt lipophiles. Ceci explique des devenir forts différents dans l'environnement et surtout chez les êtres vivants.

Une autre classification est importante, celle qui distingue les polluants naturellement présents dans l'environnement comme les métaux et les hydrocarbures et celle des polluants créés artificiellement par l'homme. Dans le premier cas, les organismes ont pu développer des mécanismes de détoxification plus ou moins efficaces, dans le second cas ces mécanismes peuvent être absents comme pour les composés chlorés.

D'autres classifications peuvent aussi être effectuées en fonction, par exemple, de la nature de l'effet toxique (asphyxie, cancer, corrosion.....), de l'utilisation du produit (pesticide, solvant, colorant, additif alimentaire.....), ou de la famille chimique du produit (acides, hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques), ou encore de l'organe cible.

2.2.1 Classifications des polluants inorganiques

Pour les éléments, le classement le plus classique est celui du tableau périodique de Mendeleïev qui répartit ces derniers en 9 classes:

- ✓ L'hydrogène constitue à lui seul le premier groupe.
- ✓ Le second groupe rassemble les métaux alcalins.
- ✓ Le troisième groupe est constitué des métaux alcalino-terreux.
- ✓ Le quatrième groupe comprend les nombreux éléments de transition.
- ✓ Le cinquième groupe comprend les autres métaux.
- ✓ Le sixième groupe est constitué par les non-métaux.
- ✓ Les gaz rares constituent le septième groupe.

- ✓ Le huitième groupe rassemble les lanthanides.
- ✓ Le dernier groupe est constitué des actinides.

Il est classique de répartir les éléments en trois classes en fonction de leurs propriétés acide de Lewis. Un acide de Lewis est une entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc de créer une liaison covalente avec une base de Lewis dont un des constituants possède un doublet ou plus d'électrons libres ou non liants sur sa couche de valence ; l'acide de Lewis est donc un accepteur d'électrons.

La classe A regroupe les métaux alcalins, les alcalino-terreux et la troisième colonne (Sc, Y, La, Ac) et tous les lanthanides et les actinides ainsi que Al. Ce sont des acides durs, formant plutôt des ions et dont l'affinité croît de O > N > S.

La classe B est constituée de Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg, Tl et Bi. Ce sont des acides doux plutôt covalents et dont l'affinité va croissante de S > N > O.

La classe «Bordeline» comprend Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ga, In, Sn, As et Sb. Cette classe, constituée surtout des métaux de transition a des caractéristiques intermédiaires entre les classes A et B.

Les éléments peuvent être classés en fonction de leur abondance (macroéléments, éléments à l'état de traces et d'ultratraces) ou en fonction de leur essentialité (figure 2).

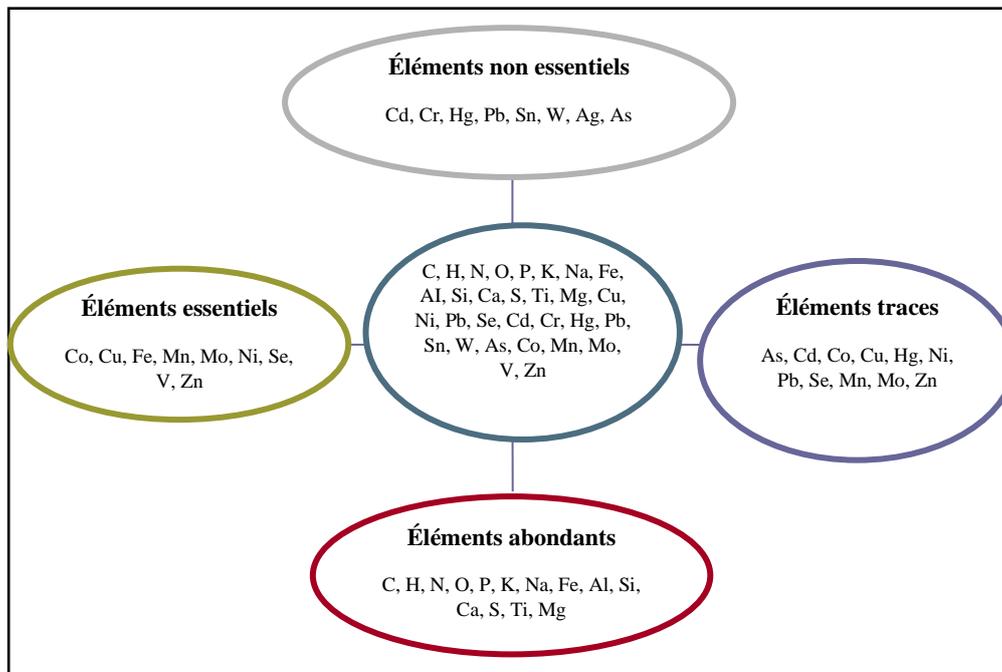


Figure 1. Les éléments essentiels et non essentiels, et les éléments à l'état de traces et abondants.

Certains éléments à l'état de traces sont essentiels (indispensables à la vie) car ils ont un rôle physiologique important. Ce sont notamment V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Mn. Ainsi chez l'homme certains métaux sont indispensables au fonctionnement des enzymes, jouant le rôle de catalyseur. Ce sont en particulier le zinc, le cuivre, le chrome, le manganèse.....

L'essentialité est une caractéristique qui évolue en fonction de nos connaissances et selon la sensibilité des auteurs qui auront une propension plus ou moins forte à classer un élément parmi les essentiels ou non : ceci explique les discordances entre les listes. Ainsi des éléments comme Ti, Cr, As, Sn et Sb sont considérés par certains auteurs comme des éléments essentiels.

Les éléments essentiels présentent deux seuils, un seuil de déficience en deçà duquel l'organisme est en déficience et un seuil de toxicité au-delà duquel l'élément est en excès et devient toxique pour l'organisme (figure 2A) : pour les éléments non essentiels seul le seuil de toxicité existe (figure 2B).

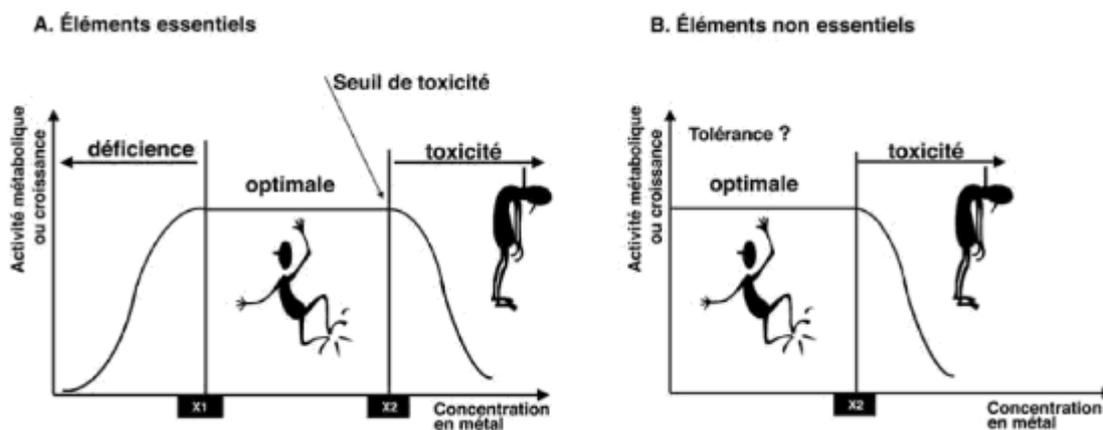


Figure 2. Influence de la concentration en élément essentiel (A) ou non essentiel (B) sur l'activité métabolique ou la croissance d'un organisme.

2.2.2 Classifications des polluants organiques

Certains polluants ont une origine naturelle et sont présents avant que l'homme impacte son environnement. Ce sont notamment les HAP et les biotoxines mais dont les usages (HAP) ou les pressions anthropiques (biotoxines) ont accru le danger. A l'opposé, certaines substances artificielles, appartenant à une classe chimique relativement homogène (PCB) ou relevant d'un mélange hétéroclite de substances actives et d'adjuvants (pesticides) ont des origines essentiellement anthropiques.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Un groupe de plus de 100 composés organiques différents constitués de plusieurs anneaux de benzène. Certains d'entre eux sont persistants et cancérigènes. Leur classification est généralement basée sur le nombre de noyaux aromatiques présents. Une classification basée sur leur toxicité à l'égard de l'homme proposée par l'IARC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Les polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont constitués d'un noyau biphényle comportant jusqu'à cinq atomes de chlore par cycle phényle. Le degré de substitution et la position des atomes de chlore permettent de définir la nomenclature régissant les PCB. Cette nomenclature de l'international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est décrite en détail par Ballschmitter et Zell (1980). Elle permet d'attribuer un chiffre de 1 à 209 en fonction de la numérotation des atomes de carbone substitués par les chlores.

Parmi ces congénères, une douzaine sont considérés comme des PCB *dioxin-like*, car leur mécanisme d'action toxique est commun avec celui de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine (2,3,7,8-TCDD). L'OMS a affecté à chacun de ces composés un TEF (*toxic equivalent factor*) qui indique leur toxicité relative par rapport à la 2,3,7,8-TCDD, qui elle-même possède un TEF de 1.

Les polybromodiphényléthers (PBDE)

Les PBDE sont constitués d'un noyau biphényle éther comportant jusqu'à cinq atomes de brome substitués par cycle phényle. Comme pour les PCB, le degré de substitution et la position des atomes de brome permettent de définir une nomenclature régissant l'appellation des composés.

Les pesticides

Les pesticides sont des produits chimiques souvent complexes destinés à lutter contre les végétaux et animaux indésirables. L'appellation « produits apparentés » correspond aux sous-produits résultant de leur dégradation ou à des produits dont la formule chimique est proche de celle des pesticides (cas du pyralène que l'on trouve dans certains postes de transformation électrique).

La classification la plus classique des pesticides se fait en fonction de la cible ; par exemple si la cible est les champignons, les pesticides seront nommés des fongicides Dans

la famille des pesticides, on distingue principalement les herbicides (aldrine, paraquat....), les insecticides (DDT, lindane, malathion, carbaryl.....), mais il existe aussi des fongicides (lutte contre les champignons), des algicides (lutte contre les algues), des rodenticides (lutte contre les rongeurs)...

Chimiquement, trois classes de pesticides sont distinguées, les substances minérales, les insecticides d'origine végétale et les produits organiques de synthèse. Cette dernière classe se subdivise en huit groupes principaux, les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les dithiocarbamates, les pyréthroides, les phonyacétates, les composés d'ammonium quaternaire et rodenticides comme le coumarin. Quelques structures chimiques sur rassemblées dans la figure 3.

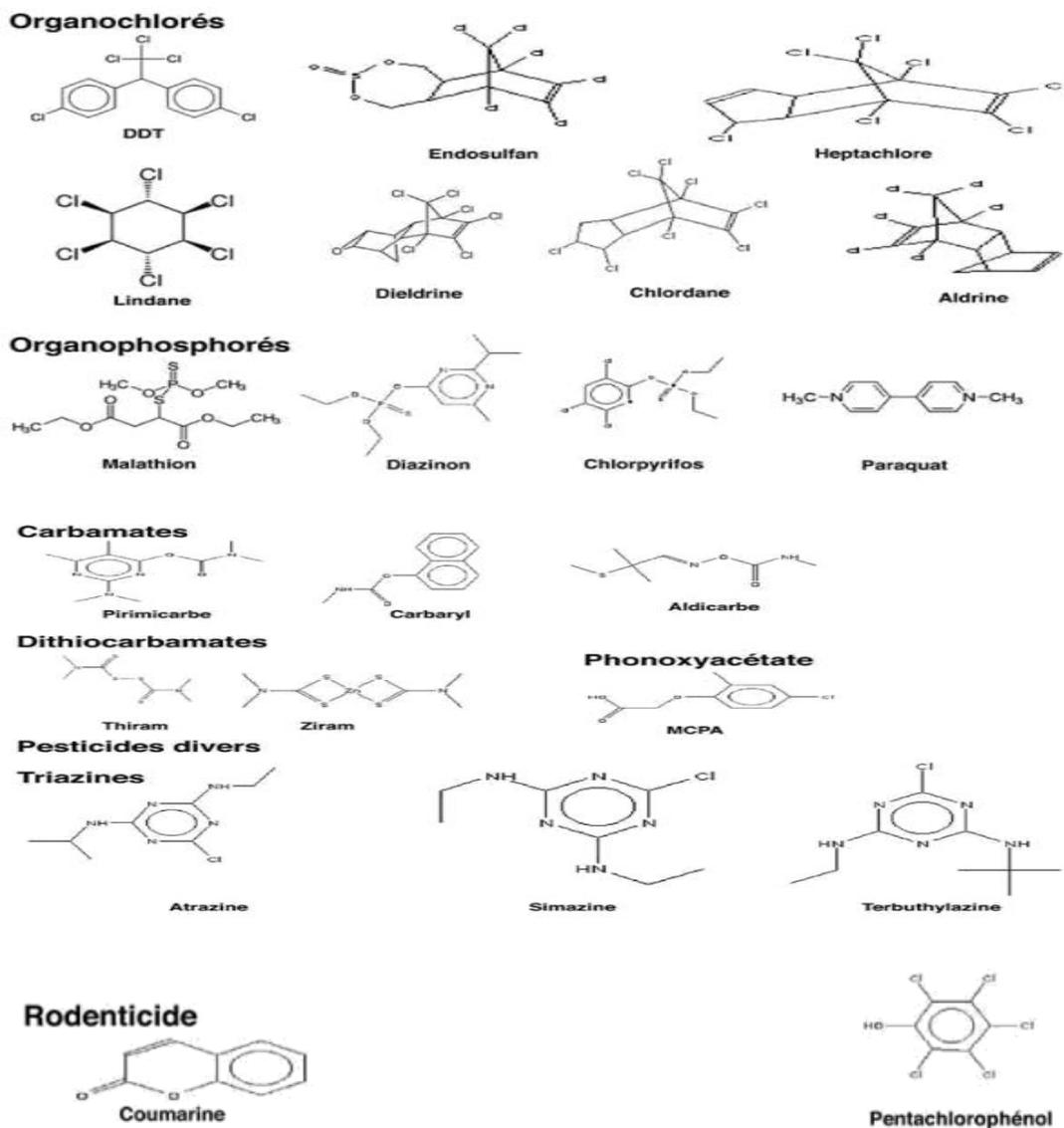


Figure 3. Les diverses catégories de pesticides et quelques exemples de structures chimiques.

Les gaz fluorés

Les gaz fluorés font partie de la catégorie des fluorocarbures (FC). Les plus présents dans l'environnement sont communément classés en cinq catégories, les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF₆).

La nomenclature des gaz fluorés suit le modèle de type XYZ-c0123b4a, où les 3 premières lettres correspondent à la famille (FC, CFC, HCFC, HFC ou PFC), c pour un composé cyclique, 0 est le nombre de liaisons doubles (omis si zéro), 1 est le nombre d'atomes de carbone - 1 (omis si zéro), 2 est le nombre d'atomes d'hydrogène +1, 3 est le nombre d'atomes de fluor, b4 est le nombre d'atomes de chlore remplacés par des atomes de brome (omis si zéro) et a est la lettre ajoutée pour identifier les isomères.

Les biotoxines

Les cyanotoxines sont généralement subdivisées en hépatotoxines (microcystines et nodularines), cylindrospermopsines et neurotoxines (anatoxines et saxitoxines).

Le groupe des toxines paralysantes, hydrosolubles, produites notamment par le genre *Alexandrium*, comporte au moins 24 analogues identifiés, dont la plus connue est la saxitoxine (STX). Le groupe des toxines amnésiantes, hydrosolubles, produites notamment par des diatomées du genre *Pseudo-nitzschia*, est constitué principalement par l'acide domoïque (AD) et ses isomères. Le groupe des toxines neurologiques est constitué des brevétoxines et ses congénères. Du fait de leur toxicité sur les poissons qui permet de détecter facilement leur présence et leur répartition géographique toujours limitée, aucune réglementation n'a été mise en place au niveau européen.

2.3 Critères de sélection des polluants prioritaires et dangereux

La Directive européenne sur l'eau identifie dans un texte d'application 33 substances qu'elle qualifie de « prioritaires » (décision 2455/2001 du 20 novembre 2001). Ces substances sont des composés appartenant à différentes familles comme les métaux, les dérivés du pétrole, les pesticides, les solvants et les détergents ou encore différentes autres substances provenant de l'industrie. Elles sont présentes à l'état de traces dans l'environnement, c-à-d dans des proportions infimes, de l'ordre du microgramme ou même du nanogramme par litre. Sur ces 33 substances, les émissions de 13 d'entre elles doivent être supprimées à l'horizon 2015 et les émissions de 20 d'entre elles doivent être réduites.

Les critères de sélection des substances chimiques prioritaires sont de deux catégories. Ce sont les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) et les substances très persistantes et très bioaccumulables (vPvB). Le Tableau 1 précise leurs caractéristiques.

Tableau 1. Critères de sélection des polluants chimiques prioritaires.

	Substances PBT	Substances vPvB
Persistence (P)	Demi-vie > 60 jours dans l'eau de mer ou > 40 jours dans l'eau douce	Demi-vie > 60 jours dans les eaux douces ou marines
	Demi-vie > 180 jours dans le sédiment d'eau de mer ou >180 jours dans le sédiment d'eau douce	Ou > 180 jours dans les sédiments d'eaux douces ou marines
Bioaccumulation (B)	BCF > 2000 ou log kow >4.5	BCF > 5000
Toxicité (T)	NOEC < 0.01mg/L substance	
	CMR ou effets perturbateurs endocriniens	-

BCF : Facteur de bioconcentration

NOEC : No observed effect concentration

CMR : Cancérigène, mutagène ou reprotoxique

Les substances sont considérées comme dangereuses, quand elles appartiennent à l'une des 15 catégories de danger figurant dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2. Catégories de danger définies par le code du travail pour les substances dangereuses :

-Explosibles
-Combustibles : Présentant au contact d'autres substances notamment inflammables une réaction fortement exothermique.
-Extrêmement inflammables
-Facilement inflammables
- Inflammables
-Très toxique : entraînant la mort par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, ou nuisant à la santé de manière aiguë ou chronique.
-Toxique : entraînant la mort par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, ou nuisant à la santé de manière aiguë ou chronique.
-Nocives : pouvant par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, entraîner la mort ou nuire à la santé de manière aiguë ou chronique.
-Corrosives : pouvant en contact avec des tissus vivants exercer une action destructrice sur ces derniers
-Irritantes : non corrosives mais pouvant par contact immédiat prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses provoquer une réaction inflammatoire
-Sensibilisantes : pouvant par inhalation ou par pénétration cutanée donner lieu à une réaction d'hypersensibilisation telle qu'une exposition ultérieure à la substance
-Cancérogènes
-Mutagènes
-Toxiques pour la reproduction
-Dangereuses pour l'environnement

2.4 Principe de l'évaluation des risques

Principe de l'évaluation des risques a été codifié par l'académie des sciences aux Etats-Unis. Il est repris par la directive 93/67/CEE du 20 juillet 1993. Il se fait suivant quatre étapes faisant appel à des expertises scientifiques :

- *L'identification des dangers ;*
- *L'évaluation de l'exposition au danger ;*
- *La caractérisation du danger ou évaluation des effets ;*
- *La caractérisation du risque (figure 4).*

Ces étapes sont suivies par la gestion du risque et la communication sur le risque qui sont des étapes politiques.

Il y a fréquemment confusion entre danger et risque. Rappelons les définitions officielles. « Un danger est un agent biologique, chimique ou physique, présent dans les denrées alimentaires ou aliments pour animaux, pouvant avoir un effet néfaste sur la santé » (règlement (CE) n° 178/2002, article 3, point 14).

« Le risque est une fonction de la probabilité et de la gravité d'un effet néfaste sur la santé, du fait de la présence d'un danger » (règlement (CE) n°178/2002, article 3, point 9). Aussi, le risque est la probabilité d'apparition du danger.

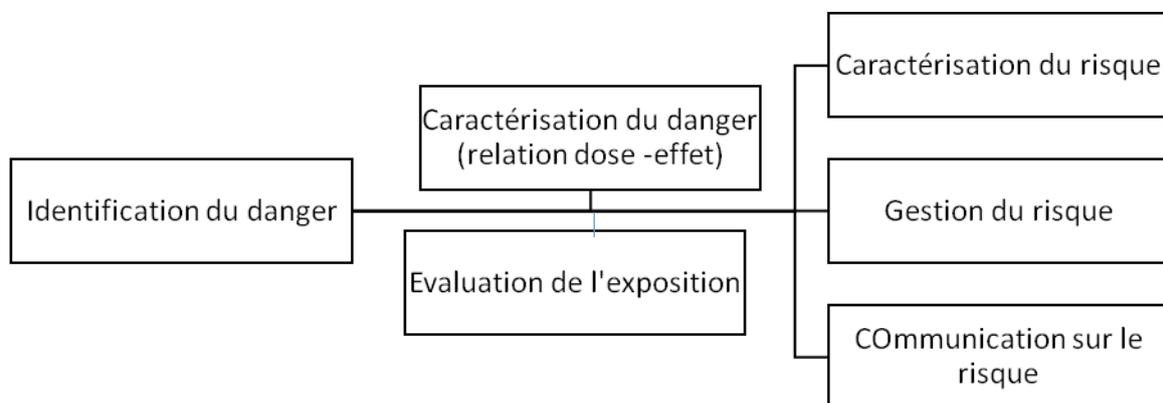


Figure 4. Principe de l'analyse du risque