

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

GENERALITES :

Les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont quotidiennement présents dans notre proche environnement. En raison de leur pression de vapeur saturante comprise entre 10 et 10^{-10} pascals, de nombreux HAP présents dans l'atmosphère existent simultanément sous forme gazeuse et particulaire (HAP adsorbés et/ou absorbés aux particules). Leur impact sanitaire et leur comportement dans l'environnement, diffèrent selon la forme considérée.

Ce sont des composés organiques dont la structure cyclique comprend au moins deux cycles aromatiques. Le nombre théorique de HAP susceptibles d'exister s'élève à plus de 1000. Seulement plus d'une centaine de HAP différents y ont été identifiés. Parmi ces HAP, 16 d'entre-eux sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'Agence Américaine de l'Environnement (US EPA).

Les HAP proviennent essentiellement de phénomènes de pyrolyse-pyrosynthèse de la matière organique (combustibles fossiles, bois ...), ainsi que d'imbrûlés. Le phénomène d'émissions de HAP provenant d'imbrûlés de la matière organique est prévisible, étant données les quantités de HAP déjà présentes dans les différents combustibles. Les mécanismes conduisant à la formation de HAP par pyrolyse-pyrosynthèse ne sont pas encore totalement connus. Ils semblent toutefois impliquer la fragmentation des substances organiques en composés instables, sous l'effet de la température. Ces fragments, principalement des radicaux libres très réactifs, ont des temps de vie très courts. Une partie d'entre eux vont réagir avec l'oxygène présent pour former du CO_2 et de l'eau. Mais l'oxygène étant généralement insuffisant pour accomplir une oxydation totale, une partie de ces fragments vont réagir entre eux. La recombinaison de ces fragments va conduire lors du refroidissement à des composés organiques de plus en plus complexes.

Ces mécanismes autorisent la formation d'une grande variété de HAP de masse molaire comprise entre 78 (C_6H_6) et 1792 g.mol^{-1} ($\text{C}_{144}\text{H}_{64}$). Généralement, la nature et l'abondance des HAP formés va dépendre de paramètres tels que la composition du combustible de base (le rendement de formation des HAP augmente avec la concentration d'aromatiques, d'alcènes cycliques, d'alcènes, et d'alcanes), de la proportion d'oxygène, et de

la température de combustion (plus la température est élevée, moins des HAP alkylés seront formés).

Un autre mode de formation des HAP provient de la formation géologique des combustibles fossiles tels que le pétrole ou le charbon lors de la dégradation des substances organiques, à pression élevée et à température réduite (inférieure à 200 °C). En raison de la température relativement basse, les HAP sont formés plus lentement et la proportion de HAP alkylés augmente.

Dans notre environnement, il apparaît que les sources de HAP sont principalement anthropiques bien qu'épisodiquement, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, volcans) puissent être à l'origine d'une grande production de HAP.

Tableau I : Sources anthropiques d'HAP

Sources stationnaires industrielles	Sources domestiques	Sources mobiles
– Production d'aluminium	– Chauffage (gaz naturel, GPL, bois, charbon)	– Voitures
– Fabrication de pneu	– Tabagisme	– Avions
– Créosotes et préservation du bois	– Cuisson des aliments (barbecue, friture)	– Trains
– Sidérurgie.		– Bateaux
– Industrie du bitume et goudrons		
– Cimenteries		
– Moteurs à combustion.		
– Industries pétrochimiques et similaires.		
– Chauffage et électricité.		
– Incinérateurs de déchets ménagers et industriels		

Les sources nombreuses et variées des HAP sont à l'origine d'une présence assez importante dans l'environnement, à la fois dans les eaux (surtout dans les sédiments et les matières en suspension), dans les sols et dans l'air ambiant.

On trouve beaucoup de HAP dans les goudrons issus de la houille et les produits qu'ils traitent (asphalte, plaques bitumées, colorants organiques...). 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. Ce sont cependant les processus de combustion qui sont la source principale des HAP

présents dans l'air ambiant. Ils sont alors liés aux particules de suie, à partir de la combustion incomplète du charbon, des carburants, du bois, du tabac etc.

En France, les rejets atmosphériques sont surtout liés à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire. D'autres rejets importants sont dus au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie.

Concentrations en benzo[a]pyrène de divers produits, en milligramme par kilogramme (mg/kg) (ordre de grandeur) (Ouvrage collectif INRS, 2009) :

- Brai de houille : 10 000 mg/kg
- Goudron de houille : 7 500 mg/kg
- Huile de houille : 300 mg/kg
- Créosote : 100 mg/kg
- Huile de vidange usée : 5 mg/kg
- Goudron de bois : 4 mg/kg
- Bitume de pétrole : 1 mg/kg
- Fuel domestique : 0,5 mg/kg
- Graisse : 0,5 mg/kg

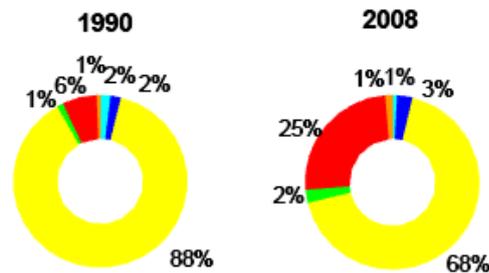
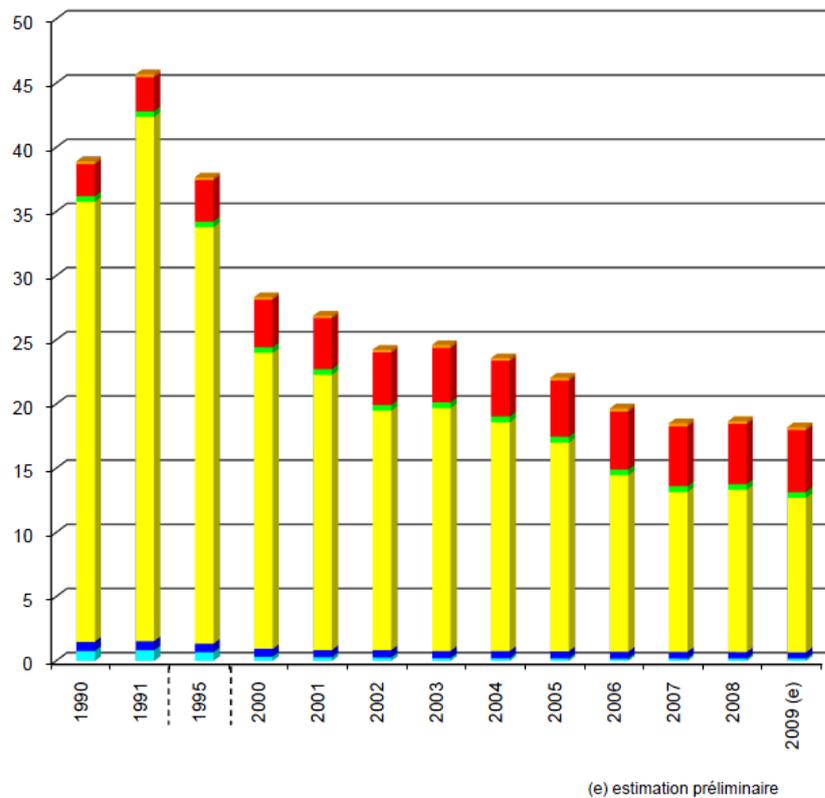


Figure 1 : Emissions des HAP par secteur en France métropolitaine en tonnes - Source : CITEPA / format SECTEN – avril 2010 p 74

Il apparaît que la principale source de HAP est le résidentiel/tertiaire, qui contribue aux émissions à hauteur de 68%, tandis que les transports et l'industrie représentent à eux deux environ 30% des émissions. A l'échelle locale, les tendances peuvent être fortement différentes. Ainsi, la fumée de cigarette peut représenter la source principale de HAP en atmosphère. En atmosphère extérieure et surtout dans les centres-villes les gaz d'échappement des véhicules automobiles, peuvent représenter la première source de HAP.

Dans l'atmosphère, l'ordre de grandeur des concentrations de HAP est compris entre quelques dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des concentrations de fond dans des zones reculées telles les pôles et quelques dizaines, voire centaines de $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les centres urbains. Des variations dans le temps et dans l'espace sont observées:

- **Echelle saisonnière** : généralement les niveaux les plus élevés sont observés pendant les périodes froides. L'augmentation des sources issues du chauffage domestique, la réduction de l'épaisseur de la couche de mélange, ainsi qu'une augmentation du temps de vie atmosphérique induit par la réduction de l'ensoleillement en sont les principaux responsables,
- **Echelle journalière** : les concentrations diurnes sont supérieures aux concentrations nocturnes, principalement du fait de la diminution des sources,
- **Echelle horaire** : des pics de concentration de HAP en matinée et en fin de journée sont constatés. Ils sont le résultat d'une circulation automobile plus importante.
- **Echelle spatiale** : les concentrations en HAP peuvent varier significativement selon la distance entre la zone source et la zone réceptrice, la direction et la provenance de la masse d'air. De plus, au sein d'une même zone, des secteurs très localisés (tunnel routier, carrefour très fréquenté), peuvent présenter des concentrations largement supérieures aux concentrations moyennes.

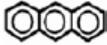
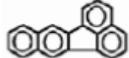
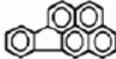
Deux types de HAP sont distingués :

- **les pétrogéniques** : se dit des hydrocarbures présents dans les bruts pétroliers, d'origine naturelle qui se caractérisent par une forte proportion d'hydrocarbures ramifiés.
- **les pyrogéniques** : se dit des hydrocarbures produits par combustion de matière organique (riche en carbone, combustibles fossiles ou bois). Ces hydrocarbures dont l'origine est liée à l'activité humaine, sont considérés comme des polluants primaires. Ce sont les HAP qui prédominent dans l'environnement. Ce sont principalement les composés non-ramifiés.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) propose de suivre principalement 6 HAP. Ceux-ci figurent dans le tableau suivant.

Tableau II : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2003)

Source : <http://www.eau-seine-normandie.fr/>

substance	abréviation	N° CAS	Code SANDRE	molécule	Origine majoritaire
Acénaphthène	ACE	83-32-9	1453		pétrogénique
Anthracène	ANT	120-12-7	1458		pétrogénique
Benzo(a)pyrène	BaP	50-32-8	1115		pyrolytique
Benzo(b)fluoranthène	BbF	205-99-2	1116		pyrolytique
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	191-24-2	1118		pyrolytique
Benzo(k)fluoranthène	BkF	207-08-9	1117		pyrolytique
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IcdP	193-39-5	1204		pyrolytique
Fluoranthène	FLU	206-44-0	1191		mixte
Naphtalène	NAPH	91-20-3	1517		pétrogénique

Les HAP font partie des Polluants Organiques Persistants (POP) car ils se caractérisent par les quatre propriétés suivantes :

- ✓ **Toxicité** : elles présentent un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine
- ✓ **Persistance dans l'environnement** : ils sont généralement peu dégradés dans l'environnement naturel ou par les organismes vivant
- ✓ **Bioaccumulation** : ces molécules s'accumulent dans les tissus vivants du fait de leur faible solubilité aqueuse et leur forte solubilité dans les lipides. De façon générale, lorsque la masse moléculaire de ces composés augmente, leur solubilité dans l'eau diminue alors que leur caractère lipophile augmente.
- ✓ **Transport longue distance** : du fait de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces composés semi-volatils peuvent se déplacer sur de longues distances et se déplacer loin des lieux d'émission, typiquement des milieux chauds (à forte activité humaine) vers les milieux froids.

Dans le cadre de la CEE-NU et de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique longue distance, le protocole d'Aarhus adopté en 1998 vise une réduction des émissions de HAP en dessous des niveaux de 1990.

La Commission européenne a par ailleurs adopté la directive 2004/107/CE concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant (directive fille de la directive-cadre 96/62/CE sur l'évaluation et la gestion de l'air ambiant). Cette directive établit, à l'horizon 2012, des valeurs cibles pour les concentrations dans l'air ambiant des métaux lourds et du benzo(a)pyrène ($1\text{ng}/\text{m}^3$) utilisé comme traceur du risque cancérigène lié à ces polluants.

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES HAP :

Le transport et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques.

Remarque : La migration et l'évolution de ces substances est aussi fonction des propriétés physico-chimiques du milieu récepteur et des populations microbiennes en présence.

Les propriétés physico-chimiques se révèlent très utiles pour évaluer l'impact potentiel des HAP dans l'environnement. Elles vont notamment permettre de mieux prévoir leur répartition, ainsi que leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, atmosphère, végétaux, êtres vivants). Les HAP sont des composés non polaire, stables et ayant une faible volatilité. Il en résulte que les HAP sont hydrophobes, et persistants. Généralement, ces tendances s'accroissent lorsque la masse molaire augmente.

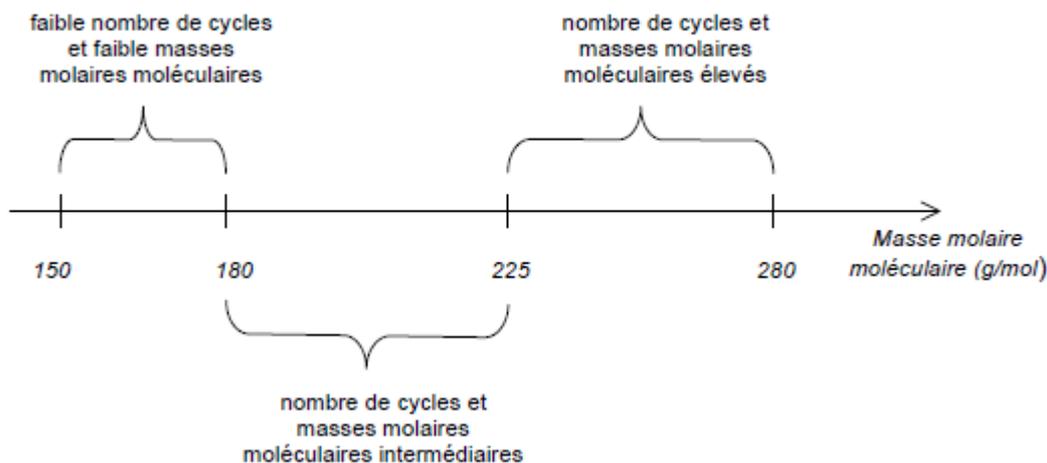
D'après les paramètres caractéristiques des HAP, une fois émis dans l'atmosphère, ces composés vont avoir tendance à s'accumuler dans les différents compartiments solides de l'environnement (sol, sédiment, matières en suspension). De plus, leur caractère lipophile leur permet d'être facilement transférés dans les différents compartiments de la chaîne alimentaire.

La plupart des HAP sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau, peu mobiles dans le sol car facilement adsorbés. Ces substances sont stables (hydrolyse négligeable) mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu.

Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques.

Les principaux paramètres couramment utilisés pour prédire la distribution des composés organiques, dans les différents compartiments environnementaux sont :

Propriétés physiques	Tension de vapeur saturante (P°L)	Reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser.
	Solubilité	<p>Donne une idée de la capacité d'une molécule organique à se dissoudre dans l'eau. (Caractère Polaire)</p> <p>De l'ordre du µg/l : solubilité faible</p> <p>De l'ordre du mg/l : solubilité moyenne</p> <p>De l'ordre du g/l : solubilité importante</p> <p>En général, les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et 10-4 mg/l pour les plus lourds.</p>
	constante de Henry (K_H) : $C_{air(eq)}/C_{eau(eq)}$	Caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse
	Coefficient de partage du carbone organique (K_{oc})	Indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment
	Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) $K_{ow} = C_{octanol} / C_{eau}$	<p>Affinité d'un composé pour la matière organique. Prévoir leur bioaccumulation</p> <p>Estimer la migration des HAP vers des lipides.</p> <p>Permet d'évaluer le caractère polaire des molécules</p> <p>logK_{ow} < 1,5 : substances non bioaccumulables</p> <p>logK_{ow} > 3 substances bioaccumulables</p>
	Facteur de Bioconcentration : BCF $BCF = C_{mat.vivante} / C_{eau}$	Donne la tendance qu'a une molécule à se bioaccumuler dans un organisme vivant donné.
Propriétés chimiques <i>Les HAP peuvent être classés en trois groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires</i>	HAP de faibles masses molaires moléculaires	De l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène – solubilité et volatilité la plus élevée,
	HAP de masses molaires moléculaires intermédiaires	de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène
	HAP à masses molaires moléculaires élevées	de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3,cd)pyrène – sorption la plus forte.



VALEURS RÉGLEMENTAIRES ET RECOMMANDATIONS DE L'OMS

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à 0,1 µg/l pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3- cd)pyrène.

Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg/l.

Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2 µg/l pour les 6 HAP de la liste présentée ci-dessus (fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène, avec une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de 0,7 µg/l (WHO).

TOXICITÉ DES HAP

PROPRIÉTÉS CANCÉRIGÈNES ET MUTAGÈNES

La toxicité des HAP peut être aiguë, faible ou modérée selon le composé considéré. Aux vues des concentrations auxquelles sont exposées les populations, les risques toxiques associés aux HAP sont généralement liés à une exposition chronique.

Les risques les plus importants liés aux HAP sont leur effet mutagène et cancérigène. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'US EPA, et l'Union européenne.

Plusieurs mélanges de HAP en atmosphère de travail ont été également classés comme cancérogènes pour l'homme. Parmi les HAP, la toxicité du benzo(a)pyrène est la mieux

documentée et la plus mesurée. Celui-ci a été classé comme cancérigène probable pour l'homme par le CIRC (groupe 2A), sa capacité à induire un cancer du poumon étant reconnue.

Tableau I.3. Potentiel cancérigène des HAP (IARC, 1987, 2002).

HAP	Classement IARC	HAP	Classement IARC
Naphtalène	n.e.	Benzo(k)fluoranthène	2B
Acénaphène	n.e.	Benzo(a)pyrène	2A
Acénaphthylène	n.e.	Dibenz(a,h)anthracène	2A
Fluorène	3	Benzo(ghi)pérylène	3
Phénanthrène	3	Indéno(1,2,3-cd) pyrène	2B
Anthracène	3		
Fluoranthène	3		
Pyrène	3		
Benz(a)anthracène	2A		
Chrysène	3		
Benzo(b)fluoranthène	2B		

2A : probablement cancérigène pour l'homme ; 2B : peut-être cancérigène pour l'homme ; 3 : inclassable quant à la cancérigénicité pour l'homme (possibles mais insuffisamment étudiée) ; n.e. : non étudié.

A ce jour, 8 composés de la famille des HAP sont classés cancérigènes de catégorie 2 par l'Union européenne : le benzo[a]pyrène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[j]fluoranthène, le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène (ou benzo[e]acéphenanthrylène), le benzo[e]pyrène, le chrysène et le dibenzo[a,h]anthracène. Ces HAP sont majoritairement retrouvés sous forme particulaire. A noter que le naphtalène, HAP majoritairement retrouvé sous forme gazeuse, est classé cancérigène de catégorie 3.

MÉTABOLISME

Les HAP présentent un caractère lipophile qui leur permet d'être transférés au sein des réserves lipidiques des organismes et dans les membranes cellulaires (essentiellement constituées de phospholipides).

La présence de telles molécules entraîne rapidement la réaction des systèmes biochimiques de détoxification dont le rôle est de rendre hydrosolubles ces composés dangereux, afin de faciliter leur excrétion par voie rénale, biliaire ou branchiale.

Dans l'organisme, certains tissus cellulaires, en particulier les tissus pulmonaires, hépatiques et cutanés, contiennent donc des enzymes chargées de catalyser une série de réactions permettant de détoxifier les composés nocifs présents.

En ce qui concerne les HAP cancérigènes, les réactions de détoxification est catalysée par le CYP1A1, qui appartient à une famille d'enzymes appelées cytochromes P450.

Le benzo(a)pyrène se liait préférentiellement au gène suppresseur humain p53 dans les cellules épithéliales bronchiques. Ce gène suppresseur est alors muté et s'exprime anormalement. Il perd alors son rôle protecteur contre la prolifération de cellules malignes. Il est important de noter que les propriétés cancérigènes des HAP dépendent essentiellement de

la structure du composé considéré. Plusieurs facteurs favorisent le caractère cancérigène : le nombre de cycles (ce sont les HAP à 4 noyaux aromatiques ou plus qui sont généralement cancérigènes), l'arrangement stérique de la molécule (les molécules planes sont moins toxiques). De plus, pour être cancérigène, le HAP doit posséder une région «baie» et être dissymétrique.

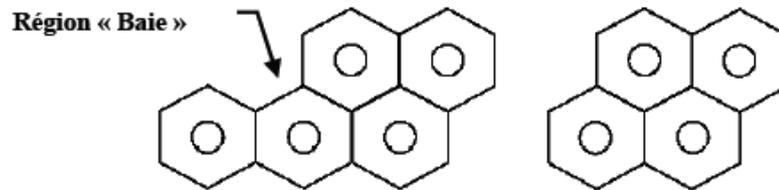


Figure I.2. Structures chimiques du benzo(a)pyrène (cancérigène) et du pyrène (non cancérigène).

Cette configuration gouverne les modalités d'oxydation de la molécule en raison des zones à forte densité électronique.

BENZO[A]PYRÈNE :

Lien vers fiche identification du BaP : www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2720

Lien vers fiche toxicologique du Benzo[a]pyrène : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/FT%20144/\\$file/ft144.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/FT%20144/$file/ft144.pdf)

Synonymes: Benzo[def]chrysène, 3,4-benzopyrene, 3,4-benz[a]pyrene, 3,4-benzopyrene, BaP

Classification CMR : C2, M2, R2

Famille chimique : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP)

Formule brute : C₂₀H₁₂

Formule semi-développée :



Classification CMR selon la directive 67/548/CEE modifiée :

- ✓ Cancérogène de catégorie 2,
- ✓ Mutagène de catégorie 2,
- ✓ Reprotoxique de catégorie 2

Classes de danger CMR selon le règlement CLP :

- ✓ Cancérogénicité catégorie 1B
- ✓ Mutagénicité sur les cellules germinales catégorie 1B
- ✓ Toxicité pour la reproduction catégorie 1B

Classification CIRC : Groupe 1

Numéro index : 601-032-00-3

Pictogramme(s) de danger selon la directive 67/548/CEE modifiée :



Phrases de risques selon la directive 67/548/CEE modifiée :

R45 - Peut provoquer le cancer

R46 - Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires

R60 - Peut altérer la fertilité

R61 - Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant

R43 - Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau

R50-53 - Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique

Pictogramme(s) de danger selon le règlement CLP :



Mentions de danger selon le règlement CLP :

H350 - Peut provoquer le cancer

H340 - Peut induire des anomalies génétiques

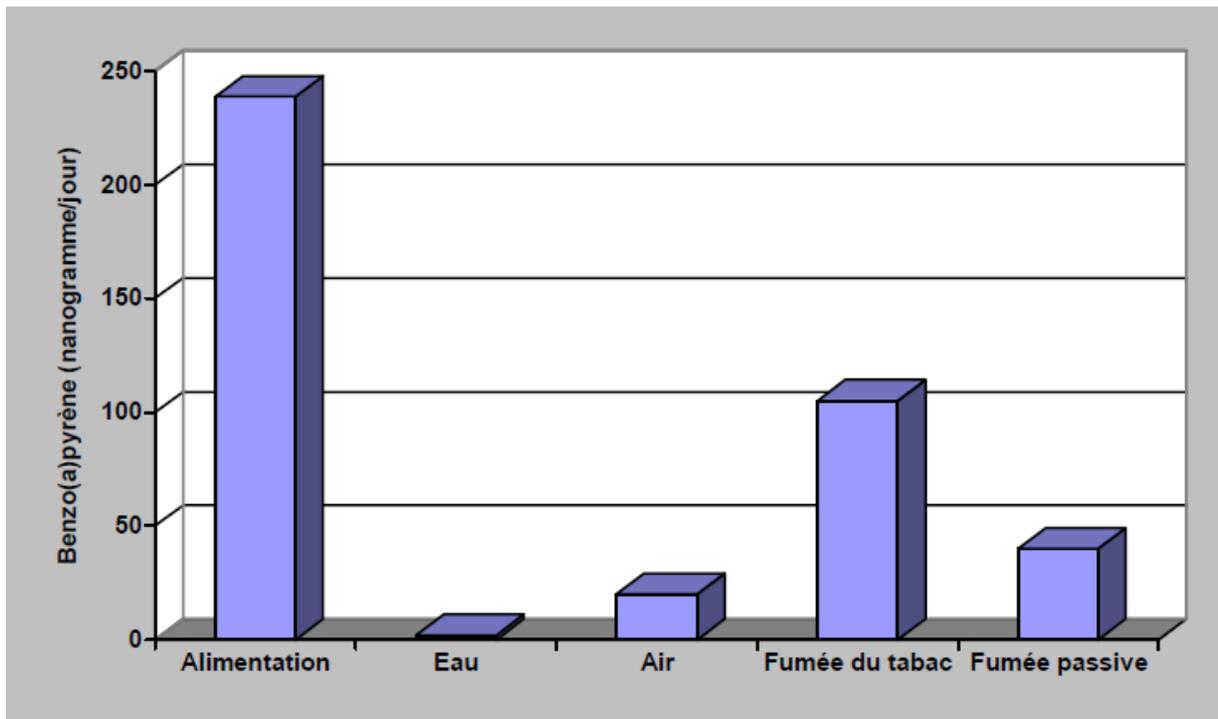
H360FD - Peut nuire à la fertilité et au fœtus

H317 - Peut provoquer une allergie cutanée

H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Classification selon la directive 2004/73/CE du 29 avril 2004 (portant **29ème adaptation** au progrès technique de la directive 67/548/CE).



Quantité moyenne de benzo(a)pyrène absorbé chaque jour à partir de différentes sources.

SOURCES :

- ✓ CITEPA / format SECTEN – avril 2010
- ✓ http://www.receto.dk/People/~/~media/Receto/docs/pdf/Thesis/2007_Frederik_Reichenberg.ashx
- ✓ B. TEMIME-ROUSSEL, contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube DENUDER ANNULAIRE - novembre 2002 – tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/19/76/PDF/TheseBriceTemime.pdf – consulté le 21 novembre 2010
- ✓ www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2720
- ✓ <http://www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/05582/index.html?lang=fr>