

# Le point des connaissances sur les transferts de polluants organiques dans la chaîne alimentaire

G. Rychen, J. Fismes, C. Feidt, C. Schwartz

► **To cite this version:**

G. Rychen, J. Fismes, C. Feidt, C. Schwartz. Le point des connaissances sur les transferts de polluants organiques dans la chaîne alimentaire. Journées techniques nationales ADEME, Mar 2004, Paris, France. hal-02763805

**HAL Id: hal-02763805**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02763805>**

Submitted on 4 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Le point des connaissances sur les transferts de polluants organiques dans la chaîne alimentaire

Guido RYCHEN<sup>1</sup>, Joëlle FISMES<sup>2</sup>, Cyril FEIDT<sup>1</sup> et Christophe SCHWARTZ<sup>2</sup>

ENSAIA-INPL, Laboratoire de Sciences Animales<sup>1</sup>

Laboratoire Sols et Environnement<sup>2</sup> UMR INRA,

2 avenue de la forêt de Haye, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy

## INTRODUCTION

Les activités anthropiques et certains phénomènes naturels entraînent la libération dans l'environnement de molécules ou d'éléments susceptibles de contaminer différents maillons de la chaîne alimentaire. Les rejets de Polluants Organiques Persistants (POP) en sont une illustration à grande échelle que ce soit avec les crises 'dioxines' dans le poulet, le lait et le poisson, ou les marées noires récentes. Le terme polluant rappelle que ces molécules entraînent des déséquilibres au sein des écosystèmes et peuvent *in fine* générer un risque pour le consommateur. Les polluants organiques de type hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont d'origines naturelle ou anthropique. Leur production était en équilibre avec leur dégradation jusqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle, puis ils se sont accumulés dans l'environnement suite au développement des activités industrielles. Etant donnée la faible solubilité des HAP, leurs puits ultimes sont le sol en système terrestre et les sédiments en système aquatique. Dans les pays industrialisés, les HAP sont essentiellement présents à proximité des zones industrielles, au niveau des zones résidentielles et des infrastructures routières et dans les zones de décomposition des plantes à lignine comme les forêts. Les HAP sont toxiques par eux-mêmes ou par leurs produits de dégradation. Leur dissémination dans l'environnement peut alors engendrer des risques pour les écosystèmes et l'Homme. Le risque peut se définir comme la probabilité qu'un effet spécifique ou un danger se réalise dans des conditions particulières. Les études toxicologiques cherchent à mettre en relation un niveau d'exposition et une probabilité d'occurrence du danger, donc un lien exposition – risque. Les Laboratoires L.S.A. (Sciences Animales) et L.S.E (Sols et Environnement) de l'ENSAIA-INPL n'ayant pas pour vocation première de contribuer à l'identification du potentiel dangereux de substances, leur action se situe dans l'évaluation de la biodisponibilité des polluants et de l'exposition *via* les aliments d'origine végétale ou animale. Notre contribution à l'évaluation du risque est donc ciblée principalement sur l'évaluation de la contamination des aliments. Si elle est avérée, il s'agit alors de la quantifier mais elle peut être potentielle et faire appel à une démarche anticipative liée à de nouvelles pratiques humaines (épandage des boues de station d'épuration, nouveaux pesticides, cultures sur terres potentiellement polluées). Il y a donc nécessité d'établir des lois de réponse permettant de faire correspondre un niveau de contamination d'un aliment à un niveau putatif de contamination des matrices environnementales. Ces lois de réponse une fois explicitées deviennent un outil de gestion du risque pour les décideurs. Les recherches menées jusqu'à présent ont permis de générer des données descriptives et explicatives sur le transfert des HAP dans les systèmes "sol-plante" et dans les systèmes "fourrage-lait".

## CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

Connaître les facteurs d'accumulation des HAP dans les végétaux est indispensable pour évaluer le risque d'exposition de l'animal et de l'Homme. Si l'exposition par inhalation est non négligeable, l'alimentation est la voie prépondérante d'exposition de l'Homme. Au niveau du régime alimentaire, l'ingestion de végétaux contribue pour 60-70% à l'exposition globale. Il existe différentes voies de contamination des végétaux par les HAP : (1) le prélèvement racinaire suivi éventuellement d'une translocation dans la plante *via* les vaisseaux du xylème, (2) la volatilisation des molécules à partir du sol suivi d'un prélèvement foliaire de la

phase gazeuse, (3) la contamination directe des organes aériens par déposition humide ou sèche de molécules xénobiotiques ou encore (4) la remise en suspension de particules polluées de sol sec ou humide par l'action du vent ou de la pluie (effet de « splashing »), suivi d'un prélèvement foliaire.

**Absorption racinaire des HAP** La pénétration puis le transfert de substances dans une plante implique le franchissement de différentes barrières biologiques, que ce soit au niveau des racines ou des parties aériennes. Les parois pecto-cellulosiques peuvent se comporter comme un piège physique grâce aux mailles que constituent les polymères, ou comme un piège chimique grâce à diverses liaisons. L'entrée de molécules organiques dans les racines peut se faire soit de façon passive, par diffusion et avec le flux de transpiration, soit de façon active grâce à des transporteurs. Dans le cas des HAP, aucun transporteur n'a été mis en évidence, et compte tenu des propriétés physico-chimiques de ces molécules et des composés cellulaires des racines, l'absorption racinaire des HAP se fait probablement par effet d'entraînement dans le flux hydrique. Des auteurs ont montré que l'absorption de composés non-ionisés par les racines (décrite par le facteur de concentration racinaire : FCR = concentration d'une molécule dans les racines / concentration de la molécule dans la solution du sol) était corrélée en particulier à la lipophilicité de ces molécules (exprimée par le log Kow). D'autre part, ces résultats ayant été validés avec des racines vivantes ou mortes, les molécules organiques lipophiles sont probablement en grande partie adsorbées (partition entre la solution du sol et les composés lipophiles des racines) et non absorbées par les racines. Le FCR des HAP étant élevé, on peut donc en déduire une forte affinité des constituants cellulaires des racines pour ces molécules. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de HAP dans les racines de plantes poussant sur des terrains contaminés par des HAP ou sur des solutions contenant des HAP. Des auteurs ont ainsi mis en évidence un transfert sol/plante (blé) de B(a)P et de 3,4-benzofluoranthène, le comportement de ces 2 HAP vis à vis de l'absorption étant cependant très différent : la concentration en B(a)P des plantes est non corrélée à la teneur en B(a)P du sol (concentration dans les plantes à peu près identique quelle que soit celle du sol), alors que la concentration en 3,4-benzofluoranthène des plantes augmente avec le niveau de contamination du sol, et qu'à même concentration dans le sol, on retrouve beaucoup plus de 3,4-benzofluoranthène dans les plantes. Les résultats concernant la possibilité d'absorption racinaire des HAP par les plantes sont cependant très contradictoires et de nombreux auteurs ne montrent à l'inverse aucun prélèvement racinaire de HAP par les plantes.

**Prélèvement des HAP par voie aérienne** Les HAP sont des composés semi-volatils, présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse et/ou liés à des particules. Ils peuvent donc pénétrer dans les végétaux par les stomates (forme gazeuse) ou suite à une contamination des feuilles par des dépôts secs (poussières en suspension) ou humides (éclaboussures avec des particules de terre contaminée lors de fortes pluies). La pénétration des HAP dans les organes aériens dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques : poids et volume moléculaires, volatilité et lipophilicité. Le prélèvement des HAP par voie foliaire est considéré par la plupart des auteurs comme la voie majeure de contamination des plantes par les hydrocarbures du fait de la surface importante du feuillage, de la possibilité de pénétration des HAP sous forme gazeuse via les stomates et de l'affinité des constituants présents à la surface des feuilles pour les molécules lipophiles. La pénétration foliaire des HAP expliquerait en grande partie la contamination importante des organes aériens des plantes cultivées à proximité des grands axes routiers et des zones industrielles, et également la présence de HAP dans des plantes poussant en des lieux très éloignés de toute source de production (transport des HAP dans l'atmosphère).

**Pénétration, mobilité et métabolisme dans les plantes** Le transport des HAP, que ce soit *via* les vaisseaux du xylème ou du phloème, dépend de la capacité des plantes à dégrader plus ou moins ces molécules en composés plus mobiles qui ne sont pas pour autant moins toxiques. Parvenus dans le cytoplasme des cellules, les xénobiotiques peuvent être soumis à différents phénomènes non exclusifs, dont l'intensité dépend de la nature de la

molécule et du métabolisme de la plante. Ils peuvent ainsi être métabolisés, et/ou compartimentés au sein des différents organites de la cellule, et/ou adsorbés (de façon souvent réversible) sur des structures cellulaires et les membranes, et/ou encore transportés vers d'autres tissus d'une cellule à une autre par diffusion (transport symplastique) ou *via* le xylème après efflux hors de la cellule. Les plantes sont capables de métaboliser les cycles benzéniques des HAP, au niveau des cellules racinaires comme dans les cellules des parties aériennes. L'intensité de ce métabolisme est cependant très variable d'une espèce à une autre. Il a cependant été mis en évidence la dégradation des HAP chez de nombreuses espèces de plantes : maïs, haricot, pois, concombre, potiron, ray-grass, vesce, dactyle. Chez ces diverses plantes, de 2 à 18 % du B(a)P assimilé au niveau des racines comme des feuilles est métabolisé, essentiellement en acides organiques (de 2,1 à 62,2 % du B(a)P dégradé), en acides aminés (plus de 18 %) et en CO<sub>2</sub> (plus de 9 %), produit ultime de dégradation.

**Biodisponibilité des HAP pour le ruminant laitier** Les voies potentielles de contamination du ruminant laitier en micropolluants organiques sont l'ingestion, l'inhalation et l'absorption par contact cutané. Chez la vache en lactation, l'exposition par inhalation d'air contaminé et par ingestion d'eau polluée sont des voies de contamination négligeables face à celle de l'alimentation. L'inhalation contribuerait pour moins de 1 % de la prise de micropolluants organiques d'un troupeau laitier exposé à des teneurs normales dans l'environnement. L'absorption cutanée de polluants organiques présents dans le sol ou les végétaux n'a pas été étudiée, mais plusieurs études menées sur des animaux de laboratoire suggèrent que cette exposition est négligeable. De ce fait, les recherches doivent s'orienter vers la contamination du ruminant via la voie alimentaire, c'est à dire via l'ingestion d'herbe ou de sol. En effet, une part non négligeable (1-10%) de sol est ingérée par le ruminant laitier en période de pâture.

La biodisponibilité d'un micropolluant du sol pour un organisme dépend de la mobilisation de ce dernier provenant d'une matrice solide (sol, boue...) sous les conditions physiologiques du tractus digestif de cet organisme. En général, seule la fraction mobilisable du polluant est disponible pour l'absorption dans le tractus digestif, tandis que la fraction restante, souvent fixée à des particules indigestibles quitte le corps sans aucun effet pour l'animal. L'estimation de la biodisponibilité des HAP dans le sol est fonction des propriétés du sol, de la durée de persistance du micropolluant dans le sol et probablement du modèle animal utilisé pour l'estimer. Aucune étude ne fait référence à la biodisponibilité des HAP du sol pour le ruminant.

Les concentrations en HAP des végétaux sont généralement très inférieures aux concentrations analysées dans les sols sur lesquels ils se développent. Des ratios de concentration végétal-sol entre 0,002 et 0,64 ont été rapportés pour le benzo[a]pyrène en zone industrielle urbaine. Une importante décroissance de ces ratios de concentration végétal-sol a été observé au cours de ce siècle dans une station expérimentale de Rothamsted (UK). Enfin dans les pâtures lorraines situées à proximité de voies routières, ce ratio est voisin de 0,3. Cependant, même si les végétaux sont moins contaminés en HAP que les sols sur lesquels ils évoluent, il n'en reste pas moins qu'ils sont l'aliment principal du ruminant (environ 15 kg de matière sèche quotidienne par bovin adulte alors que l'ingestion involontaire de sol avoisine les 500 g par jour). Ainsi, la biodisponibilité des HAP des végétaux pour le ruminant semble être un élément déterminant dans l'évaluation du risque de la contamination par voie alimentaire. A notre connaissance, aucune référence bibliographique n'est disponible sur ce sujet.

## **APPROCHE EXPERIMENTALE DES RISQUES DE TRANSFERT DES HAP AUX PLANTES**

Les retours d'expérience sur les études de risque menées jusqu'à présent sur des sites pollués ont montré, dans le cas de scénarii où l'une des voies d'exposition des cibles est

relative à la contamination de la chaîne alimentaire (reconversion de friches industrielles en zones pavillonnaires avec potager, irrigation de cultures maraîchères...), que l'ingestion de fruits et légumes auto-produits est à la fois l'une des voies d'exposition prépondérantes et l'une pour laquelle l'incertitude sur l'évaluation du risque est la plus forte, en particulier pour les substances organiques. L'étude des transferts de polluants organiques dans les plantes potagères en mettant en œuvre une approche de terrain et une approche analytique a été réalisée dans le cadre du programme ADEME SACARTOM avec comme support la station expérimentale du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Fiches Industrielles (GISFI). Pour la santé humaine, le risque d'exposition par ingestion de fruits et légumes auto-produits est la voie de contamination prépondérante pour des scénarios de reconversion des friches industrielles en zones résidentielles avec installation de jardins potagers. Les objectifs de l'étude sont de définir et de tester plusieurs méthodes permettant de prédire la contamination, par des HAP de végétaux consommables provenant de potagers installés dans la zone d'influence d'un site pollué. Les travaux visent également à donner les bases d'une méthodologie d'évaluation des risques de transferts de polluants dans la chaîne alimentaire. Quatre sous-projets complémentaires ont été menés visant chacun à déterminer et à quantifier les flux potentiels de polluants vers les plantes : (1) l'étude des plantes sauvages présentes sur des sites pollués et analogues à des plantes potagères, (2) la mise en culture de plantes potagères sur des sols pollués issus des sites préalablement prospectés, (3) l'évaluation d'outils de modélisation des phénomènes de transfert sol-végétaux, (4) la mise au point de protocoles d'extraction sélective des polluants. Cette dernière approche ne sera pas présentée ici.

La première étape a consisté en la sélection des sites d'études pour le prélèvement de terres contaminées par des HAP. Simultanément, une étude phytosociologique, réalisée par l'Université de Metz, a permis de connaître les espèces végétales sauvages présentes sur deux friches industrielles choisies. Les concentrations en polluants recherchées pour l'étude étaient de  $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$  de benzo(a)pyrène sous forme de pollutions indirectes par proximité/déversement ou de pollutions anciennes sur site réhabilité. Un lot de terre commun a été sélectionné, échantillonné, préparé et analysé pour ses teneurs en HAP. La concentration des 16 HAP de la liste EPA est de  $207 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$  (B(a)P:  $18,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$ ). Des espèces végétales potagères modèles ont été choisies pour les essais culturels. Les critères de choix de ces plantes ont principalement été la fréquence de consommation par l'homme et le type d'organe consommé (racine, feuille, fruit). Suivant ces critères, cinq espèces ont été étudiées : carotte : légumes "racines" ; laitue, oseille : légumes "feuilles" ; haricot, tomate : légumes "fruits"

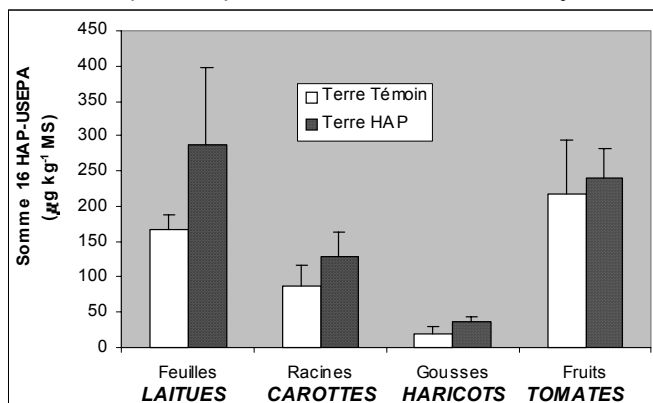
#### **Méthode biologique : analogie d'accumulation de polluants organiques entre des plantes sauvages prélevées *in situ* avec des plantes potagères**

Les inventaires floristiques montrent une végétation typique des milieux rudéralisés, avec la présence d'espèces peu exigeantes au niveau de leurs conditions de développement. On note d'ailleurs une phénologie normale pour ces espèces. En ce qui concerne les plantes sauvages analogues, sept espèces ont pu être sélectionnées ; six d'entre elles appartiennent à la même famille que des espèces potagères. Ces espèces végétales étaient toutes présentes sur les sites et sont facilement reconnaissables, ce qui facilitera à terme la mise en œuvre, sur d'autres sites, de cette approche dans le cadre d'un diagnostic. Par ailleurs, ces différentes espèces correspondent aux différents organes consommés dans le cadre de la culture de leur analogue potager. Ainsi, le Plantain lancéolé a été choisi en raison de son omniprésence sur les sites, de sa forte production de biomasse foliaire et de son intérêt en tant qu'espèce fourragère. La Carotte sauvage (analogue directe de la carotte cultivée) correspond à une consommation des racines ; l'Achillée millefeuille (analogue de la laitue, Composées) à une consommation des feuilles ; la Vesce des haies et le Lotier corniculé (analogues du haricot, Légumineuses) à la consommation des fruits. Les teneurs en HAP des parties aériennes des espèces sauvages prélevées *in situ* sont du même ordre de grandeur que celles des parties aériennes des espèces potagères cultivées sur les mêmes terres (feuilles laitues/feuilles achillées ; gousses haricots/parties aériennes vesces/parties

aériennes lotiers). Les teneurs en HAP des carottes varient d'un facteur 1 à 10 selon la variété cultivée (carotte sauvage / carotte maraîchère) et le mode de culture (en pots / en bacs / sur le terrain). Les teneurs en polluants organiques des tissus aériens de plantes sauvages sont donc des indicateurs prédictifs des risques inhérents à la culture de plantes potagères ou maraîchères sur ces mêmes terres. Cette analogie entre plantes sauvages et plantes cultivées est moins évidentes en ce qui concerne les organes de réserve souterrains.

**Méthode biologique : essais culturaux en conditions contrôlées** Les effets réels des terres industrielles sur la croissance et les teneurs en polluants organiques dans les organes des plantes potagères ont été mesurés à partir d'essais culturaux. Six espèces potagères ont été cultivées en vases de végétation en conditions contrôlées et deux espèces ont été cultivées, parallèlement à leurs analogues sauvages, en bacs placés en conditions climatiques réelles. Les pratiques culturales étaient proches de celles habituellement mises en œuvre par des jardiniers amateurs. Dans les conditions contrôlées de nos expériences, en vases de végétation et en bacs, les plantes se sont développées normalement, sans présenter de symptômes particuliers de phytotoxicité quelles que soient les terres industrielles ou témoin testées. Pour les plantes cultivées en vases de végétation sur terre industrielle de cokerie, les teneurs en HAP des feuilles sont similaires pour l'ensemble des espèces potagères (0,5 à 0,7 mg kg<sup>-1</sup> MS). Néanmoins, les teneurs dosées dans les racines sont largement supérieures (3 à 27 fois) à celles dosées dans les feuilles. Les teneurs en HAP dans les feuilles de laitues sont supérieures à celles mesurées dans les mêmes organes récoltés sur des terres témoins. Par contre, nous n'observons pas d'accumulation significative de HAP dans les fruits des tomates et les gousses de haricots cultivés sur terres polluées par rapport aux mêmes légumes cultivés sur terre témoin non polluées (Figure 1).

**Figure 1.** Teneur en HAP des parties consommables de différents légumes cultivés sur une terre polluée par des HAP et une terre de jardin témoin



Dans nos essais en conditions contrôlées, les transferts depuis le sol sont très majoritaires par rapport à une contamination par dépôts atmosphériques. Il ne faut pas exclure d'éventuelles synthèses endogènes de HAP par des végétaux comme la tomate. Les facteurs de bioconcentration endogène sont de 0,01 pour la terre témoin et de 0,001 pour la terre industrielle de cokerie. La biodisponibilité des HAP est dépendante de leur poids moléculaire. Ainsi, les HAP lourds (5 à 6 cycles) sont accumulés dans le sol et les racines des plantes cultivées et ne sont que très rarement dosés dans les parties aériennes des végétaux. Il y a donc peu de translocation des HAP lourds des parties racinaires vers les parties aériennes, une forte adsorption des HAP lourds sur l'épiderme des racines. Les HAP légers sont absorbés par la plante et transférés vers les parties aériennes et en particulier vers les feuilles. Il n'y a pas de différence significative dans la répartition des HAP par groupes (légers à lourds) dans la terre de friche industrielle de cokerie avant (94,5 ± 37,0 mg kg<sup>-1</sup> MS) et après culture (105,2 ± 32,0 mg kg<sup>-1</sup> MS). Pour la terre témoin non polluée, la teneur en HAP après culture est de 6,1 ± 1,6 mg kg<sup>-1</sup> MS alors que ces molécules étaient indétectables avant culture.

Pour des plantes cultivées en bacs, en conditions climatiques réelles, l'accumulation de HAP est similaire dans les espèces potagères et dans leurs analogues sauvages. Le transfert est limité (1) des feuilles vers les organes souterrains des carottes et (2) des racines vers les organes aériens des haricots. Les transferts du sol vers la plante sont différents en fonction des classes de HAP. Ainsi, les HAP à 2-3 cycles sont transférés des racines vers les feuilles des végétaux. Les HAP à 2 cycles sont transloqués des feuilles vers les organes souterrains de réserve des carottes et vers les organes aériens de stockage des haricots. Les essais menés en parallèle et dans les mêmes conditions de culture avec des plantes potagères et leurs analogues sauvages confirment des transferts de polluants organiques similaires. Cette sensibilité voisine des espèces sauvages et cultivées démontrée *in situ* et en conditions contrôlées permet de proposer l'utilisation des plantes sauvages analogues comme bioindicateurs pour les légumes-feuilles et les légumes-fruits. Si les cultures de plantes potagères sur la terre à tester sont un moyen direct de mesurer le transfert de polluants organiques vers les organes consommés, l'échantillonnage *in situ* et le dosage des polluants dans des plantes sauvages permet d'obtenir une réponse plus rapide, prenant de plus en compte l'hétérogénéité des terres urbaines et industrielles.

**Méthode mathématique : prédiction du transfert par des modèles** A partir de mesures expérimentales, un modèle multimédia (HESP) et quatre modèles physiologistes ont été testés en collaboration avec l'INERIS (Mackay 94 et 97 : racine, tige, feuille : statique ; Cemos-Plant : racine, tige, feuille : statique ; Plant X : racine, tige, feuille, fruit : dynamique). Ces quatre derniers modèles prennent en compte les mécanismes physiologiques impliqués dans le transfert sol-plante des substances alors que HESP repose uniquement sur une relation empirique entre la lipophilicité de la substance et son transfert vers la plante. Les résultats des comparaisons entre les modèles et les valeurs mesurées directement sur les végétaux montrent qu'il est difficile de préconiser un modèle physiologique en particulier. En effet, la pertinence des estimations est fonction de la substance et du type d'organe considérés et peut varier d'un modèle à l'autre. Par ailleurs, la complexité d'un modèle ne garantit pas la pertinence de la prédiction.

## **APPROCHE EXPERIMENTALE DES RISQUES DE TRANSFERT DE HAP DU FOURRAGE AU LAIT**

La famille des HAP non chlorés a été choisie car leur particularité d'être considérés comme fortement métabolisés notamment chez les organismes supérieurs a sérieusement freiné l'étude de leur transfert dans la chaîne alimentaire terrestre. Ces molécules ont néanmoins une toxicité reconnue et sont émises à hauteur de 60 tonnes par an en France. La cible était le transfert en amont de la chaîne alimentaire avec le ruminant laitier comme modèle animal. Dans nos travaux le transfert de la 2,3,7,8-TCDD a souvent servi de point de comparaison avec les HAP.

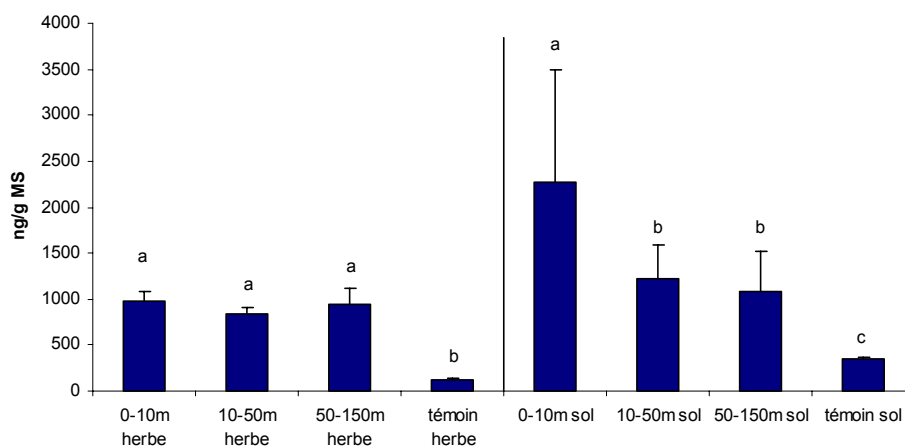
Les approches scientifiques développées se situent à tous les échelons de la chaîne "fourrage-lait" et visent à :

- ✓ déterminer les niveaux de contamination des matrices alimentaires des ruminants laitiers
- ✓ caractériser le devenir et le transfert des micropolluants au sein de l'organisme
- ✓ s'interroger sur la biodisponibilité des HAP du lait.

**Caractérisation des niveaux de contamination en HAP du lait prélevé *in situ*** Les laits d'exploitations agricoles laitières (dont la production est de type conventionnel) situées à proximité de sources mobiles (trafic sur autoroutes, figure 2) et de sources stationnaires (cimenterie, aciérie, incinérateur) ont été collectés en vue de l'analyse de HAP. Des exploitations agricoles "témoins" éloignées de toutes sources de contamination potentielles (30 km) ont également été sélectionnées. Les analyses de HAP (norme NF ISO 15302 : quantification par CGMS en mode "Single Ion Monitoring" utilisant des standards deutérés) ont révélé la présence de HAP dans tous les laits collectés. Les concentrations totales

(somme des HAP détectés) ont varié d'un facteur 1,5 entre les exploitations agricoles exposées à une ou deux sources ( $30 \text{ ng g}^{-1} \text{ MG}$ ) et les exploitations agricoles témoin ( $20 \text{ ng g}^{-1} \text{ MG}$ ) mais ces différences n'ont pas été significatives. Sur les 16 HAP recherchés, seuls 10 composés comportant moins de 4 cycles aromatiques ont été détectés (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène) et 6 seulement l'ont été dans tous les laits (naphtalène, fluorène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène).

**Figure 2.** Niveaux de contamination de l'herbe et du sol en HAP à proximité d'une autoroute ( $70\,000 \text{ véhicules j}^{-1}$ ) *Agronomy, 2002, 23, 1-4*



Du fait que la contamination du lait en HAP provient principalement de l'ingestion de fourrages (herbe, foin) ou de sol contaminés (le ruminant ingérant de petites quantités de sol lorsqu'il est au pâturage) les concentrations en HAP ont également été déterminées dans l'herbe et le sol. Dans l'herbe et dans le sol des sites potentiellement contaminés elles ont toujours été supérieures aux concentrations détectées dans les matrices prélevées sur le site témoin. Les concentrations totales dans l'herbe ont été de  $188 \text{ ng g}^{-1}$  de matière sèche pour l'herbe collectée en bordure d'autoroute et de  $25 \text{ ng g}^{-1}$  de matière sèche pour l'herbe témoin. Les concentrations totales dans le sol ont atteint des valeurs de  $25400 \text{ ng g}^{-1}$  de matière sèche à proximité de l'autoroute alors qu'elles n'étaient voisines que de  $211 \text{ ng g}^{-1}$  de matière sèche pour la zone témoin. Les profils détectés dans la matrice sol ont été semblables pour toutes les sources, en revanche les profils détectés dans l'herbe ont été différents pour le site témoin et les sources d'émission. Dans l'herbe de la pâture témoin les composés à 5 et 6 cycles aromatiques, considérés comme les plus toxiques dans la chaîne alimentaire, n'ont pas été détectés (benzo[e]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]-fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène, benzo[g,l,i]pérylène, indénol[1,2,3-cd]pyrène) alors qu'ils représentaient jusqu'à 30% de la concentration totale dans l'herbe des pâtures proches de sources d'émissions.

**Caractérisation du transfert des HAP ingérés** Le transfert des HAP distribués par voie orale vers le lait a été étudié avec 3 HAP marqués au  $^{14}\text{C}$  choisis en fonction de 2 critères, leurs propriétés physico-chimiques d'une part et leur détection ou non dans les laits et les matrices "fourrage-sol" au préalable. Les molécules retenues sont le Phénanthrène (Phe), le pyrène (Pyr) et le Benzo[a]pyrène (B[a]P) ayant respectivement des  $\log K_{ow}$  de 4,3, 4,5 et 6,5. Une quatrième molécule, la tétrachlorodibenzoparadioxine (ou TCDD) dont le transfert vers le lait est bien connu ( $\log K_{ow} = 6,8$ ) a été utilisée comme référence. Le transfert a été évalué par un suivi de radioactivité dans le sang, les urines, les fèces et le lait de chèvres en lactation pendant 5 jours après un apport unique de HAP ( $2 \cdot 10^6 \text{ Bq}$ ). Les résultats ont indiqué une différence très significative de comportement entre les 4 molécules étudiées (Tableau 1). Notre interprétation repose sur 2 paramètres : l'aptitude à être absorbée qui isole le B[a]P rejeté à 88% dans les fèces et l'aptitude à être métabolisée qui regroupe les 3



HAP non chlorés avec respectivement 53%, 52% et 15 % de la part absorbée rejetée dans l'urine pour le B[a]P, le Phe et le Pyr (la TCDD étant décrite dans la bibliographie comme très faiblement métabolisée n'apparaît quasiment pas dans l'urine). Le taux de radioactivité excrétée dans le lait (5 jours) a été de 7.8% pour la TCDD (absorbée à 80%, non métabolisée, détectée dans le lait), de 1,5% et 1,9% respectivement pour le Phe et le Pyr (absorbés à 75%, très ou assez métabolisés, peu détectés dans le lait) et de 0,2% pour le B[a]P (peu absorbé, probablement fortement métabolisé). Cette étude a montré pour la première fois que la radioactivité liée à des HAP distribués par voie orale à des ruminants en lactation est faiblement mais effectivement transférée vers le lait. Les assertions sur la part de composés métabolisés reposent néanmoins sur une interprétation de la part excrétée par voie urinaire et sur la fraction du lait dans laquelle la radioactivité est présente.

**Tableau 1.** Pourcentage cumulé de la part de radioactivité retrouvée dans le lait, les urines et les fèces (0-103 h) suite à une ingestion unique de HAP et de TCDD ( $2,5 \cdot 10^6$  Bq) chez des chèvres en lactation *International Dairy Journal*, 2002, 1025-1031

% à 103 heures	Phénanthrène	2,3,7,8-TCDD	Pyrène	Benzo[a]pyrène
Lait	1,5	7,8	1,9	0,2
Urine	40,4	0,7	11,4	6,3
Fèces	21,7	20,3	25,5	88,2
Organisme	36,3	71,2	61,2	5,3

**Parts respectives de la molécule et de ses métabolites dans le transfert** Afin de préciser le phénomène de biotransformation des HAP au sein de l'organisme et la partition des molécules natives et de leurs métabolites dans les produits d'excrétion, un apport unique de phénanthrène (200 mg) a été administrée par voie orale chez des chèvres en lactation. La molécule native et ses métabolites ont été recherchés dans le sang, les urines, les fèces, le lait et certains tissus (foie, reins). Les métabolites identifiés ont été les suivants : les 1,2,3,4 et 9 OH-Phe et le 9,10-diOHPhé. La détection et l'identification de ces métabolites ont été rendues possible par l'utilisation de la GCMS et l'HRMS pour les faibles concentrations. Pour ce qui est du lait de chèvre, les concentrations maximales de phénanthrène ( $41 \text{ ng ml}^{-1}$ ) et de ses métabolites ( $209 \text{ ng ml}^{-1}$ ) ont été détectées 7 heures après l'ingestion orale. Les 3- et 2- OHphénanthrène ont été les métabolites majeurs. Ce résultat suggère une importante bio-transformation du phénanthrène. Ainsi, un ruminant laitier exposé par voie orale à une dose élevée de Phe a donc une forte capacité de biotransformation.

**Biodisponibilité des HAP du lait pour l'homme** La question de la disponibilité des HAP des produits animaux pour l'homme est centrale dans la définition de la sécurité des aliments. L'absorption intestinale a été évaluée à l'aide d'une approche in vivo mettant en œuvre le modèle porc muni de cathéters vasculaires (veine porte, artère brachiocéphalique) permettant d'établir les transferts aliment-sang. L'objectif a été de déterminer les cinétiques d'apparition porto-artérielle du benzo[a]pyrène (BaP), du phénanthrène (Phe) et de la TCDD marqués ( $^{14}\text{C}$ ). Les mesures de radioactivité dans le sang veineux et artériel ont indiqué leur passage dans le compartiment sanguin. La radioactivité a été croissante durant les 6 premières heures après l'ingestion avant de diminuer au cours des heures suivantes. Une absorption nette (différence veine - artère positive) concomitante à celle des lipides (pic 5 heures après l'ingestion) a été mise en évidence. Elle a été plus importante pour le BaP et le Phe que pour la TCDD, en raison vraisemblablement d'une lipophilicité plus importante du BaP et du Phe comparativement à la TCDD. Le taux d'absorption du Phe a été 3 et 10 fois plus important que celui du BaP et de la TCDD respectivement.

## CONCLUSION

Nous avons fait le constat de la présence de HAP dans les sols et les végétaux, par exemple dans le cas de parcelles susceptibles d'être destinées à la production de plantes potagères ou de parcelles pâturées par les ruminants ou fauchées pour la récolte de fourrages. Les niveaux de polluants organiques détectés à proximité de différentes sources d'émissions de HAP sont significativement supérieurs à ceux détectés dans des pâtures éloignées de toutes sources de contamination. Les plantes cultivées sur un sol contaminé par d'anciennes activités industrielles peuvent contenir des HAP. La germination et la croissance des plantes ne sont pas affectées par la présence de HAP. Pour la terre testée, les facteurs de bioconcentration étaient très faibles et les teneurs en HAP dans les organes consommés des plantes n'étaient pas significativement différentes de celles mesurées sur des sols non pollués. La voie de contamination aérienne ou l'adhésion de particules de terre polluée sur les organes des végétaux semblent prédominantes par rapport à l'absorption des HAP par la voie racinaire. Le transfert des HAP à l'animal peut alors s'effectuer *via* la plante ou *via* l'ingestion directe de terre. Le transfert vers le lait dépend ensuite des molécules de HAP qui subissent une biotransformation substantielle dans l'organisme. Lors de la consommation de lait, il y aura une absorption intestinale différentielle des POPs contenus dans cet aliment.

## Remerciements

Les travaux ont été réalisés transversalement au sein d'une Jeune Equipe de recherche formée entre le LSA et le LSE de l'ENSAIA-INPL, avec le soutien de la Région Lorraine (CPER, Equilibre homme environnement « Gestion durable et sûre des agro-ressources et des ressources environnementales », programme CEFI/GISFI). Les auteurs remercient également la Communauté Urbaine du Grand Nancy et l'ADEME (programme SACARTOM et Convention ADEME/INPL 0375C0070) pour leur aide financière aux recherches menées sur la dynamique des polluants organiques dans le système sol-plante-animal.

## Pour aller plus loin

Crépineau C, G.Rychen, C. Feidt, Y. Le Roux, E. Lichtfouse, F. Laurent, 2002. Contamination of pastures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the vicinity of a highway. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4841-4845

Crépineau C, Rychen G, 2002. Assessment of soil and grass polycyclic aromatic hydrocarbons contamination levels in agricultural fields located near a motorway and an airport. *Agronomy*, 23, 1-4

Fimes J., C. Schwartz, C. Perrin-Ganier, J.L. Morel, A.-M. Charissou, M.-J. Jourdain, 2003. Risk of contamination for edible vegetables growing on soils polluted by PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds*, accepté

Fimes J., Perrin-Ganier C., Empereur-Bissonnet P., et Morel J.L.. 2002. Soil-to-root transfer and translocation of PAHs by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual* 3 : 1649-1656

Fimes J., Schwartz C., Bispo A., Caussanel J.P., Empereur-Bissonnet P., Hulot C., Jager C., Jourdain M.J., Marot F., Morel J.L., Perrin-Ganier C. 2002. Contamination des végétaux exposés à des sites pollués par des substances organiques. Actes de la première rencontre nationale ADEME de la recherche sur les sites et sols pollués, Paris

Grova N, Feidt C, Crépineau C, Claire Laurent, PE Lafargue, A. Rachimi, G.Rychen, 2002. Influence of potential PARs emissions sources on milk contamination. *Journal of Food and Agricultural Chemistry*, 50, 4640-4642

Grova N, Feidt C, Laurent C, Rychen G, 2002. <sup>14</sup>C Milk, urine and faeces excretion kinetics in lactating goats after an oral administration of <sup>14</sup>C PAHs. *International Dairy Journal*, 12, 1025-1031

Rychen G, Laurent C, Feidt C, Grova N, Lafargue PE, Rachimi A, Laurent F, 2002. Milk-arterial transfer of PCDDs and PCDFs in pigs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (6) 1695-1699

Schwartz C., K.D. Fetzer, J. Kubiniok, and J.L. Morel. 2000. Availability of pollutants in garden soils. *Proceedings of the SUITMA Conference, Essen* : 485-490