

BENZO[a]PYRÈNE

Dernière mise à jour 26/07/2006

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - R. DIDERICH - R. DUJARDIN - C. HULOT - G. LACROIX -
M.H. LAMY - J.P. LEFEVRE - S. LEVEQUE - H. MAGAUD - S. TISSOT

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer

BENZO[a]PYRÈNE

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	4
1.1 Identification/caractérisation	4
1.2 Principes de production	4
1.3 Utilisations	4
1.4 Principales sources d'exposition	4
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	6
2.1 Paramètres physico-chimiques	6
2.2 Comportement	7
2.2.1 Dans l'eau	7
2.2.2 Dans les sols	7
2.2.3 Dans l'air	7
2.3 Persistance	7
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	9
2.4.1 Organismes aquatiques	9
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	9
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	10
3.1 Devenir dans l'organisme	11
3.2 Toxicologie aiguë	12
3.3 Toxicologie chronique	12
3.3.1 Effets systémiques	12
3.3.2 Effets cancérigènes	14
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	15
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	16
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	17
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	18
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	20

BENZO[a]PYRÈNE

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	21
4.1.1 Organismes aquatiques	21
4.1.2 Organismes terrestres	21
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	22
4.2.1 Organismes aquatiques	22
4.2.2 Organismes terrestres	23
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	23
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	23
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	23
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail	24
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	24
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	24
5.4.2 Qualité de l'air	24
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	25
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	26
Propositions de l'INERIS	26
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	26
6.1 Familles de substances	26
6.2 Principes généraux	26
6.2.1 Échantillonnage	28
6.2.2 Extraction	26
6.2.3 Dosage	26
6.3 Principales méthodes	29
6.3.1 Présentation des méthodes	29
6.3.3 Tableau de synthèse	37
7. BIBLIOGRAPHIE	37

BENZO[a]PYRÈNE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Benzo[a]pyrène $C_{20}H_{12}$ 	50-32-8	200-028-5	B[a]P Benzo[def]chrysène Benz[a]pyrene 3,4-benzopyrene 3,4-benz[a]pyrene 3,4-benzopyrene	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

1.2 Principes de production

Le benzo[a]pyrène n'est produit qu'en très petite quantité, par distillation fractionnée de charbon bitumineux renfermant des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HSDB, 2000).

1.3 Utilisations

Le benzo[a]pyrène entre dans la fabrication de produits étalons. Il est utilisé en très faibles quantités dans certains laboratoires d'analyse ou de toxicologie (INRS, 1997).

1.4 Principales sources d'exposition

Le benzo[a]pyrène est présent dans les combustibles fossiles. Il est également formé lors de combustions incomplètes puis rejeté dans l'atmosphère où il est présent majoritairement dans la phase particulaire du fait de sa tension de vapeur extrêmement faible. Dans l'atmosphère, la phase vapeur dépasse rarement 10 % de la concentration totale en benzo[a]pyrène.

Les sources naturelles d'émission sont les éruptions volcaniques et les feux de forêts. Le benzo[a]pyrène est également synthétisé par des plantes, des bactéries et des algues.

Sa présence dans l'environnement est d'autre part d'origine anthropique : raffinage du pétrole, du schiste, utilisation du goudron, du charbon, du coke, du kérosène, sources d'énergie et de chaleur, revêtements routiers, fumée de cigarette, échappement des machines à moteur thermique, huiles moteur, carburants, aliments fumés ou grillés au charbon de bois, huiles, graisses, margarines, etc...

BENZO[a]PYRÈNE

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 10 pg/m ³ (1)
Eau	
-eaux de surface mers rivières	0,01 à 0,1 ng/L(1) ≈ 1 ng/L(1)
-eaux de pluie	≈ 10 ng/L(1)
Sol	≈ 2 µg/kg(1)
Sédiments	
-sédiments marins -sédiments de rivières	≈ 1 µg/kg(1) (2)

(1) Valeur estimée sur la base de données fournies par HSDB (2000).

(2) Les données disponibles (0,2 ng/kg à 4,5 mg/kg) sont trop dispersées pour fixer une valeur.

BENZO[a]PYRÈNE

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	1 ppm = 10,3 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,0969 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	Non concerné		
Masse molaire (g/mol)	252,3		HSDB (2000), Lide (1998), Verschueren (1996)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	475		INRS (1997)
Pression de vapeur (Pa)	7,3 10 ⁻⁷ à 25°C	6,6 - 7,5 10 ⁻⁷ à 20-25°C	Mabey <i>et al.</i> (1982) Murray <i>et al.</i> (1974), STF (1991)
Densité -vapeur (par rapport à l'air)	Non concerné		
-solide	1,351		ATSDR (1995), HSDB (2000)
Tension superficielle (N/m)	Non concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non concerné		
Solubilité (mg/L) dans l'eau	3.10 ⁻³ à 25 °C	1,6 - 4,3.10 ⁻³	Maagd <i>et al.</i> (1998), US EPA (1996), Verschueren (1996)
Log Kow	6,0	5,8 - 6,7	Hansch <i>et al.</i> (1995), Mabey <i>et al.</i> (1982), Mallon et Harrison (1984)
Koc (L/kg)	5,07 10 ⁶ 8,9. 10 ⁹ 5,07 10 ⁶	Moyenne de 3 valeurs Moyenne à partir du log koc Moyenne à partir du log koc	Reinbold et al (1979) Landrum <i>et al</i> (1979) cité par Smith <i>et al</i> (1978) Ces 3 références sont citées par Chemfate (2006)
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)	(1)		

BENZO[a]PYRÈNE

Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	(1)		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	(1)		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	4,0.10 ⁻² à 20 - 25°C	3,3 - 5,0.10 ⁻² à 20 - 25°C	Mabey <i>et al.</i> (1982), Ten Hulscher (1992), OMS IPCS (1998), Maagd <i>et al.</i> (1998)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	4,5.10 ⁻²	4,3 - 4,6.10 ⁻²	EPRI (1988), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	6,9.10 ⁻⁶	4,8 - 9,0.10 ⁻⁶	EPRI (1988), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	2.10 ⁻⁷		Veerkamp et Ten Berge (1994)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	1,2 ₍₂₎		US EPA (1992)

Choix des valeurs :

- (1) adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de foc est issue de mesure de terrain ou par défaut une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour foc_sol, de 0,05 pour foc_sed, de 0,1 pour foc_mes.
- (2) Aucune valeur expérimentale n'est disponible, il est donc proposé, par défaut, la valeur de 1,2 cm/h, valeur calculée à partir du kow du benzo[a]pyrène et rapportée dans le document de l'US EPA (1992).

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Il est peu mobile dans les sols (adsorption importante).

2.2.2 Dans les sols

Il est peu mobile dans les sols (adsorption importante).

2.2.3 Dans l'air

La volatilisation du benzo[a]pyrène depuis les sols ou les surfaces aquatiques est très peu importante.

2.3 Persistance

Les résultats ci-dessous sont principalement issus des monographies de l'IPCS (International Programme on Chemical Safety) (OMS IPCS, 1998).

BENZO[a]PYRÈNE

Hydrolyse :

Aucune donnée expérimentale sur l'hydrolyse du benzo[a]pyrène n'a été trouvée. Cependant, compte tenu de sa structure moléculaire, son hydrolyse est probablement négligeable.

BENZO[a]PYRÈNE

Volatilisation :

Une demi vie du benzo[a]pyrène de 1 550 h a été calculée par Southworth (1979) dans une rivière de 1 m de profondeur, avec un courant de 0,5 m/s et une vitesse du vent de 1 m/s.

Dégradation :

Le benzo[a] pyrène est peu dégradable : sa demi vie dans le sol en condition aérobie varie d'après Coover et Sims (1987) de 57 à 530 jours (pour des variations de température de 10 à 30°C). Cet ordre de grandeur est confirmé par Bulman *et al.* (1987) qui ont trouvé des demi vies de 218 à 347 jours dans l'horizon superficiel du sol.

Le benzo[a]pyrène réagit en présence d'ozone et de dioxyde d'azote. Des durées de vie de 1,8 jours et 19 jours respectivement ont été trouvées par Kamens *et al.* (1990).

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Un BCF de 2 657 a été estimé par McCarthy et Jimenez (1985) sur *Lepomis macrochirus*. L'essai est valide : la substance a été mesurée et l'essai est basé sur le rapport des constantes d'absorption et d'élimination de la substance dans l'organisme. Cet ordre de grandeur est confirmé par Johnsen *et al.* (1989) qui ont trouvé un BCF de 2310 sur *Salmo salar*, même si la validité de ce dernier essai est moindre, seul le ¹⁴C ayant été suivi.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Diverses expériences ont montré que le benzo[a]pyrène présent dans l'environnement air/sol peut être prélevé par les plantes (via leurs racines et leurs feuilles). La translocation d'un organe à l'autre (des racines vers les parties superficielles des plantes dans le cas d'un sol pollué, et/ou des parties superficielles vers les racines si l'atmosphère est polluée) a également été démontrée sur certaines plantes (Edwards, 1983 ; Fritz, 1983).

Un certain nombre de publications rapporte des expérimentations menées sur la bioaccumulation dans les végétaux du benzo[a]pyrène présent dans des sols pollués, mais très peu sont suffisamment satisfaisantes pour permettre d'estimer des facteurs de bioconcentration (BCF) du benzo[a]pyrène.

Dans une première approche, l'expérimentation menée par Fritz peut être retenue pour estimer des facteurs de bioconcentration (depuis le sol) du benzo[a]pyrène dans les végétaux (Fritz, 1983). Les expérimentations ont été réalisées sur un sol légèrement sableux de jardin (teneur de 20 % en matière organique). Afin d'obtenir des sols avec différentes teneurs en benzo[a]pyrène, 2 types d'essai ont été réalisés :

- mélange du sol de jardin avec un sol pollué,
- ajout de solutions aqueuses de benzo[a]pyrène sur le sol de jardin.

BENZO[a]PYRÈNE

Sur l'ensemble des sols ainsi préparés, différents végétaux ont été cultivés. Pour des sols contaminés par des teneurs en benzo[a]pyrène variant de 1 à 20 mg/kg, les facteurs de bioconcentration suivants peuvent être dérivés :

Végétaux	Facteur de bioconcentration depuis le sol (en poids frais)	
	valeur	étendue
pomme de terre	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,3 - $5,0 \cdot 10^{-5}$
carotte	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,0 - $5,5 \cdot 10^{-4}$
radis	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,8 - $7,7 \cdot 10^{-4}$
salade	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,1 - $8,3 \cdot 10^{-4}$
tomate	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,0 - $1,5 \cdot 10^{-4}$
épinard	$2,8 \cdot 10^{-3}$	1,5 - $3,5 \cdot 10^{-3}$
haricot blanc	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,3 - $7,7 \cdot 10^{-4}$

3. DONNEES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (OMS IPCS, 1998 ; IARC, 1973 ; ATSDR, 1995). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

Chez l'homme, très peu d'études ont cherché à identifier les effets toxiques du benzo[a]pyrène seul, la plupart des données à notre disposition concernent des mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans cette fiche, seule la substance benzo[a]pyrène est considérée, la toxicité du benzo[a]pyrène en mélange avec d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques est exclu de ce document.

Nous invitons le lecteur à lire le rapport INERIS (Doornaert et Pichard, 2003 » 'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) : Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélange ; évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)'. Ce rapport est disponible sur le site Internet de l'INERIS (<http://www.ineris.fr>) et sur le portail substances chimiques (<http://chimie.ineris.fr>)

BENZO[a]PYRÈNE

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Par voie digestive, le benzo[a]pyrène est absorbé rapidement. Chez le rat, moins de 20 % de la dose administrée par voie orale sont retrouvés dans la lymphe. Ce faible taux mesuré dans la lymphe pourrait être lié soit à une absorption incomplète, soit à un temps de passage court dans la circulation porte (IARC, 1983).

Par inhalation, l'absorption est rapide, mais dépend de la forme sous laquelle le benzo[a]pyrène est administré et plus spécifiquement de la taille des particules sur lesquelles il est adsorbé.

Par voie cutanée, le taux d'absorption est estimé à 3 % après 24 heures sur un modèle *in vitro* de peau d'origine humaine (Kao *et al.*, 1985).

Le benzo[a]pyrène est rapidement distribué dans les différents organes internes en quelques minutes à quelques heures (Kotin *et al.*, 1959). Du fait de sa forte liposolubilité, le benzo[a]pyrène est stocké dans les glandes mammaires et les autres organes riches en graisses. Il est ensuite progressivement relargué dans la circulation sanguine (IARC, 1983).

Il existe différentes voies métaboliques du benzo[a]pyrène comprenant de nombreuses réactions. Cependant, par rapport au risque cancérigène, la formation d'adduits à l'ADN semble être le mécanisme principal (INSERM, 2001).

Dans ce cas, le benzo[a]pyrène a un métabolisme qui s'effectue principalement au niveau hépatique en deux phases. Dans un premier temps, le benzo[a]pyrène subit une oxydation induite par les cytochromes P450, ce qui donne lieu à la formation d'époxyde. Puis, après transformation par les époxy-hydrolases mitochondriales, il y a formation de dihydrodiols. Ces derniers sont alors oxydés en diol époxydes puis en tétrols par les cytochromes P450.

Les tétrols sont capables de se lier de façon covalente aux macromolécules des cellules, et en particulier aux protéines et à l'ADN pour former des adduits. L'implication des adduits à l'ADN dans les mécanismes de cancérogenèse a été largement étudiée. Une partie de ces adduits, s'ils ne sont pas réparés, s'accompagnent de mutations génétiques dans les tissus. De ce fait ce sont des agents d'initiation de la cancérogenèse.

Le système enzymatique microsomal des cytochromes P450 est présent dans de nombreux tissus, en particulier au niveau pulmonaire, hépatique et cutané.

Il y a un polymorphisme génétique des principales enzymes impliquées dans la formation de ces adduits.

De plus, le métabolisme du benzo[a]pyrène peut être influencé par le métabolisme oxydatif (INSERM, 2001).

BENZO[a]PYRÈNE

Le passage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le cytoplasme entraîne une induction spécifique de certaines enzymes métabolisant les xénobiotiques. En effet, un récepteur cytoplasmique très spécifique des HAP, « l'aryl hydrocarbon receptor » (AhR) est lié à divers facteurs cytoplasmiques tels que les « Heat shock protein 90 » (Hsp90) et les « AhR interacting protein » (AIP). L'association entre l'AhR, Hsp90 et l'AIP confère au récepteur cytoplasmique une reconnaissance spécifique et optimale vis à vis de certains ligands et notamment les HAP dont le benzo[a]pyrène.

Le benzo[a]pyrène et ses métabolites sont principalement éliminés dans les fèces (70 à 75 %). Seuls 4 à 12 % sont éliminés par voie urinaire. L'élimination par voie urinaire se fait à 80 % sous la forme de métabolites (métabolites polaires et dérivés phénoliques) et très faiblement sous la forme de benzo[a]pyrène non métabolisé (Yamazaki et Kakiuchi, 1989).

Études chez l'animal

Chez l'animal, l'absorption du benzo[a]pyrène par voie orale est incomplète, elle dépend de la présence d'huile et de graisses dans le tractus gastro-intestinal. Cette absorption est estimée à environ 40 % avec une biodisponibilité variant de 7,8 à 11,5 % chez le rat (Foth *et al.*, 1988). De plus, il a été montré que le taux d'absorption intestinale est corrélé à la quantité de bile. Une étude réalisée chez le rat en présence de bile montre un taux d'absorption intestinale de 22,9 % (Rahman *et al.*, 1986). Une autre étude également réalisée chez le rat retient un taux d'absorption par voie orale variant de 38 à 58 % (Chang, 1943).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Il n'existe pas de données chez l'homme.

Études chez l'animal

Chez la souris, les DL₅₀ mesurées par voie orale sont supérieures à 1 600 mg/kg (Awogi et Sato, 1989). Par voie intra-péritonéale, les DL₅₀ sont d'environ 250 mg/kg (Salamone, 1981) ou supérieures à 1 600 mg/kg (Awogi et Sato, 1989).

Chez le rat, la DL₅₀ par voie sous cutanée est de 50 mg/kg (Montizaan *et al.*, 1989).

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Pour mémoire, des effets locaux cutanés induits par contact avec du benzo[a]pyrène sont mentionnés ici. Des lésions pouvant faire illusion avec des verrues ont été observées lors d'applications de benzo[a]pyrène à la dose de 1% diluée dans du benzène pendant 4 mois (Cottini et Mazzone, 1939). Les mêmes auteurs ont rapporté des effets cutanés, à type

BENZO[a]PYRÈNE

d'exacerbations de lésions préexistantes, lors de l'application du mélange précédent chez des patients porteurs de pemphigus ou de xeroderma pigmentosum. De telles observations n'ont pas été décrites chez des personnes présentant une peau saine.

Études chez l'animal

Chez le cobaye sensibilisé avec 250 µg de benzo[a]pyrène 2 à 3 semaines avant une exposition de 24 heures à des solutions dont les concentrations varient de 0,001 à 1 % de benzo[a]pyrène dans l'acétone ou l'huile d'olive une hypersensibilité de contact a été observée (Old *et al.*, 1963). Chez la souris, des effets analogues ont été observés et ont permis de déterminer un LOAEL de 120 µg pour l'allergie de contact (Klemme *et al.*, 1987).

Le benzo[a]pyrène altère l'immunité humorale et cellulaire, les cellules B sont plus sensibles que les cellules T (Xue *et al.*, 1991).

Lors de l'exposition, par voie nasale, à un aérosol de benzo[a]pyrène chez le rat Fisher, 2 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 4 semaines, à la concentration de 7,7 mg/m³ (0,75 ppm), aucun effet n'a été observé, notamment au niveau pulmonaire et nasal (Wolff *et al.*, 1989).

Des rats exposés par voie orale à des doses de 50 ou 150 mg/kg de benzo[a]pyrène quotidiennement pendant 4 jours présentent une diminution de l'activité carboxylestérase de la muqueuse intestinale. De plus, un NOAEL de 150 mg/kg par jour a été établi pour les effets gastriques, hépatiques et rénaux (Nousiainen *et al.*, 1984).

Deux études ont montré que, chez la souris possédant un récepteur Ah de forte affinité (dite sensible) et exposée à 120 mg/kg/j de benzo[a]pyrène, la mort survient après 3 semaines (Robinson *et al.*, 1975) ou 26 semaines d'exposition (Legraverend *et al.*, 1983). Le mécanisme d'action serait de type myélotoxique. Les souris non sensibles ne présentent pas d'effets liés à une myélotoxicité après 6 mois du même traitement (Legraverend *et al.*, 1983).

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Benzo[a] pyrène	Inhalation				
	Ingestion		20 %	Estomac, Foie, Reins, Moelle osseuse	
	Cutanée	3 %*		Peau	

BENZO[a]PYRÈNE

3.3.2 Effets cancérigènes

Classification

L'Union Européenne

Catégorie 2 : le benzo[a]pyrène doit être assimilé à des substances cancérigènes pour l'homme (JOCE, 2004).

CIRC - IARC

Groupe 2A : le benzo[a]pyrène est probablement cancérigène pour l'homme (1987).

US EPA (IRIS)

Classe B2 : le benzo[a]pyrène est probablement cancérigène pour l'homme (1994).

Études principales

Études chez l'homme

Les études rapportées dans la littérature ne permettent pas de conclure quant au caractère cancérigène du benzo[a]pyrène à lui seul chez l'homme.

Études chez l'animal

Le benzo[a]pyrène induit des tumeurs chez de nombreuses espèces animales par les trois voies d'exposition possibles : pulmonaire, orale et cutanée. Les effets rapportés correspondent à une action à la fois locale et systémique.

Chez des souris mâles et femelles, l'exposition **par voie orale** au benzo[a]pyrène induit des papillomes et des carcinomes des cellules squameuses gastriques ainsi qu'une augmentation de l'incidence des adénomes pulmonaires et des leucémies (Rigdon et Neal, 1966). Une autre étude, réalisée chez la souris, montre la survenue d'adénomes pulmonaires et du thymus, de lymphomes et de leucémies (Rigdon et Neal, 1969). L'incidence des tumeurs gastriques est supérieure ou égale à 70 % pour une consommation de 50 à 250 ppm pendant 4 à 6 mois (Rigdon et Neal, 1966). Une autre étude également réalisée chez la souris pour une gamme de doses plus étendue confirme ces résultats (Neal et Rigdon, 1967). Dans une étude de cancérogénèse chez le rat, l'exposition répétée, 5 jours par semaine, à 0,15 mg/kg de benzo[a]pyrène induit des tumeurs de l'estomac, de l'œsophage et du larynx (Brune *et al.*, 1981).

L'exposition **par inhalation** à 9,5 ou 46,5 mg/m³ (0,92 ou 4,5 ppm) de benzo[a]pyrène pendant 109 semaines induit chez le hamster des tumeurs de la cavité nasale, du pharynx, du larynx et de la trachée. L'absence de tumeur pulmonaire n'est pas expliquée. La taille des particules de benzo[a]pyrène inhalées était comprise entre 0,2 et 0,54 µm soit de la taille des particules alvéolaires. Pour la concentration la plus élevée (46,5 mg/m³ ou 4,5 ppm), des tumeurs ont été observées dans l'œsophage et l'estomac. Les types de tumeurs rencontrées

BENZO[a]PYRÈNE

sont des papillomes, des polypes papillaires et des carcinomes des cellules squameuses (Thyssen *et al.*, 1981).

Chez les primates, le benzo[a]pyrène induit des sarcomes localisés au point d'injection lors d'administrations répétées par injections sous cutanées (IARC, 1973). Une exposition de 19-20 semaines induit chez la souris la formation de papillomes et de carcinomes (Cavalieri *et al.*, 1988 ; Shibik *et Porta*, 1957). Une application cutanée hebdomadaire pendant 29 semaines aux doses de 16, 32 et 64 µg montre que les premières tumeurs surviennent entre 12 et 14 semaines après le début de l'exposition pour les deux doses les plus élevées et après 18 semaines pour la dose la plus faible. L'évolution du stade de papillome bénin au stade de carcinome malin se produit en 8,1+ 4,5 semaines (Albert *et al.*, 1991). Il existe une relation dose-effet. Les mécanismes de formation tumorale correspondent à la fois à une prolifération cellulaire et à des dommages génétiques.

Chez la souris, la dose de benzo[a]pyrène induisant des tumeurs varie en fonction du type de véhicule utilisé. Des concentrations déférentes de benzo[a]pyrène dissout soit dans une solution de décaline, soit dans un mélange n-dodécane, décaline ont été appliquées sur le dos des souris pendant 50 semaines. Vingt et un pour cent des animaux présentaient des tumeurs malignes pour une dose de 0,0054 mg/kg/j de benzo[a]pyrène lorsque ce dernier est dissout dans le mélange n-dodécane, décaline. Alors que 42 % des tumeurs cutanées ont été observées à partir de 4,8 mg/kg/j de benzo[a]pyrène dissout dans de la décaline seule (Bingham *et Falk*, 1969).

Lors des études de cancérogenèse réalisées sur la peau de souris, il a été montré que le benzo[a]pyrène est l'hydrocarbure aromatique polycyclique induisant le plus grand nombre de tumeurs dans le délai le plus court après le dibenzo[a,h]anthracène (IARC, 1973).

C'est un initiateur tumoral pouvant induire 80-92 % de papillomes avec promotion par l'acétate de tétradécanoyl phorbol (TPA) ou l'huile de croton (Cavalieri *et al.*, 1988).

Caractère génotoxique : Le benzo[a]pyrène est classé par l'Union Européenne en catégorie 2 « substance devant être assimilée à des substances mutagènes pour l'homme » (JOCE, 2004).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union Européenne :

Le benzo[a]pyrène est classé catégorie 2 par l'union européenne : « substance devant être assimilée à des substances altérant la fertilité dans l'espèce humaine ou causant des effets toxiques sur le développement dans l'espèce humaine (JOCE, 2004).

Études chez l'homme

D'après la bibliographie, aucune étude n'a été effectuée chez l'homme pour rechercher un éventuel effet du benzo[a]pyrène sur la reproduction.

BENZO[a]PYRÈNE

Études chez l'animal

Le benzo[a]pyrène passe la barrière placentaire chez le rat et la souris. Chez la souris, lors d'une administration par voie orale, les concentrations dans l'embryon sont deux fois moins élevées que dans les tissus maternels (OMS IPCS, 1998).

Le benzo[a]pyrène est embryotoxique chez la souris, cependant les effets dépendent partiellement de la capacité d'induction des récepteurs Ah des cytochromes P450 de la mère et du fœtus. Cette capacité d'induction est elle-même dépendante du patrimoine génétique de chaque individu. Les différents protocoles expérimentaux utilisés montrent également l'importance de la voie d'administration dans l'induction des effets (Shum *et al.*, 1979 ; Hoshino *et al.*, 1981 ; Legraverend *et al.*, 1984).

Une administration intra-péritonéale de benzo[a]pyrène chez des souris pendant la deuxième moitié de la gestation induit chez les nouveau-nés nourris par des mères adoptives non traitées une augmentation de l'incidence des adénomes pulmonaires et des papillomes de la peau. Le protocole de cette étude permet d'éliminer toute incidence de l'apport de benzo[a]pyrène lors de l'ingestion de lait maternel (Bulay, 1970 ; Bulay et Wattenberg, 1971). Ces résultats ont été confirmés chez la souris lors d'une autre étude où des tumeurs pulmonaires et des tumeurs du foie ont été observées (Nikonova, 1977). Le benzo[a]pyrène est également rapporté comme étant un carcinogène transplacentaire chez le lapin (Beniashvili, 1978).

En administration sous cutanée, aux doses de 4 ou 6 mg par souris (une ou deux administrations au 18^{ème} et/ou 19^{ème} jour de la gestation), le benzo[a]pyrène induit une augmentation significative d'adénomes chez les jeunes dès la dose la plus faible (4 mg en une seule administration)(Nikonova, 1977).

Trois études principales seront retenues : deux études chez la souris (Mackenzie et Angevine, 1981 ; Rigdon et Neal, 1965) et une chez le rat (Rigdon et Rennels, 1964). Ces études montrent qu'il existe une toxicité sur la reproduction chez l'animal, mais qu'elle dépend de la souche, de la voie d'administration et des niveaux de doses administrées. L'étude de Mackenzie et Angevine (1981) révèle que le benzo[a]pyrène administré par gavage chez la souris CD-1 en gestation induit une diminution du nombre de parturitions et une augmentation de la stérilité chez les jeunes. Ces effets ne sont pas retrouvés chez la souris Swiss exposée au benzo[a]pyrène par contamination de la nourriture (Rigdon et Neal, 1965). En revanche, une diminution du nombre de gestations est rapportée chez le rat femelle exposé au benzo[a]pyrène par contamination de la nourriture (Rigdon et Rennels, 1964).

En se basant sur ces trois études, un LOAEL pour les effets toxiques chez la mère a été fixé à 160 mg/kg/j et un LOAEL de 10 mg/kg/j a été fixé pour la toxicité sur la descendance.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un

BENZO[a]PYRÈNE

effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
US EPA	orale	ERU _o = 7,3 (mg/kg/j) ⁻¹	1994
OMS	inhalation	ERU _i = 8,7.10 ⁻⁵ (ng/m ³) ⁻¹	2000

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) a établi un ERU_o de 7,3 (mg/kg/j)⁻¹ (1994).

L'excès de risque unitaire vie entière pour la voie orale proposé par l'US EPA est une moyenne géométrique qui a été calculée à partir de trois études expérimentales pratiquées chez le rat et la souris (Neal et Rigdon, 1967, Rabstein *et al.*, 1973, Brune *et al.*, 1981). Les types de cancer pris en compte sont des papillomes à cellules squameuses et des carcinomes épidermoïdes de l'estomac pour les études réalisées chez la souris ainsi que des papillomes et des carcinomes de l'estomac, de la trachée et de l'œsophage pour l'étude réalisée chez le rat.

Il s'agit d'une valeur calculée pour laquelle l'étendue des différentes extrapolations est de 4,5 à 11,7 (mg/kg/j)⁻¹.

L'OMS a établi un ERU_i de 8,7.10⁻⁵ (ng/m³)⁻¹ (2000).

Cette valeur a été établie à partir de données épidémiologiques chez des salariés travaillant dans une cokerie (US EPA, 1984). Les effets liés à l'exposition au mélange de HAPs émis par la cokerie ont été attribués au seul benzo[a]pyrène retenu alors comme indicateur. **L'OMS**

BENZO[a]PYRÈNE

parle donc d'ERU_i pour le benzo[a]pyrène considéré, dans ce cas, comme un indicateur d'un mélange de HAPs.

L'OMS a d'abord calculé, en utilisant un modèle linéaire multi-étapes, un excès de risque individuel pour la vie entière associé à une exposition continue à 1 µg/m³ de la fraction soluble dans le benzène des particules présentes dans les émissions de fours à coke (ancienne méthode de mesure globale des 'goudrons' dans les particules de cokeries). Cette valeur a été estimée à 6,2 10⁻⁴ (µg/m³)⁻¹. En utilisant le benzo[a]pyrène comme indicateur du mélange de HAPs présent dans les émissions de fours à coke et en tenant compte qu'il y a 0,71 % de benzo[a]pyrène dans la fraction soluble dans le benzène, un ERU_i pour le benzo[a]pyrène, considéré comme un indicateur des HAPs présents dans l'air, a été estimé par l'OMS à 8,7 10⁻² (µg/m³)⁻¹.

Il faut noter que cet ERU_i a été établi à partir d'une étude dans laquelle les travailleurs ont été exposés à un mélange de HAPs et non à du benzo[a]pyrène. De plus, lors de l'établissement de cet ERU_i, seules les particules solubles dans le benzène sont prises en considération et l'hypothèse selon laquelle 0,71 % de benzo[a]pyrène sont présents dans la fraction soluble dans le benzène conduit à une surestimation du potentiel cancérigène du benzo[a]pyrène.

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
Santé Canada	Inhalation	CT _{0,05} = 1,6 mg/m ³	1993
RIVM	Orale	CR _{oral} = 5.10 ⁻⁴ mg/kg/j	2001
OEHHA	Inhalation	ERU _i = 1,1.10 ⁻³ (µg/m ³) ⁻¹	2002
	Orale	ERU _o = 12 (mg/kg/j) ⁻¹	2002

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Santé Canada propose une CT_{0,05} provisoire de 1,6 mg/m³ pour une exposition par inhalation (1993).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude de cancérogenèse expérimentale chez le hamster, exposé par inhalation au benzo[a]pyrène à des doses de 0, 2,2, 9,5 et 45,6 mg/m³ durant 96 semaines (7 j/7, 4,5 h/j pendant les 10 premières semaines puis 3 h/j)(Thyssen et al., 1981). L'augmentation de l'incidence des tumeurs (type non spécifié) du tractus

BENZO[a]PYRÈNE

respiratoire supérieur (cavités nasales, larynx et trachée) était de 0/27 pour les témoins, 0/27 pour 2,2 mg/m³, 9/26 pour 9,5 (34,6 %) mg/m³ et 13/25 (52 %) pour 45,6 mg/m³. Une augmentation des néoplasmes (non spécifiés) a été également notée au niveau du pharynx (0, 0, 23 et 56 %), de l'œsophage (0, 0, 0 et 8 %) et de l'estomac (0, 0, 4 et 4 %). Aucune tumeur pulmonaire n'a été observée.

La CT_{0,05} a été estimée à l'aide d'un modèle multi-étape reprenant les données observées au niveau du tractus respiratoire. Le groupe exposé à la plus forte dose n'a pas été pris en compte en raison d'une durée de vie trop faible (59 semaines contre 96 semaines dans les autres groupes).

Le RIVM propose un CR_{oral} de 5.10⁻⁴ mg/kg/j pour une exposition par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

Cette concentration correspond à un excès de risque cancérogène de 1:10⁻⁴ pour une exposition continue durant toute la vie. Elle est issue des données d'une étude expérimentale par gavage chez le rat (0, 3, 10 et 30 mg/kg/j durant 2 ans, 5 j/sem) (Kroese *et al.*, 1999). Une augmentation dose-dépendante de l'incidence de tumeurs a été observée dans de nombreux organes et tissus, notamment le foie et l'estomac et également l'œsophage, la peau, la glande mammaire, le canal auditif, la cavité orale, l'intestin grêle et les reins. Les auteurs ont conclu à un excès de risque cancérogène 1:10⁶ vie entière de 5 ng benzo[a]pyrène/kg/j.

Selon le RIVM, la fiabilité de cette valeur est élevée.

L'OEHHA propose un ERU_i de 1,1.10⁻³ (µg/m³)⁻¹ pour une exposition par inhalation (2002).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude de cancérogenèse expérimentale chez le hamster, exposé par inhalation au benzo[a]pyrène à des doses de 0, 2,2, 9,5 et 45,6 mg/m³ durant 96 semaines (7 j/7, 4,5 h/j pendant les 10 premières semaines puis 3 h/j) (Thyssen *et al.*, 1981). L'incidence des tumeurs (type non spécifié) du tractus respiratoire supérieur (cavités nasales, larynx et trachée) était de 0/27 pour les témoins, 0/27 pour 2,2 mg/m³, 9/26 pour 9,5 (34,6 %) mg/m³ et 13/25 (52 %) pour 45,6 mg/m³.

L'extrapolation des données expérimentales aux concentrations environnementales a été réalisée en utilisant un modèle multiétape linéarisé, en éliminant les données du groupe exposé à la plus forte concentration en raison d'une durée de vie trop faible (59 semaines contre 96 semaines dans les autres groupes). En prenant un volume respiratoire de 0,063 m³/j et un poids corporel "standard" de 0,12 kg pour le hamster, on obtient une valeur de risque de 0,43 (mg/kg/j)⁻¹. En utilisant un facteur de correction de (70/0,1)^{1/3}, cette valeur équivaut à un ERU de 1,1.10⁻³ (µg/m³)⁻¹ pour l'homme.

BENZO[a]PYRÈNE

L'OEHHA propose un ERU₀ de 12 (mg/kg/j)⁻¹ pour une exposition par voie orale (2002).

Cette valeur est issue des données d'une étude de cancérogenèse réalisée chez la souris, exposée au benzo[a]pyrène via l'alimentation durant 4 à 6 mois, à des doses de 50 à 250 mg/kg de nourriture (Neal and Rigdon, 1967). Les animaux ont développé des tumeurs gastriques (papillomes et carcinomes), des adénomes pulmonaires et des leucémies.

Exposition (ppm)	Dose journalière calculée (mg/kg/j)	Incidence des tumeurs gastriques
0	0	0/289
1	0,078	0/25
10	0,781	0/24
20	1,563	1/23
30	2,344	0/37
40	3,126	1/40
45	3,516	4/40
50	3,908	24/34
100	7,815	19/23
250	19,538	66/73

Méthode utilisée : modèle multistade linéarisé.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aigus ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aigus sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

BENZO[a]PYRÈNE

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	<i>Scenedesmus acutus</i>	CE ₅₀ (72 h)	5 ¹	Schoeny <i>et al.</i> (1988)
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ (48 h)	>2,7	Vindimian (2000)
	<i>Daphnia pulex</i>	CL ₅₀ (96 h)	5 ¹	Trucco <i>et al.</i> (1983)
	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ (29 h)	1,5	Newsted et Giesy (1987)

¹ concentration supérieure à la solubilité

Schoeny *et al.* (1988) ont effectué des essais sur trois espèces d'algues. Cependant, les résultats sont exprimés en fonction des concentrations nominales, qui sont supérieures à la solubilité (plus de 100 fois pour deux espèces).

Aucune toxicité n'a été détectée sur *Daphnia magna* en conditions statiques pour des concentrations d'essai inférieures à 2,7 µg/L (concentration mesurées) (Vindimian, 2000).

Newsted et Giesy (1987) ont effectué un essai sur *Daphnia magna*. Cet essai, effectué en conditions semi-statiques, est considéré comme valide, les concentrations ayant été mesurées. Aucun solvant n'a été utilisé. Un essai sur *Daphnia pulex*, considéré de moindre validité car effectué en condition statique et basé sur des concentrations nominales, a été réalisé par Trucco *et al.* (1983).

Concernant les organismes benthiques, une mortalité significative a été observée sur l'amphipode *Rhepoxynius abronius*, exposé pendant 10 jours à un mélange de 7 hydrocarbures aromatiques dont 5 mg de BaP/kg poids sec de sédiment, alors qu'une exposition à des niveaux 5 fois plus faibles n'a pas engendré d'effets (Plesha *et al.*, 1988). Aucun essai valide avec une exposition au seul BaP n'a été trouvé dans la littérature.

4.1.2 Organismes terrestres

Il n'existe pas d'essais à court terme valides sur les organismes terrestres.

BENZO[a]PYRÈNE

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE10 (72 h)	0,78 ¹	Vindimian (2000)
Micro-crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE10 (7 j)	0,50 ¹	Vindimian (2000)
Poissons	<i>Brachydanio rerio</i> (ELS)	NOEC (28 j)	>4	Hoofman et Evers-de Ruiter (1992)
	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (ELS)	NOEC (36 j)	2,4	Hannah <i>et al.</i> (1982)
	<i>Leuresthes tenuis</i> (embryons)	NOEC (14 j)	7 ²	Winkler <i>et al.</i> (1983)

¹ tient compte de la décroissance des concentrations au cours du temps.

² concentration supérieure à la solubilité.

L'essai vis-à-vis des algues *Pseudokirchneriella subcapitata* a été conduit en conditions statiques selon la norme NF EN 28692 (Vindimian, 2000). Le résultat tient compte de l'augmentation de biomasse ainsi que de la décroissance des concentrations de la substance au cours du temps. La CE₁₀ est basée sur les concentrations mesurées.

De même, les résultats de l'essai sur *Ceriodaphnia dubia* (Vindimian, 2000) tient compte de la décroissance des concentrations d'essai au cours du temps. L'essai a été effectué en conditions semi-statiques et les concentrations mesurées ont été utilisées pour calculer une concentration moyenne (moyenne géométrique) conformément au projet de ligne directrice OCDE.

Un essai sur des œufs de *Psettiichtys melanostichus* a été réalisé par Hose *et al.* (1982). A une concentration mesurée de 0,1 µg/L, 28 % d'éclosion a été observé alors que 57 % des œufs des témoins solvants ont éclos. Le pourcentage d'éclosion chez les témoins est faible et fortement variable (21 à 89 %), il est donc difficile de présager de la qualité des œufs utilisés. Nous considérons en conséquence cet essai comme non valide.

Tous les autres essais sur poissons présentés sont considérés comme valides. Ils sont tous basés sur des concentrations mesurées de la substance.

Aucun essai valide n'est disponible pour les organismes benthiques.

BENZO[a]PYRÈNE

4.2.2 Organismes terrestres

	Espèce	Critère d'effet	Valeur	Référence
Invertébrés	<i>Eisena fetida</i>	LOEC (28 j)	10 mg/kg poids sec	Achazi <i>et al.</i> , 1995
	<i>Enchytraeus crypticus</i>	NOEC (25 j)	0,1 mg/L gélose	Achazi <i>et al.</i> , 1995
	<i>Porcellio scaber</i>	NOEC (63 j)	32 mg/kg poids sec	Van Brummelen et Stuijtzand, 1993
	<i>Oniscus asellus</i>	NOEC (63 j)	32 mg/kg poids sec	Van Brummelen et Stuijtzand, 1993

Lors des essais de Van Brummelen et Stuijtzand (1993), les organismes ont été exposés via la nourriture contaminée. Les concentrations en BaP ont été mesurées.

Les essais effectués sur gélose par Achazi *et al.* (1995) sont à prendre avec précaution, compte tenu de ce substrat peu adéquat pour l'évaluation des effets sur des annélides. En revanche, les essais effectués sur *Eisena fetida* sont considérés comme valides.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Indications de danger : T, N

Phrases de risque : R 45 - 46 - 60 - 61 - 43 - 50/53

Conseils de prudence : S 53 - 45 - 60 - 61

Limites de concentration :

$C \geq 25 \%$	T, N; R43-45-46-50-53-60-61
$2,5 \% \leq C < 25 \%$	T, N; R43-45-46-51-53-60-61
$1 \% \leq C < 2,5 \%$	T; R43-45-46-52-53-60-61
$0,5 \% \leq C < 1 \%$	T; R45-46-52-53-60-61
$0,25 \% \leq C < 0,5 \%$	T; R45-46-52-53
$0,1 \% \leq C < 0,25 \%$	T; R45-46
$0,01 \% \leq C < 0,1 \%$	T; R45

BENZO[a]PYRÈNE

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1171 - 1172.

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail

France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- **Air** :

Valeurs recommandées par la Caisse Nationale de l'Assurance Maladie : « En l'absence actuelle de valeur limite de concentration réglementaire ou officielle, on pourra se fixer comme objectif provisoire de maintenir la teneur en benzo[3,4]pyrène à une valeur inférieure à 150 ng/m³ ».

- **Indices biologiques d'exposition** : non concerné

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Benzo[a]pyrène : 0,010 µg/L

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Benzo[a]pyrène : 0,010 µg/L

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Benzo[a]pyrène : 0,7 µg/L

5.4.2 Qualité de l'air

France :

BENZO[a]PYRÈNE

- Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

- Non concerné

- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

- Non concerné

UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant (CE, 1999).

Non concerné

- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (CE, 2000).

Non concerné

- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Non concerné

Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (CE, 2004).

Valeur cible : 1 ng/m³. Cette valeur ne devra pas être dépassée à partir du 31 décembre 2012.

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

L'OMS a établi un Excès de Risque Unitaire par inhalation (ERU_i) pour un mélange de HAPs. Cet ERU_i correspond à la probabilité de développer un cancer du poumon après une exposition vie entière à un mélange de HAPs. Les effets induits sont attribués au seul benzo[a]pyrène retenu alors comme indicateur. L'ERU_i établi par l'OMS est de 8,7.10⁻² par µg de benzo[a]pyrène par m³.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	NC

BENZO[a]PYRÈNE

Urine	NC
Cheveux	NC
Placenta	NC

NC = non concerné

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

Des essais longs termes sont disponibles pour les algues, les microcrustacés et les poissons. Un facteur d'incertitude de 10 peut donc être appliqué à la plus faible NOEC d'après le guide technique européen (CE, 1996). Il est donc possible de conclure que :

PNEC aquatique = 0,05 µg/L

Pour le sol, le nombre de données est insuffisant pour dériver une véritable PNEC. En première approche, il est cependant possible d'appliquer un facteur d'incertitude de 100 (CE, 1996) à la NOEC de 32 mg/kg :

PNEC sol = 0,32 mg/kg (poids sec)

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Prélèvement en flacon scellé : au moment du prélèvement, bien rincer le flacon avec l'eau à analyser et prélever au moins deux échantillons. L'emploi de flacon scellé et ambré type pénicilline est fortement conseillé. Lors du transport, éviter les brusques variations de température. L'analyse doit être effectuée dans les meilleurs délais et les échantillons maintenus à l'obscurité, dans une enceinte froide (4 °C) jusqu'à l'analyse.

Extraction

L'échantillon d'eau est extrait par un solvant organique de type apolaire (hexane, cyclohexane, dichlorométhane, ...) en ampoule à décanter (en général, 3 extractions liquide/liquide successives).

BENZO[a]PYRÈNE

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse (CG) ou phase liquide (HPLC). Dans un deuxième temps, le dosage s'effectue avec un détecteur FID ou spécifique (PID ou SM) pour l'analyse CG, avec un détecteur UV ou fluorescence UV ou barrette de diode pour l'HPLC. Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

6.2.2 Air

Prélèvement

Air ambiant et Emission de sources fixes : Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe à un débit maximal de 225 L/min et passe au travers d'un filtre à particules fines de 104 mm de diamètre (filtres en verre ou en quartz revêtus ou imprégnés de polytétrafluoroéthylène) puis à travers un piège à vapeur contenant de la mousse de polyuréthane (PolyUrethane Foam, PUF de densité 22 mg/cm³ de dimension appropriée au module d'échantillonnage) ou de la résine polymère polystyrène/divinylbenzène (XAD2, sphérique, 500 µm). Le volume total d'air ne doit pas dépasser 350 m³.

Air des lieux de travail : Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe à un débit compris entre 1 et 1,09 L/min et passe au travers d'un filtre à particules fines de 25 ou 37 mm de diamètre pour une durée maximale de 4 heures.

Extraction

Les filtres de verre ou de quartz sont extraits au soxhlet par le dichlorométhane pendant 8 heures à raison de 15 minutes par cycle d'extraction.

Les mousses PUF ou les résines XAD2 sont extraites au soxhlet par le dichlorométhane pendant 18 heures à raison de 3 cycles par heure.

Nota 1: les filtres, mousses et résines peuvent être extraits par une méthode alternative, en utilisant l'extraction accélérée par solvant (ASE) à haute température et haute pression. Cette méthode est citée dans le projet de norme XP X 43-329.

Nota 2: les condensats générés lors des prélèvements à l'émission sont traités à part par extraction liquide/liquide (voir la partie ci-après eaux).

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse (CG) ou phase liquide (HPLC). Dans un deuxième temps, le dosage s'effectue avec un détecteur FID ou spécifique (PID ou SM) pour l'analyse CG, avec un détecteur UV ou fluorescence UV ou barrette de diode pour

BENZO[a]PYRÈNE

l'HPLC. Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

6.2.3 Sols

Prélèvement

Prélèvement d'un échantillon de sol : Les échantillons de sols doivent être transportés et conservés en bocaux hermétiques en verre, à l'obscurité et au froid à $4 \pm 2^\circ\text{C}$.

Pour la recherche de HAP peu volatils comme le benzo[a]pyrène, les échantillons peuvent être séchés et broyés avant extraction.

Extraction

échantillon fortement pollué : l'échantillon de sol est extrait 4 ou 8 heures au soxhlet par du toluène ;

échantillon faiblement pollué : L'échantillon de sol est extrait par agitation mécanique pendant 15 minutes par de l'acétone, ajouter de l'éther de pétrole à l'extrait acétone-sol, agiter encore pendant 15 minutes. Récupérer le surnageant et le transvaser dans une ampoule à décanter. Éliminer l'acétone et les composés polaires par deux lavages à l'eau. Éliminer les phases aqueuses et concentrer l'extrait organique.

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse (CG) ou phase liquide (HPLC). Dans un deuxième temps, le dosage s'effectue avec un détecteur FID ou spécifique (PID ou SM) pour l'analyse CG, avec un détecteur UV ou fluorescence UV ou barrette de diode pour l'HPLC. Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

BENZO[a]PYRÈNE

6.2.4 Autres compartiments

Prélèvement

Extraction

Dosage

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / NF ISO 17993 (T90-090 - juillet 2004) - Qualité de l'eau - Détermination des 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par CLHP avec détection fluorescence

Domaine d'application

La présente norme spécifie une méthode pour la détermination de 15 HAP sélectionnés dans l'eau potable et les eaux souterraines à des concentrations en masse supérieures à 0,005 µg/L, et dans les eaux de surface à des concentrations en masse supérieures à 0,01 µg/L.

Il est possible d'analyser d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques selon le présent mode opératoire, mais il convient d'en étudier l'applicabilité à chaque cas particulier.

Principe

Après extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant apolaire, l'analyse est réalisée par HPLC avec détection par fluorescence.

Interférences

Les récipients utilisés doivent être en acier ou en verre pour éviter l'adsorption des HAP sur les parois des matières plastiques ou toutes autres matières organiques.

Éviter de laisser les échantillons à la lumière.

Les extraits ne doivent pas être évaporés à sec.

Des interférences chromatographiques peuvent être induites par la présence de composés qui sont fluorescents et qui ont des propriétés similaires aux HAP. Ces interférences peuvent conduire à des signaux incomplètement résolus et peuvent affecter l'exactitude et la fidélité des résultats analytiques.

B / NF ISO 13877 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute performance (avril 1999).

BENZO[a]PYRÈNE

Domaine d'application

La présente norme internationale décrit deux méthodes permettant de déterminer de manière quantitative la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le sol, dont le benzo[a]pyrène.

Une limite inférieure de 0,1 mg/kg est assurée.

Principe

Après extraction à l'aide d'un solvant apolaire, l'analyse est réalisée par HPLC avec détection par fluorescence.

Interférences

Identiques à celles décrites ci-dessus.

C / NF ISO 14507 (X31-425 - 2003) : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

Domaine d'application

La norme définit une méthode de prétraitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques. Le prétraitement décrit dans la norme a pour but de préparer un échantillon pour essai dans lequel la concentration de contaminant est aussi proche que possible de celle du sol d'origine.

Principe

Pour la détermination des composés volatils (composés ayant un point d'ébullition inférieur à 300 °C, pour une pression de 101 KPa), aucun prétraitement spécifique n'est préconisé, car il est impossible d'obtenir des échantillons composites sans pertes sévères en produits volatils.

Pour la détermination des composés semi-volatils, un séchage et une réduction granulométrique sont mis en œuvre.

Interférences

Les échantillons pour essai peuvent être prélevés et extraits *in situ* à condition de disposer des dispositifs adéquats. Il convient de prendre des précautions pour éviter toute contamination du liquide d'extraction. Ceci doit être contrôlé par des essais à blanc soumis aux mêmes procédures que les échantillons.

D / NF T 90-115 - Essais des eaux - dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP) (septembre 1988).

BENZO[a]PYRÈNE

Domaine d'application

La présente norme décrit une méthode de dosage par chromatographie liquide haute pression avec détecteur fluorimétrique de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont le benzo[a]pyrène, dans les eaux destinées à la consommation humaine et les eaux de surface. La limite de quantification pour le B(a)P est de 10 ng/L.

Principe

Après extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant apolaire, l'analyse est réalisée par HPLC avec détection par fluorescence.

Interférences

Tout composé donnant lieu à la fluorescence ou atténuant celle-ci et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des 6 HAP recherchés ici (dont le benzo[a]pyrène) peut interférer. De telles interférences peuvent donner lieu à des chromatogrammes déformés, difficilement interprétables, nécessitant de réaliser une purification sur colonne, notamment dans le cas des eaux brutes.

E / ISO 12884 (avril 2000)- Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase gazeuse et particulaire dans l'air ambiant - Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse

Domaine d'application

La norme internationale spécifie les procédures d'échantillonnage, de purification et d'analyse à effectuer pour déterminer la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Elle indique la méthode de prélèvement des phases gazeuse et particulaire et leur détermination collective.

Il s'agit d'une méthode qui permet de traiter les volumes importants (100 L/min à 250 L/min) et de détecter des concentrations de HAP de l'ordre du ng/m³ avec des volumes d'échantillonnage de 350 m³. La méthode a été validée pour des périodes d'échantillonnage de 24 heures.

Vingt deux HAP sont dosés : les 16 HAP de l'US EPA (dont le B[a]P)), plus le B[e]P, le coronène, le pérylène, la 9 fluorène, le cyclopenta-[c,d] pyrène et le rétène.

Principe

Le prélèvement est opéré à l'aide d'un échantillonneur de grand volume (High Volume Sampler, HVS, environ 15 m³/h), le volume d'air total ne devant pas dépasser 350 m³.

La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre de quartz et la phase gazeuse sur des mousses en PUF ou éventuellement sur de la résine XAD2.

BENZO[a]PYRÈNE

L'analyse est réalisée par HPLC avec détection par fluorescence.

Interférences

Les interférences de la méthode peuvent être dues aux impuretés contenues dans les solvants.

Les réactifs, le matériel en verre et les autres équipements de traitement de l'échantillon doivent être soigneusement purifiés.

Des interférences dues à la présence d'huiles et d'autres composés organiques polaires peuvent être réduites ou éliminées en procédant à une purification de l'échantillon sur une colonne de chromatographie.

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

F / Méthode NIOSH 5506 - Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC (janvier 1998).

Domaine d'application

La méthode permet de doser 17 HAP, dont le benzo[a]pyrène, dans l'air ambiant en hygiène des lieux de travail. La limite de quantification est de 0,0051 à 0,33 µg par échantillon.

Principe

L'analyse est réalisée par HPLC avec détection par fluorescence.

Interférences

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

Tout composé éluant au même temps de rétention que le benzo[a]pyrène est susceptible d'interférer, mais cela dépend en pratique des propriétés physico-chimiques de l'interfèrent potentiel et des réglages du détecteur.

G / Méthode NIOSH 5515 - Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC (janvier 1998).

Domaine d'application

La présente méthode permet de doser 17 HAP par chromatographie gazeuse dont le benzo[a]pyrène dans l'air ambiant, en hygiène des lieux de travail.

Cette méthode permet de quantifier le B[a]P entre 3 et 150 µg/m³ pour 400 L d'air prélevé.

BENZO[a]PYRÈNE

Interférences

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

Tout composé élué dans les mêmes conditions CG que les HAP peut interférer.

H / FD X 31-610 - Qualité du sol - Méthode de détermination semi-quantitative des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols - Guide de sélection et d'utilisation des kits de dosage immunoenzymatiques (novembre 1997).

Domaine d'application

La présente norme décrit les kits utilisés dans le contexte d'un diagnostic de pollution ou de l'exécution de travaux de réhabilitation comme méthode de criblage rapide sur le terrain, afin de positionner les échantillons relativement à un ou plusieurs seuils préétablis de teneur en HAP. Cette méthode est semi-quantitative elle permet d'évaluer la quantité de HAP dans trois intervalles : < 10 mg/kg ; comprise entre 10 et 100 mg/kg ; > 100 mg/kg.

Interférences

Parmi les interférences signalées par les différents fabricants de kits figurent les acides humiques, le fer, le pH, les matières en suspension ...

I / NF X 43-294 - Air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (juin 1995).

Domaine d'application

La méthode fournit une valeur conventionnelle de moyenne de concentration sur le temps de prélèvement. Elle peut être utilisée pour la vérification du respect des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) du B[a]P recommandée par la CNAM.

La méthode peut être utilisée pour des concentrations atmosphériques supérieures à environ 100 ng/m³ de B[a]P (et non 1 ng/m³ comme indiqué dans la norme ; seuil jugé trop optimiste).

Cette norme annule et remplace la norme NF X 43265 (novembre 1990) et la partie analyse de cette norme est issue de la norme NF X 43-025 (octobre 1988) (Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des HAP - Dosage par HPLC et par CG) cette dernière restant toujours valable.

Interférences

L'échantillonnage quantitatif des HAP présents dans l'air est sujet à de nombreuses particularités :

BENZO[a]PYRÈNE

- Il existe une répartition des termes les plus légers (bi- et tricycliques en particulier) entre les phases gazeuses et solides, modulée par leurs propriétés physico-chimiques et les conditions d'échantillonnage.
- Sur un support les HAP réagissent avec, ou sont dégradés par les rayons UV, l'ozone, les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre. Ils sont d'autant plus susceptibles d'être perdus par sublimation qu'ils sont légers et exposés à l'influence de l'air et de la température.
- Leur répartition n'est pas uniforme sur les aérosols, ils sont condensés, ils sont surtout présents sur les particules les plus fines (70 à 98 % des particules de diamètre inférieur à 3 µm). Cette observation est en faveur d'un échantillonnage de la fraction inhalable à l'aérosol (voir norme NF X 43-257).

En raison des difficultés, la méthode proposée n'est pas autre chose qu'un outil commun de référence pour le prélèvement des HAP en situation d'exposition professionnelle.

J / XP X 43-329 - Émission des sources fixes - Prélèvement et mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et des goudrons à l'émission (avril 1995) (révision en cours prévue sur 2001).

Domaine d'application

La norme a pour objet la détermination d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le B[a]P et des goudrons émis par les sources canalisées. Il décrit deux méthodes de prélèvement : la première avec division du débit de prélèvement, la seconde sans division du débit.

Elle décrit en outre deux méthodes d'analyse :

- la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC), avec détection par fluorescence,
- la chromatographie en phase gazeuse (CG) avec détection par spectrométrie de masse.

La méthode décrite s'applique à des effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et en « goudrons ».

Les méthodes de prélèvement et d'analyse retenues permettent de mesurer des teneurs en B[a]P supérieures à 0,1 µg/m³ de gaz sec dans les conditions normales de températures et de pression (0 °C et 101,3 kPa).

La limite de détection est estimée à 0,01 µg/ m³ pour le B[a]P.

Interférences

La réactivité des HAP avec O₃, NO_x, SO₂, HCl et certains métaux lourds d'une part et avec la lumière d'autre part, exige que l'opérateur soit entraîné, expérimenté et averti et qu'il suive

BENZO[a]PYRÈNE

scrupuleusement l'ensemble des préconisations indiquées pour le prélèvement, le stockage des échantillons (ou extraits) et l'analyse.

K / Méthode EPA 8100 - Polynuclear aromatic hydrocarbons septembre 1986).

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer la concentration de 24 HAP (dont le benzo[a]pyrène) dans des échantillons de type liquide ou solide, en mettant en œuvre comme analyse la chromatographie gazeuse (CG) avec détection par ionisation de flamme (FID).

La limite de détection de cette méthode est de l'ordre de quelques ppb ($\mu\text{g/L}$ ou $\mu\text{g/kg}$).

Interférences

Les interférences de la méthode peuvent être dues aux impuretés contenues dans les solvants.

Les interférences liées à la matrice de l'échantillon peuvent être éliminées en mettant en œuvre une étape de purification.

Les réactifs, le matériel en verre et les autres équipements de traitement de l'échantillon doivent être soigneusement purifiés.

L / Méthode EPA 8310 - Polynuclear aromatic hydrocarbons (septembre 1986)

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer la concentration de 16 HAP (dont le benzo[a]pyrène) par HPLC avec détection par fluorescence dans les eaux souterraines ou des déchets.

La limite de quantification de cette méthode est fonction de la matrice de l'échantillon : de l'ordre de $0,23 \mu\text{g/L}$ pour les eaux.

Interférences

Les interférences de la méthode peuvent être dues aux impuretés contenues dans les solvants.

Les réactifs, le matériel en verre et les autres équipements de traitement de l'échantillon doivent être soigneusement purifiés.

Des interférences peuvent être réduites ou éliminées en procédant à une purification de l'échantillon sur une colonne de silice selon la méthode EPA 3630.

BENZO[a]PYRÈNE

M / Méthode EPA TO-13 - The determination of Benzo[a]pyrène (B(a)P) and other polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH's) in ambient air using gas chromatography (CG) and high performance liquid chromatographic analysis (HPLC) (1989).

et Méthode TO-13A - The determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH's) in ambient air using gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS) (janvier 1999).

M1) Méthode TO-13

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer la concentration de 16 HAP (dont le benzo[a]pyrène) dans l'air ambiant.

Les prélèvements de grand volume (de l'ordre de 325 m³) s'opèrent sur des membranes de filtration des particules et sur des supports solides pour la phase gazeuse (XAD2 ou PUF). Les supports sont extraits au soxhlet ; l'extrait est ensuite concentré puis si nécessaire purifié.

L'analyse se réalise soit en chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détection par fluorescence, soit en chromatographie gazeuse (CG) avec détection par spectrométrie de masse (SM) ou par ionisation de flamme (FID)

La limite de détection de la méthode analytique conseillée (HPLC) doit permettre d'atteindre 5 pg/μL dans l'extrait concentré, soit une concentration dans l'air de l'ordre de 100 pg/m³.

Interférences

Les interférences de la méthode peuvent être dues aux impuretés contenues dans les solvants.

Les réactifs, le matériel en verre et les autres équipement de traitement de l'échantillon doivent être soigneusement purifiés.

Des interférences peuvent être réduites ou éliminées en procédant à une purification de l'échantillon sur une colonne de chromatographie.

Au cours de l'échantillonnage, du stockage et du traitement, les HAP risquent de se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou au peroxyde d'azote (NO₂).

En SM, l'ajout d'étalons marqués au C13 ou deutérés pour l'étalonnage est nécessaire pour s'affranchir des problèmes d'interférence liés à la matrice de l'échantillon.

M2) Méthode TO-13A

Il s'agit d'une version corrigée de la norme EPA TO-13. Le prélèvement est opéré avec un HVS (environ 15 m³/h), de façon à prélever environ 300 m³ d'air en 24 heures.

BENZO[a]PYRÈNE

La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre de quartz et la phase gazeuse sur des mousses en PUF ou éventuellement sur de la résine XAD2.

19 HAP sont dosés : les 16 HAP de l'US EPA (dont le B(a)P)), plus le BeP, le coronène, le pérylène.

Les filtres et les PUF sont extraits ensemble au soxhlet. Les solvants utilisés sont le diéthyléther à 10 % dans l'hexane pour les PUF, et le dichlorométhane pour la résine XAD2.

Une purification sur colonne gel de silice peut être envisagée pour les échantillons chargés en impuretés.

L'analyse est effectuée par CG/SM.

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	E,F,G,I,J,M	A	B,C,H
Extraction	E,F,G,I,J,M	A,D,K,L	B,C,K,L
Dosage	E,F,G,I,J,M	A,D,K,L	B,C,K,L

7. BIBLIOGRAPHIE

Achazi R.K. and Chroszcz G. (1995) - The effect of fluoranthene (Fla),benzo[a]pyrene (BaP) and Cadmium (Cd) upon survival rate and life cycle parameter of two terrestrial annelids in laboratory test systems. *Newslett Enchytraeidae*, 4, 7-14.

Albert R.E., Miller M.L., Cody T., Andringa A., Shukla R. and Baxter C.S. (1991) - Benzo[a]pyrene-induced skin damage and tumor promotion in the mouse. *Carcinogenesis*, 12, 7, 1273-1280.

ATSDR (1995) - Toxicological profiles for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Awogi T. and Sato T. (1989) - Micronucleus test with benzo[a]pyrene using a single peroral administration and intraperitoneal injection in males of the MS/Ae and CD-1 mouse strains. *Mutat Res*, 223, 4, 353-356.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. and Zeilmaker M.J. (2001) - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. report 711 701 025.

BENZO[a]PYRÈNE

Beniashvili D. (1978) - [Comparative study of the action of carcinogenic substances that induce transplacental blastomogenesis in rabbits]. *Vopr Onkol*, **24**, 3, 77-83.

Bingham E. and Falk H.L. (1969) - Environmental carcinogens: the modifying effect of carcinogens on the threshold response. *Arch Environ Health*, **19**, 779-783..

Brune H., Deutsch-Wenzel R.P., Habs M., Ivankovic S. and Schmahl D. (1981) - Investigation of the tumorigenic response to benzo[a]pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague-Dawley rats. *J Cancer Res Clin Oncol*, **102**, 2, 153-157.

Bulay O.M. (1970) - The study of development of lung and skin tumors in mice exposed *in utero* to polycyclic hydrocarbons. *Acta Med Turk*, **7**, 3-38.

Bulay O.M. and Wattenberg L.W. (1971) - Carcinogenic effects of polycyclic hydrocarbon carcinogen administration to mice during pregnancy on the progeny. *J Natl Cancer Inst*, **46**, 2, 397-402.

Bulman T., Lesage S., Fowlie P. and Webber M. (1987) - The fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. New York, Pergamon Press. J. H. Vandermeulan and S. E. Hurley, pp. 231-251.

Cavalieri E., Rogan E., Cremonesi P., Higginbotham S. and Salmasi S. (1988) - Tumorigenicity of 6-halogenated derivatives of benzo[a]pyrene in mouse skin and rat mammary gland. *J Cancer Res Clin Oncol*, **114**, 1, 10-15.

CE (1996) - Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. European Commission. Luxembourg.

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté Européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (1999). Directive 99/30/CE du Conseil du 22 avril 1999. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

CE (2000). Directive 00/69/CE du Conseil du 16 novembre 2000. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

CE (2004). Directive 04/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

Chang L.H. (1943) - The fecal excretion of polycyclic hydrocarbons following their administration to the rat. *J Biol Chem*, **151**, 93-99.

Coover M. and Sims R. (1987) - The effect of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon persistence in an unacclimated agricultural soil. *Haz Waste Haz Mat*, **4**, 69-82.

Cottini G.B. and Mazzone G.B. (1939) - The effects of 3,4-benzpyrene on human skin. *Am J Cancer*, **37**, 186-195.

BENZO[a]PYRÈNE

Doornaert B. and Pichard A. (2003) - HAPs - Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Verneuil en Halatte.64 pp

Edwards N.T. (1983) - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment - a review. *J Environ Qual*, **12**, 427-441.

EPRI (1988) - Chemical data for predicting the fate of organic compounds in water. Electric Power Research Institute. Palo Alto, California. volume 2. 411 pp.

Foth H., Kahl R. and Kahl G.F. (1988) - Pharmacokinetics of low doses of benzo[a]pyrene in the rat. *Food Chem Toxicol*, **26**, 1, 45-51.

Fritz W. (1983) - Untersuchungen zum Verhalten von Benzo(a)pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden in Erntegüter. *Zbl Mikrobiol*, **138**, 605-616.

Guide de la chimie (1999) - Benzopyrène-3,4. Paris, CHIMEDIT

Hannah J.B., Hose J.E., Landolt M.L., Miller B.S., Felton S.P. and Iwaoka W.T. (1982) - Benzo[a]pyrene-induced morphologic and developmental abnormalities in rainbow trout. *Arch Environ Contam Toxicol*, **11**, 167-171.

Hansch C., Leo A. and Hoekman D. (1995) - Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Collection ACS professional reference book. Washington, American Chemical Society, p 348.

Hoofman and Evers de Ruiter (1992) - Early life stage tests with *Brachdanio rerio* and several polycyclic aromatic hydrocarbons using an intermittent flow-through system. TNO rep IM W-R 9/253.

Hose J., Hannah J., DiJulio D., Landolt M., Miller B., Iwaoka W. and Felton S. (1982) - Effects of benzo [a]pyrene on early development of flatfish. *Arch Environ Contam Toxicol*, **11**, 167-171.

Hoshino K., Hayashi Y., Takehira Y. and Kameyama Y. (1981) - Influence of genetic factors on the teratogenicity of environmental pollutants: teratogenic susceptibility to benzo[a]anthracene: dysfunction of antigen recognition. *Congenit Anom Kyoto*, **21**, 97-103.

HSDB (2000) - Benzo[a]pyrene. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

IARC (1973) - Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and heterocyclic compounds - vol 3. IARC. <http://www.inchem.org/>.

BENZO[a]PYRÈNE

IARC (1973) - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and heterocyclic compounds. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans, IARC, vol 3. <http://www.inchem.org/>

IARC (1987) - Benzo[a]pyrene- groupe 2A. IARC. <http://www.inchem.org/>.

INRS (1997) - Fiche toxicologique n°144 (Benzo[a]pyrène). Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>.

INSERM (2001) - Expertise collective - Susceptibilités génétiques et expositions professionnelles. Paris, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale. INSERM.

JOCE (2004) - Commission Directive 2004/73/EC, 29th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Johansen S., Kukkonen J. and Grande M. (1989) - Influence of natural aquatic humic substances on the bioavailability of benzo[a]pyrene to Atlantic salmon. *Sci Total Environ*, **81/82**, 691-702.

Kamens R.M., Guo J. and Guo Z. (1990) - Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atm Environ*, **24**, 5, 1161.

Kao J., Patterson F.K. and Hall J. (1985) - Skin penetration and metabolism of topically applied chemicals in six mammalian species, including man: an *in vitro* study with benzo[a]pyrene and testosterone. *Toxicol Appl Pharmacol*, **81**, 3, 502-516.

Klemme J.C., Mukhtar H. and Elmetts C.A. (1987) - Induction of contact hypersensitivity to dimethylbenz[a]anthracene and benzo[a]pyrene in C3H/HeN mice. *Cancer Res*, **47**, 22, 6074-6078.

Kotin P., Falk H.L. and Busser R. (1959) - Distribution, retention, and elimination of ¹⁴C -3,4-benzpyrene after administration to mice and rats. *J Natl Cancer Inst*, **23**, 541-555.

Kroese E.D., Muller J.J.A., Mohn G.R., Dortant P.M. and Wester P.W. (1999) - Tumorigenic effects in Wistar rats orally administered benzo[a]pyrene for two years (gavage studies). Implication for human cancer risks associated with oral exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. National Institute of Public Health and the Environment, RIVM draft report n° 658603010.

LANDRUM P.F., Nihart S.R., Eadle B.J. Gardner W.S. (1984) - Reverse phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural water. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 187-192.

Legraverend C., Harrison D.E., Ruscetti F.W. and Nebert D.W. (1983) - Bone marrow toxicity induced by oral benzo[a]pyrene: protection resides at the level of the intestine and liver. *Toxicol Appl Pharmacol*, **70**, 3, 390-401.

BENZO[a]PYRÈNE

Legraverend C., Guenther T.M. and Nebert D.W. (1984) - Importance of the route of administration for genetic differences in benzo[a]pyrene-induced *in utero* toxicity and teratogenicity. *Teratology*, **29**, 1, 35-47.

Lide D.R. (1998) - Handbook of Chemistry and Physics, CRC, pp. 3-66, 78th Ed.

Maagd P., Ten Hulscher D., Van Den Heuvel H., Opperhuizen A. and Sijm D. (1998) - Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-Octanol/Water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ Toxicol Chem*, **17**, 2, 251-257.

Mabey W.R., Smith J.H., Podoll R.T., Johnson T., Mill T.W., Chou J., Gates I.W., Partridge H., Jaber H. and Vadenberg D. (1982) - Aquatic fate process data for organic priority pollutants. US EPA, Office of Water Regulations and Standards. Washington,. EPA 440/4-81-014.

MacKenzie K.M. and Angevine D.M. (1981) - Infertility in mice exposed *in utero* to benzo[a]pyrene. *Biol Reprod*, **24**, 1, 183-191.

Mallon B.J. and Harrison F.L. (1984) - Octanol-water partition coefficient of benzo[a]pyrene : measurement, calculation, and environmental implications. *Bull Environ Contam Toxicol*, **32**, 316-323.

McCarthy J. and Jimenez B. (1985) - Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environ Toxicol Chem*, **4**, 511-521.

Montizaan G.K., Kramers P.G.H., Janus J.A. and Posthumus R. (1989) - Integrated criteria document PAH: Effects of 10 selected compounds. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven. 758474011/758447007.

Murray J.J., Potter R.F. and Pupp C. (1974) - The vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons. *Can J Chem*, **52**, 557-563.

Neal J. and Rigdon R.H. (1967) - Gastric tumors in mice fed benzo[a]pyrene: a quantitative study. *Tex Rep Biol Med*, **25**, 4, 553-557.

Newsted J. and Giesy J.J. (1987) - Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*, *Strauss Cladocera*, *Crustacea*. *Toxicol. Chem.*, **6**, 445-461.

Nikonova T.V. (1977) - [Transplacental effect of benz(a)pyrene and pyrene]. *Biull Eksp Biol Med*, **84**, 7, 88-91.

Nousiainen U., Torronen R. and Hanninen O. (1984) - Differential induction of various carboxylesterases by certain polycyclic aromatic hydrocarbons in the rat. *Toxicology*, **32**, 3, 243-251.

OEHHA (2002) - ERU_i and ERU_o. Office of Environmental Health Hazard Assessment. <http://www.oehha.ca.gov/>.

BENZO[a]PYRÈNE

Old L.J., Benacerraf B. and Carswell E. (1963) - Contact reactivity to carcinogenic polycyclic hydrocarbons. *Nature*, **198**, 1215-1216.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen, 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria 202: Selected non-heterocyclic polycyclic hydrocarbons. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Plesha P., Stein J., Schiewe M., McCin B. and Varanasi U. (1988) - Toxicity of marine sediments supplemented with mixtures of selected chlorinated and aromatic hydrocarbons to the infaunal amphipod *Rhepoxynius-abronius*. *Mar Environ Res*, **25**, 85-98.

Rabstein L.S., Peters R.L. and Spahn G.J. (1973) - Spontaneous tumors and pathologic lesions in SWR-J mice. *J Natl Cancer Inst*, **50**, 3, 751-758.

Rahman A., Barrowman J.A. and Rahimtula A. (1986) - The influence of bile on the bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons from the rat intestine. *Can J Physiol Pharmacol*, **64**, 9, 1214-1218.

Reinbold KA, Hassett J.J., MeanS J.C. and W.L. B. (1979) - Adsorbtion of energy related organic pollutants. *A litterature review*. EPA - 600/3-79-0865 - Athens, GA : EPA. p180.

Rigdon R.H. and Neal J. (1965) - Effects of feeding benzo[a]pyrene on fertility, embryos, and young mice. *J Nat Cancer Inst*, **34**, 297-305.

Rigdon R. and Rennels E.G. (1964) - Effects of feeding benzo[a]pyrene on reproduction in the rat. *Experimentia*, **20**, 224-226.

Rigdon R.H. and Neal J. (1966) - Gastric carcinomas and pulmonary adenomas in mice fed benzo[a]pyrene. *Tex Rep Biol Med*, **24**, 2, 195-207.

Rigdon R.H. and Neal J. (1969) - Relationship of leukemia to lung and stomach tumors in mice fed benzo[a]pyrene. *Proc Soc Exp Biol Med*, **130**, 1, 146-148.

Robinson J.R., Felton J.S., Levitt R.C., Thorgeirsson S.S. and Nebert D.W. (1975) - Relationship between aromatic hydrocarbon responsiveness and the survival times in mice treated with various drugs and environmental compounds. *Mol Pharmacol*, **11**, 6, 850-865.

Salamone M.F., Heddle J.A. and Katz M. (1981) - Mutagenic activity of 41 compounds in the *in vivo* micronucleus assay. International collaborative programme. Amsterdam.

BENZO[a]PYRÈNE

Schoeny R., Cody T., Warshawsky D. and Radike M. (1988) - Metabolism of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons by photosynthetic algal species. *Mutat Res*, **197**, 289-302.

Shibik P. and Porta G.D. (1957) - Carcinogenesis and acute intoxication with large doses of polycyclic hydrocarbons. *Am Med Assoc Arch Pathol*, **64**, 691-703.

Shum S., Jensen N.M. and Nebert D.W. (1979) - The murine Ah locus: *in utero* toxicity and teratogenesis associated with genetic differences in benzo[a]pyrene metabolism. *Teratology*, **20**, 3, 365-376.

Sims R.C., Doucette W.J., McLean J.E., Grenney W.J. and Ryan Dupont R. (1988) - Treatment Potential for 56 EPA Listed Hazardous Chemicals in Soil. U.S. Environmental Protection Agency. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, OK. EPA/600/6-88-001.

Smith J.H., Mabey W.R., Bohunus N., Holt B.R., Lee S.S., Chou T.W., Venberger D.C. and Mill T. (1978) - Environmental pathways of selected chemicals in freshwater systems. Part II. Laboratory Studies. EPA-600/7-78-074.

Southworth G.R. (1979) - The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bull Environ Contam Toxicol*, **21**, 507-514.

STF (1991) - Benzo[a]pyrene. Soil Transport and Fate Database and Model Management System - Environmental Systems and Technologies. Blacksburg (USA).

Ten Hulscher T. (1992) - Temperature Dependence of Henry's Law Constants for Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated - Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem*, **11**, 1595-1603.

Thyssen J., Althoff J., Kimmerle G. and Mohr U. (1981) - Inhalation studies with benzo[a]pyrene in Syrian golden hamsters. *J Natl Cancer Inst*, **66**, 3, 575-577.

Trucco R.G., Engelhardt F.R. and Stacey B. (1983) - Toxicity, accumulation and clearance of aromatic hydrocarbons in *Daphnia pulex*. *Environ Pollut (Series A)*, **31**, 191-202..

US EPA (1992) - Dermal exposure assessment: principles and applications. U.S. Environmental Protection Agency. Interim report. EPA/600/8-91/011B. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (IRIS) (1994) - Benzo(a)Pyrene - B2, probable human carcinogen. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: technical background document. U.S. Environmental Protection Agency. Washington. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

Van Brummelen T.C. and Stuijzfand S.C. (1993) - Effects of benzo[a]pyrene on survival, growth and energy reserves in terrestrial isopods *Oniscus asellus* and *Porcellio scaber*. *Sci Total Environ Suppl (Part II)*, 921-930.

BENZO[a]PYRÈNE

Veerkamp W. and Berge T. (1994) - The Concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. The Hague, Shell International Petroleum Maatschappij, 2.10a.

Verschueren K. (1996) - Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, pp. 295-30, 3rd Ed.

Vindimian E., Bisson M., Dujardin R., Flammarion P., Garric J., Babut M., Lamy M.H., Porcher J.M. and Thybaud E. (2000) - Complément au SEQ-Eau : méthode de détermination des seuils de qualité pour les substances génotoxiques. INERIS. Verneuil-en-Halatte. Rapport final. 135pp.

Winkler D.L., Duncan K.L., Hose J.E. and Puffer H.W. (1983) - Effects of benzo[a]pyrene on the early development of the California grunion *leuresthes tenuis* (*Pisces atherinidae*). *Fish Bull (Wash D C)*, 41, 3, 473-481..

Wolff R.K., Griffith W.C., Henderson R.F., Hahn F.F., Harkema J.R., Rebar A.H., Eidson A.F. and McClellan R.O. (1989) - Effects of repeated inhalation exposures to 1-nitropyrene, benzo[a]pyrene, Ga₂O₃ particles, and SO₂ alone and in combinations on particle clearance, bronchoalveolar lavage fluid composition, and histopathology. *J Toxicol Environ Health*, 27, 1, 123-138.

Xue B., Lei Z.M., Zhao X.L. and Yang X.H. (1991) - Acute immunotoxicity induced by benzo[a]pyrene in mice. *Zhongguo Yao Xue Za Zhi*, 5, 221-222..

Yamazaki H. and Kakiuchi Y. (1989) - The uptake and distribution of benzo[a]pyrene in rat after continuous oral administration. *Toxicol Environ Chem*, 24, 1/2, 95-104.