

## LA CONTAMINATION DES DENREES ALIMENTAIRES

Les responsables de la contamination des denrées alimentaires sont:

- certains micro-organismes; systèmes vivants qui se développent dans et sur les denrées et qui ne sont pas utiles pour leur élaboration
- les contaminants proprement dits; substances indésirables plus ou moins toxiques qui ne sont pas naturellement présentes dans les denrées alimentaires, les matières premières et les produits intermédiaires, mais qui, au contraire :
  - sont employées dans la production, la fabrication, l'entreposage et la préparation (par ex. produits pour le traitement des plantes, produits pour la protection de denrées emmagasinées, médicaments vétérinaires, etc) et subsistent sous forme de résidus
  - y pénètrent sous l'influence de l'environnement ou apparaissent à la suite de processus chimiques et biologiques (par ex. hydrocarbures chlorés, métaux lourds, nitrosamines, mycotoxines, etc).

Parmi les différents risques qui peuvent affecter le consommateur dans sa santé, la FDA (Food and Drug Administration, USA, 1975) a déterminé, pour l'ensemble de la planète l'ordre d'importance suivant :

1. Micro-organismes (et leurs métabolites)
2. Malnutrition (carences, excès, régimes déséquilibrés..)
3. Contaminants chimiques (interaction avec l'environnement et facteurs technologiques)
4. Toxiques naturels (constituants toxiques)
5. Résidus d'agents phytosanitaires (pesticides)
6. Additifs alimentaires (colorants, conservateurs, etc)

- les micro-organismes (et leurs métabolites) occupent le premier rang par ordre d'importance
- les contaminants chimiques de l'environnement (métaux toxiques, PCB, etc.) le troisième et
- les résidus d'agents phytosanitaires (et de médicaments vétérinaires) seulement le 5ème rang, juste avant les additifs.

Resteraient à classer les nouveaux risques apparus ces dernières années, tels que le prion et la maladie de la vache folle (EBS) ou le problème de transfert de résistance aux antibiotiques dans des bactéries. Pour le moment, ces risques sont inclassables.

Par ailleurs, ne sont pas pris en considération les risques qui peuvent résulter de circonstances accidentelles ou de nature criminelle (huile "d'olive" espagnole, 1981 - méthanol dans les vins italiens, 1986). De telles situations sont totalement imprévisibles.

Du point de vue légal, les normes relatives aux contaminants sont publiées dans:

- l'ordonnance sur l'hygiène (OHyg) en ce qui concerne les micro-organismes
- l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC) pour les contaminants chimiques, les composants toxiques et les métabolites des micro-organismes.

Dans chacune de ces ordonnances, les normes fixées se présentent sous forme de:

- valeurs de tolérance: valeurs qui ne doivent pas être dépassées si la denrée a fait l'objet d'une bonne pratique de culture ou de fabrication
- valeurs limites: valeurs à partir desquelles la denrée est considérée comme impropre à la consommation.

#### 4.1 **La contamination par les micro-organismes et leurs métabolites**

Les aliments peuvent être contaminés par divers micro-organismes, principalement bactéries, levures et moisissures que nous classons selon le schéma suivant:

**- utiles (biotechnologies)**

*Lactobacillus acidophilus ...*  
*Streptococcus thermophilus*  
*Acetobacter spp.*  
moisissures (*P. roqueforti*)  
*Saccharomyces cerevisiae* (levures)

**- banales (inoffensives, altération)**

germes aérobies mésophiles  
levures  
moisissures (non toxigènes)

**- pathogènes (gastroentérites = toxi-infection)**

*Escherichia coli*  
*Salmonella enteritidis ...*  
*Clostridium perfringens*  
*Bacillus cereus*  
*Campylobacter jejuni*  
*Yersinia enterocolitica*

**- toxigènes (intoxications)**

*Clostridium botulinum*  
*Staphylococcus aureus*  
moisissures (*Aspergillus spp.*)

**- pathogènes (graves -infections)**

*Salmonella typhi*  
*Shigella sonnei ...*  
*Brucella abortus ...*  
*Listeria monocytogenes*  
*Vibrio cholerae*

#### 4.1.1 Les bactéries

Micro-organismes unicellulaires (Shizomycètes - 0,5 - 3 µm), à noyau diffus, ne contenant pas de chlorophylle et se multipliant par scissiparité.

Selon les effets qu'elles produisent sur l'organisme, on distingue :

- les bactéries susceptibles d'induire une infection chez le consommateur  
exemples: Vibrio cholerae, Salmonella typhi, Listeria monocytogenes
- les bactéries qui peuvent entraîner une toxi-infection (troubles gastro-intestinaux liés à une prolifération massive dans l'intestin)  
exemples: Salmonella enteritidis, Campylobacter jejuni
- les bactéries qui peuvent provoquer une intoxication par les toxines qu'elles produisent  
exemples: Clostridium botulinum : toxines botuliques, hautement neurotoxiques, Staphylococcus aureus : entérotoxines induisant des troubles gastro-intestinaux brefs
- les bactéries inoffensives pour le consommateur, mais qui provoquent diverses altérations (fragmentation des protéines et des polysaccharides, hydrolyse et oxydation de la matière grasse, formation d'amines biogènes...)

NB: aussi des bactéries utiles (yogourts, vinaigre..)

Les risques associés à la contamination bactérienne sont donc très variables - de l'absence de tout effet pathogène à une infection (choléra) ou à une intoxication (toxines botuliques) à taux de mortalité plus ou moins élevé.

Trois sources principales sont à l'origine des contaminations bactériennes :

- les bactéries ubiquitaires, présentes naturellement dans un environnement (sol, air, eaux de surface) sain (spores de Clostridium botulinum)
- les bactéries portées par l'animal laitier sain (Escherichia coli) ou malade (Staphylococcus aureus, un des agents des mammites)
- les bactéries portées par l'homme sain (Escherichia coli, Clostridium perfringens dans l'intestin, Staphylococcus aureus dans les voies respiratoires supérieures) ou malade (Salmonella spp., Vibrio cholerae, Staphylococcus aureus).

De la source à la denrée prête à la consommation, les voies de transmission peuvent être directes ou indirectes. A titre d'exemples:

- contamination d'une eau de boisson par infiltration d'eaux usées infectées par les salmonelles excrétées dans les selles d'un porteur malade ou guéri
- préparation d'aliments qui ne sont pas soumis à un traitement thermique final (desserts dans une cuisine collective, pâtisserie dans un laboratoire de boulangerie-pâtisserie) par du personnel atteint d'une infection à staphylocoques des mains (panaris)

- fabrication d'un fromage de lait cru à partir du lait de bétail atteint de mammites à staphylocoques
- traitement thermique inapproprié d'une conserve (ménagère) de haricots verts naturellement contaminés par *Clostridium botulinum*, les spores ne sont pas détruites et les conditions de conservations anaérobies (absence d'oxygène) favorisent la multiplication des bactéries et la production des toxines botuliques.

D'une manière générale, il est possible de prévenir toutes les contaminations bactériennes par des mesures adéquates:

- hygiène dans la production industrielle et artisanale des aliments
- surveillance médicale du personnel employé à la manipulation des aliments (détection des infections à staphylocoques, porteurs de salmonelles)
- surveillance sanitaire du bétail laitier (détection et traitement des mammites)
- application de traitements thermiques (pasteurisation, upérisation, stérilisation) ou chimiques (agents de désinfection et de conservation) pour détruire la flore bactérienne ou en empêcher le développement
- surveillance régulière de la qualité hygiénique des denrées à hauts risques (eau de boisson, lait, aliments non soumis à un traitement thermique final).

#### 4.1.2 Les levures

Champignons (Eumycètes) unicellulaires, se reproduisant surtout par bourgeonnement, capables de produire des transformations biologiques à l'air libre ou en milieu clos (fermentations).

A part quelques troubles gastro-intestinaux légers lors d'une absorption massive, les levures sont inoffensives pour l'être humain. Leur prolifération accidentelle dans les aliments riches en sucres peut cependant provoquer une altération grave (odeur de vinasse, dégagement de CO<sub>2</sub>).

NB: aussi des levures utiles (fermentation alcoolique)

#### 4.1.3 Les moisissures

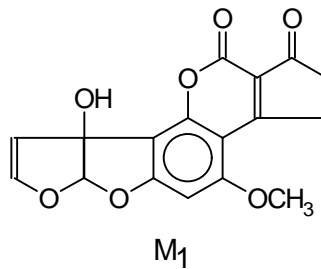
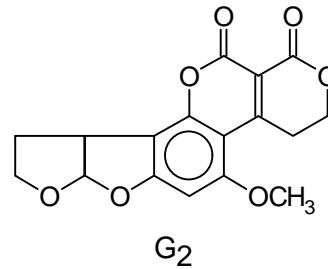
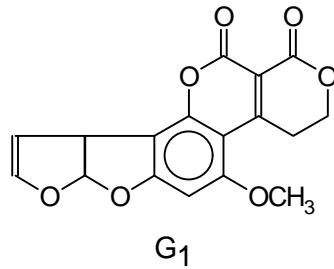
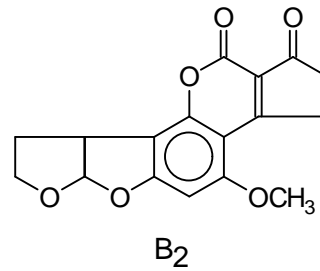
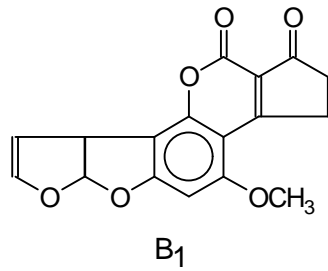
Champignons inférieurs (Eumycètes) de structure complexe, doués du pouvoir de sporulation, se développant à la surface des denrées alimentaires en raison de leur caractère aérobie.

A de rares exceptions près, elles sont en soi inoffensives pour le consommateur. Par contre, ce sont des facteurs d'altération qui rendent impropres à la consommation les aliments, lors d'un développement massif; elles sont alors visibles à l'oeil nu.

NB: aussi des moisissures utiles (maturation des fromages..)

Toutefois certaines moisissures sont capables de synthétiser des métabolites toxiques, les mycotoxines.

### Aflatoxines



Les mycotoxines sont des substances (en réalité des métabolites secondaires) excrétées (exotoxines) par des moisissures dans les aliments; les intoxications ou maladies provoquées par ces produits étant appelées des mycotoxicoses.

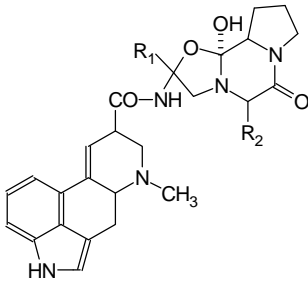
Une mycotoxicose est connue depuis bien longtemps; il s'agit de l'ergotisme (gangrène des extrémités) due aux alcaloïdes de l'ergot (sclérote de *Claviceps purpurea*) qui se forme sur le seigle (et aussi le blé).

Les mycotoxines les plus toxiques sont celles produites par la moisissure *Aspergillus flavus*; appelées aflatoxines B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> et G<sub>2</sub>, ces substances sont hautement cancérogènes (tumeur cancéreuse du foie). Les aliments les plus concernés sont les arachides et le maïs, produits dans les régions à climat tropical/subtropical dont la température et l'humidité sont favorables à la biosynthèse des aflatoxines.

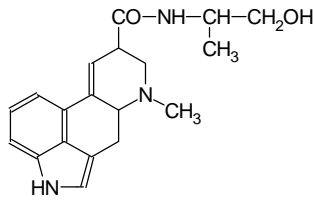
L'affouragement du bétail laitier avec du tourteau d'arachides contaminé provoque une contamination du lait par l'aflatoxine M<sub>1</sub> (produit de la transformation de l'aflatoxine B<sub>1</sub>), la toxine subsiste dans les produits laitiers tels que le lait en poudre, le fromage, etc. Actuellement, l'affouragement du bétail laitier avec du tourteau d'arachides est interdit.

De nombreuses autres mycotoxines (moins redoutables que les aflatoxines) peuvent être présentes dans les denrées (il a déjà été dénombré environ 80-90 mycotoxines produites sous certaines conditions par plus d'une centaine de champignons ou moisissures).

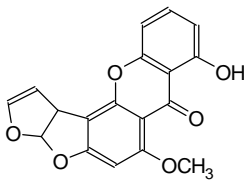
Citons les principales :



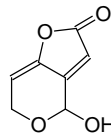
Alcaloïdes de l'ergot  
Ergocristine  $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$   
Ergotamine  $R_1 = \text{CH}_3$   $R_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$



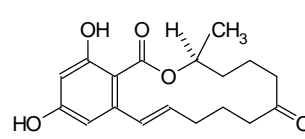
Ergométrine



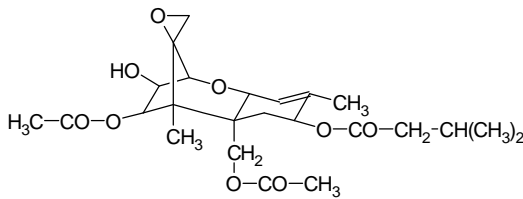
Stérigmatocystine



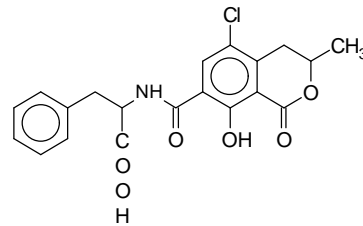
Patuline



Zéaraléone



Fusariotoxine T<sub>2</sub>



Ochratoxine A

- les alcaloïdes de l'ergot (dont le principal est l'ergotamine) produits par *Claviceps purpurea* (voir plus haut)
- la patuline produite par *Penicillium expansum* sur les pommes (que l'on retrouve dans les jus et le cidre)
- les ochratoxines produites par *Aspergillus ochraceus* (maïs, orge)
- la stérigmatocystine produite par *Aspergillus versicolor* (blé, maïs)
- la zéaraléone produite par *Fusarium graminearum* (céréales)
- la toxine T<sub>2</sub> (vomitoxine) produite par *Fusarium* sp. (maïs)...

Seule une amélioration des conditions de production et de stockage des denrées à risque peut conduire à une diminution des teneurs en mycotoxines.

## 4.2 La contamination par les produits chimiques

Selon la nature chimique des contaminants, on distingue :

### 4.2.1 Les contaminants chimiques minéraux

Les métaux lourds sont les principaux représentants de ce type de contaminants; les plus importants sont:

#### 4.2.1.1 Le mercure

Les empoisonnements par le mercure provoqués par les denrées sont principalement dus à des composés organomercuriels, tels que le diméthylmercure ( $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$ ), les sels de méthyl mercure ( $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$  avec X = chlorure ou phosphate) et sels de phényl mercure ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-X}$  avec X = chlorure ou acétate). Ces dérivés liposolubles sont des neurotoxiques puissants (maladie de Minamata); ils traversent aussi la barrière placentaire (malformation à la naissance).

Certains composés organomercuriels sont des fongicides utilisés pour le traitement des semences; on ne les retrouve plus dans les denrées produits à partir de ces semences (par contre, possibilité d'accidents: Irak 71-72 - 500 morts après consommation de pain fabriqué à partir de semences traitées).

L'origine principale de la contamination des denrées par des composés de méthyle-mercure vient du fait que ceux-ci sont synthétisés par les micro-organismes à partir des sels de mercure inorganiques rejetés dans les lacs et les rivières; ces substances s'accumulent ensuite tout au long de la chaîne alimentaire dans les lipides des organismes de la faune piscicole lacustre et marine (dans certains poissons carnassiers de fin de chaîne alimentaire - truites brochets -, on peut trouver plusieurs ppm de mercure - norme actuelle: 0,5 ppm).

#### 4.2.1.2 Le plomb

Le plomb provoque une intoxication chronique se manifestant par de l'anémie et des troubles du système nerveux central (saturnisme).

Les voies par lesquelles le plomb parvient dans l'assiette du consommateur sont extrêmement complexes (voir schéma page suivante).

Avec la diminution de la teneur en plomb-tetraéthyle (antidétonant) des carburants pour automobiles, l'amélioration des technologies utilisées dans l'industrie de la conserve (boîtes embouties, laquage intérieur) et l'abandon des canalisations en plomb pour l'eau de boisson, la contamination des aliments est en baisse. A part pour quelques fruits de mer (qui ont la propriété de concentrer certains métaux lourds comme le plomb et cadmium), les teneurs maximales admissibles sont généralement respectées.



consommation alimentaire (champignons, cacao..) et le cadmium s'accumule dans les tissus animaux (crustacés, reins et foie des mammifères).

Le cadmium peut également être cédé par des porcelaines et des céramiques (sulfure de Cd: pigment jaune) fabriquées de manière inadéquate.

<u>Normes (1.3.95)</u>	<u>Plomb</u>	<u>Cadmium</u>	
Objets plats	0,5	0,07	mg/dm <sup>2</sup>
Objets creux	4,0	0,3	mg/l
Ustensiles de cuisson	1,5	0,1	mg/l

#### 4.2.1.4 Les contaminants radioactifs

Parmi les radiations ionisantes auxquelles l'homme est exposé, on peut faire la distinction entre:

- les radiations d'origine externe (rayonnement gamma naturel provenant de la croûte terrestre et des matériaux de construction - radon - ainsi que les rayons cosmiques d'origine extra-terrestre + rayonnement artificiel d'origine médical principalement - diagnostic, thérapie)

- les radiations d'origine interne: elles sont émises par les radionuclides que nous absorbons journalièrement avec notre nourriture et par respiration. Il s'agit principalement des radionuclides naturels tels que le potassium-40, le carbone-14 et dans une moindre mesure de radionuclides artificiels (Strontium-90, Césium-137, Iode-131) provenant des explosions nucléaires atmosphériques ou d'accidents de centrales nucléaires (Tchernobyl), et que l'on retrouve dans l'eau, les végétaux puis le lait...

Le strontium-90 est un radio-isotope très dangereux, il escorte le Ca dans l'organisme, il peut être à l'origine de leucémies et de cancer des os; il contamine principalement le lait et les produits laitiers.

Le césium-137 a une durée de vie de 30 ans mais est rapidement excrété de l'organisme, dans lequel il suit le chemin du potassium.

#### 4.2.1.5 Les nitrates (voir paragraphe 4.2.2.5)

### 4.2.2 Les contaminants chimiques organiques

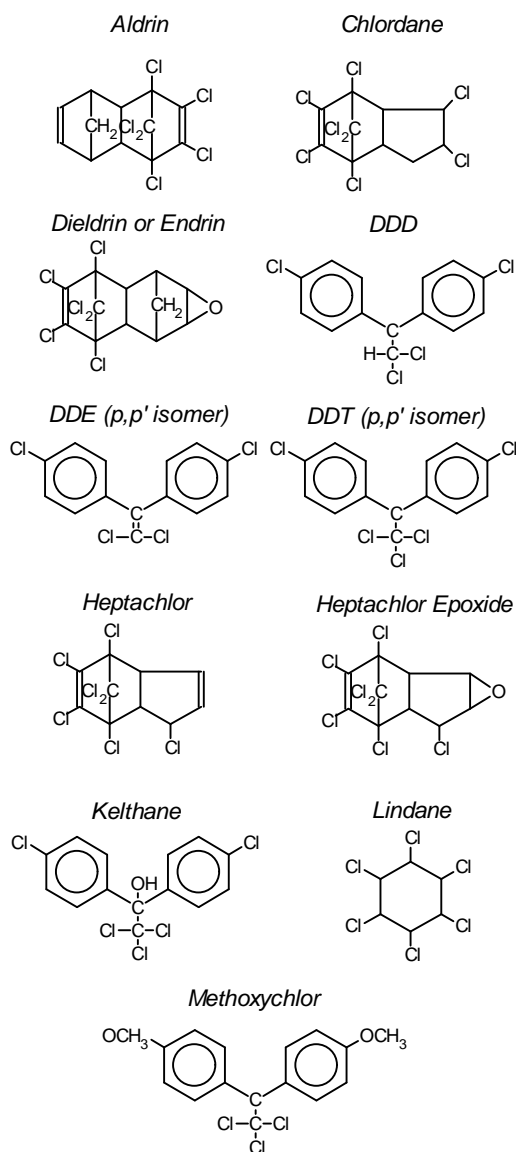
#### 4.2.2.1 Les résidus de pesticides

Les pesticides ou agents phytosanitaires sont les produits liés à l'application de traitement pour la production alimentaire végétale. Ce sont principalement les:

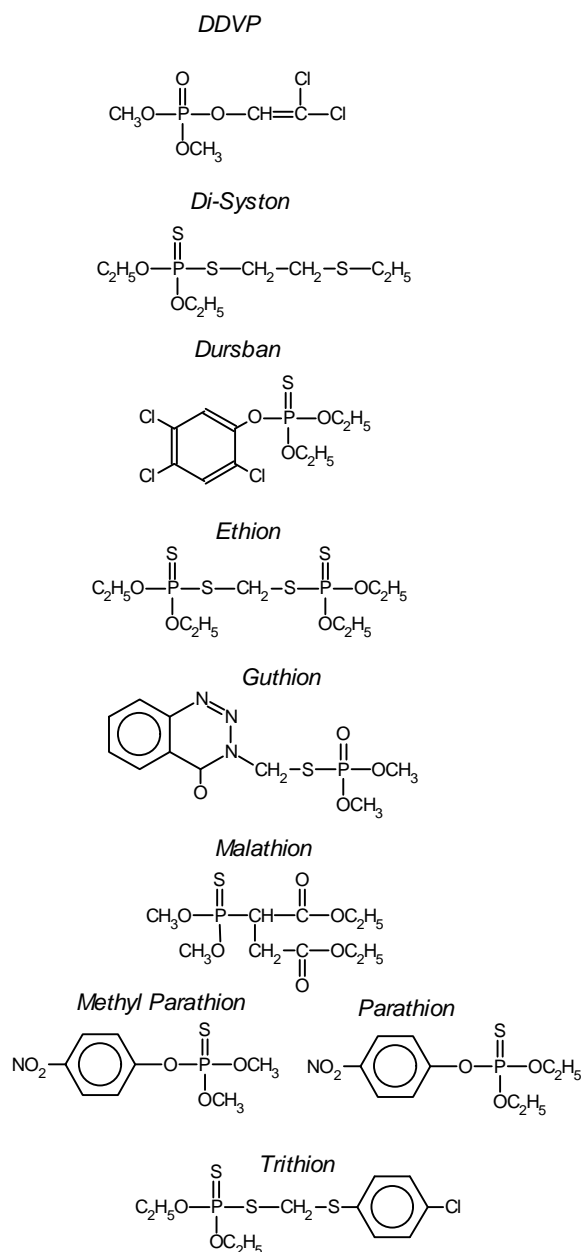
- insecticides (destruction des insectes ravageurs),
- fongicides (prévention et traitement des maladies cryptogamiques qui affectent la feuille et sa fonction biologique ou altèrent l'aspect du végétal)
- herbicides (destruction des espèces végétales étrangères dans la culture).

Insecticides (et acaricides):.

Insecticides organochlorés

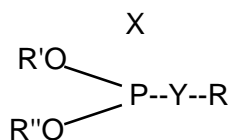


Insecticides organophosphorés



Depuis l'abandon des insecticides/fongicides organochlorés (type DDT - dichloro diphenyl trichloréthane, lindane - isomère aaeae de l'hexachlorocyclohexane, aldrine qui se transforme en dieldrine aussi insecticide dans les tissus) au début des années 70, après qu'il ait été constaté que leur remarquable stabilité chimique conduisait à une accumulation incontrôlable dans l'environnement, des autres agents efficaces ont été développés, qui se dégradent à un rythme approprié, mais dont certains sont particulièrement toxiques. C'est le cas des insecticides organophosphorés (parathion, malathion)

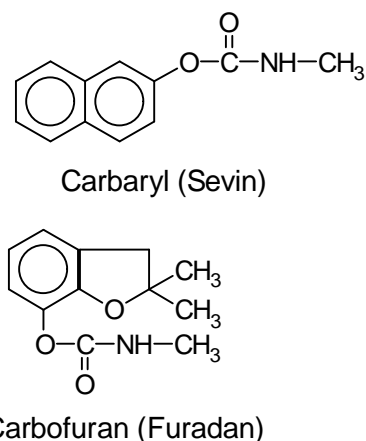
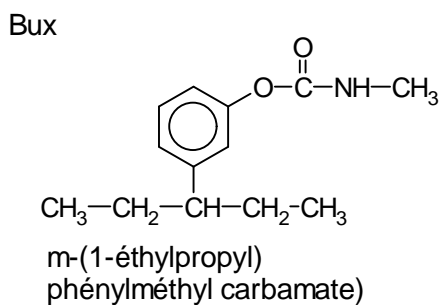
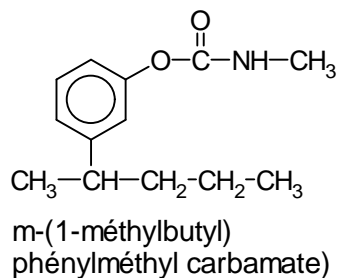
formule générale:



avec  
X = S ou O  
Y = S ou O

et les carbamates, qui agissent sur l'insecte par inhibition de la cholinestérase d'une manière analogue à celle des gaz "nervins" utilisés comme armes de guerre. Notons que certains des esters phosphoriques utilisés sont appelés systémiques, c'est à dire qu'ils pénètrent dans les tissus végétaux et sont transportés par la sève à l'intérieur des organes de la plante; c'est en consommant ces tissus que les insectes sont atteints.

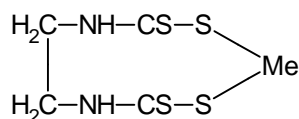
### Carbamates



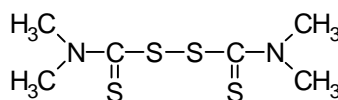
Fongicides:

à côté des traditionnelles bouillies bordelaise et bourguignonne à base de sulfate de cuivre utilisées en viticulture, les fongicides organiques les plus connus sont les dithiocarbamates ou DTC (mancozèbe, manèbe, zinèbe, thirame..).

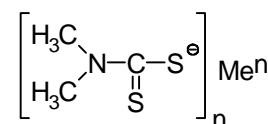
### Dithiocarbamates



Manèbe : Me = Mn<sup>++</sup>  
Zinèbe : Me = Zn<sup>++</sup>



Thiram



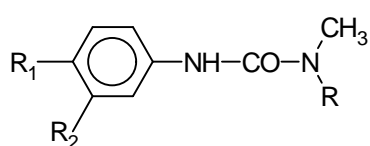
Ziram (n=2, Me = Zn<sup>++</sup>)

Herbicides:

de très nombreux produits chimiques utilisés, plus ou moins sélectifs. Citons à titre d'exemple les séries des:

- phénylurées substituées (diuron, metoxuron..)
- acides phénoxyaryliques substitués (2,4-D, 2,4,5-T..) = phytohormones
- triazines (atrazine, simazine..) = inhibiteurs de la photosynthèse

### Phénylurées



Diuron : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Cl, R = CH<sub>3</sub>

Linuron : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Cl, R = OCH<sub>3</sub>

Métobromuron : R<sub>1</sub> = Br, R<sub>2</sub> = H, R = OCH<sub>3</sub>

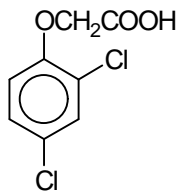
Métoxonuron : R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Cl, R = CH<sub>3</sub>

Monolinuron : R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = H, R = OCH<sub>3</sub>

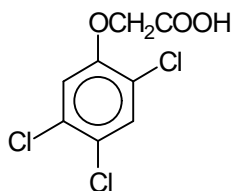
## HERBICIDES

### Acides Phénoxyalcanoïques

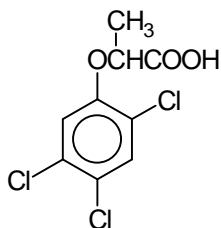
2,4-D



2,4,5-T

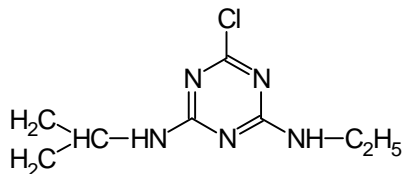


*Silvex*

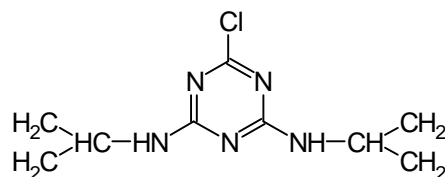


### Triazines

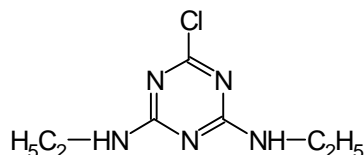
*Atrazine*



*Propazine*



*Simazine*



En général, une bonne pratique d'application des pesticides (respect des doses d'emploi et des délais d'attente) permet de ne laisser dans les denrées que des résidus en quantités négligeables, nettement inférieures aux concentrations maximales admissibles.

#### 4.2.2.2 Les résidus de médicaments vétérinaires

De nombreuses substances pharmacologiques sont utilisées en élevage soit pour prévenir et soigner des maladies, soit pour améliorer la croissance ou pour tranquilliser l'animal.

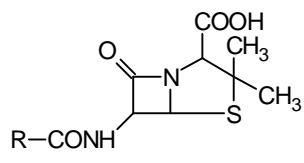
Parmi ces préparations vétérinaires, on distingue :

- les agents thérapeutiques et prophylactiques:

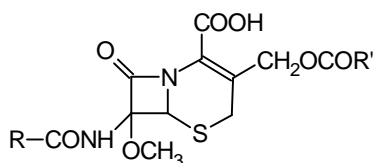
- les antibiotiques, utilisés pour la prévention et la thérapie des maladies bactériennes, mais également comme promoteur de la croissance (voir plus loin).

$\beta$ -lactames (pénicillines obtenues semi-synthétiquement à partir de *Penicillium* sp, céphalosporines obtenues semi-synthétiquement à partir de *Cephalosporium* sp.), streptomycine (isolée de *Streptomyces griseus*), sulfamidés (sulfonamides de synthèse), tétracyclines (naturelles ou semi-synthétiques toutes isolées de *Streptomyces* sp.), chloramphénicol (isolé de *Streptomyces venezuelae*), macrolides (erythromycine et autres lactones extraites de *Streptomyces* sp.), nitrofuranes (nitrofurazone, furazolidone, antibiotiques de synthèse)

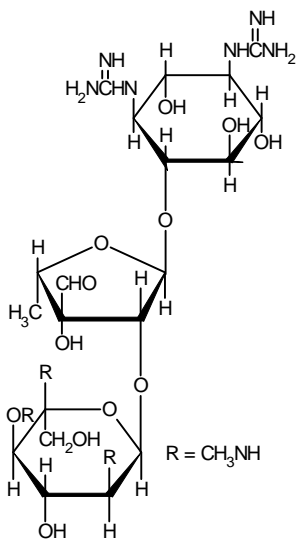
## Antibiotiques



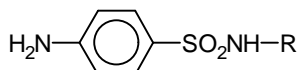
Pénicillines



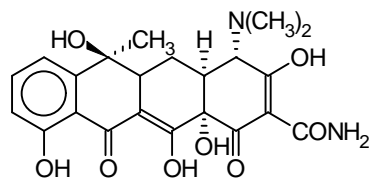
Céphalosporines



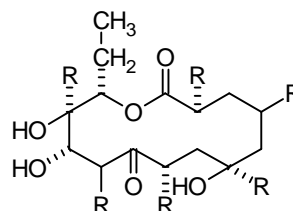
Stréptomycine



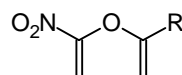
Sulfamidés



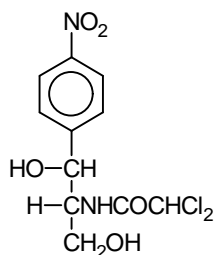
Tétracyclines



Macrolides  
(Erythromycine)



Nitrofuranes  
(Furazolidone)



Chloramphénicol

- les coccidiostatiques (ou agents anticoccidiens), utilisés pour prévenir la coccidiose (invasion des cellules de la muqueuse intestinale par des protozoaires), notamment chez la volaille : amprolium, decoquat...

- les autres antiparasitaires et agents antihelminthiques (contre les vers - nématodes, trématodes - qui parasitent certains organes des animaux)

- les promoteurs de croissance

- les antibiotiques à dose sub-thérapeutique (diminution des micro-organismes toxigènes d'où résorption nutritive facilitée et meilleure croissance ?)

- les stéroïdes anabolisants ou oestrogènes, ce sont soit des hormones testiculaires androgènes (testostérone, estradiol) soit des anabolisants de synthèse ayant la même action que les stéroïdes biogènes comme le stanazolol, trenbolone (produits stéroïdo-mimétiques) ou le diéthylstilbestrol (DES - dérivé du stilbène).

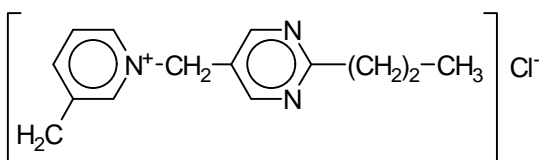
- les thyrostatiques produits qui, en diminuant le métabolisme basal de l'animal, ont un effet anabolisant (méthylthiouracile..)

- les modificateurs de comportement

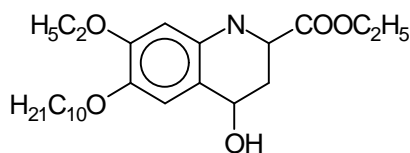
- les tranquillisants, utilisés comme anti-stress avant l'abattage  
azaperon (Stresnil)

benzodiazépines: diazepam (valium), chlordiazépoxyde (librium..)

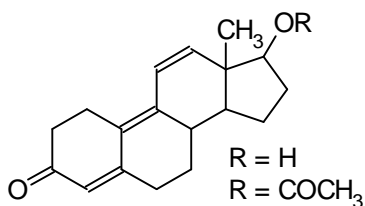
- les neuroleptiques (calmants)



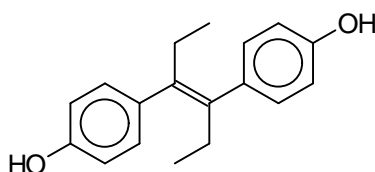
Amprolium



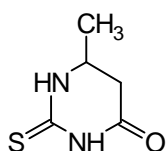
Décoquinate



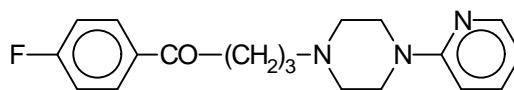
Trenbolone



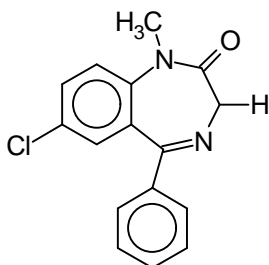
Diéthylstilbestrol (DES)



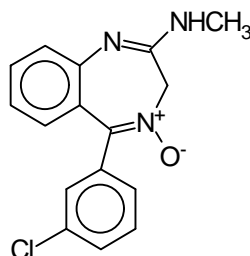
Méthylthiouracil



Azapéron



Diazépam (valium)



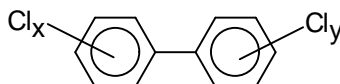
Chlordiazépoxyde (librium)

Comme pour les pesticides, une utilisation strictement contrôlée de ces produits évite la présence de résidus en quantités qui pourraient être défavorables à la santé de l'homme.

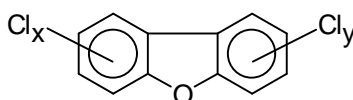
#### 4.2.2.3 Les polychlorobiphényles (PCB), polychlorodibenzofuranes (PCDF), polychlorodibenzodioxines (PCDD)

Les PCB sont des substances chimiques qui ont été largement utilisées dans l'industrie (matières plastiques, peintures, huiles pour transformateur...) à cause de leur grande stabilité thermique. Leur dispersion dans l'environnement, liée à leur liposolubilité et à leur remarquable stabilité chimique, a provoqué une accumulation dans les denrées contenant de la matière grasse, notamment les poissons, le lait et les produits laitiers (de quelques ppb à plusieurs ppm sur la matière grasse).

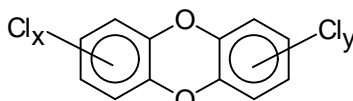
##### PCB



##### PCDF



##### PCDD



Du point de vue chimique, les PCB sont formés d'un squelette biphenyl sur lequel est fixé un nombre variable d'atomes de chlore (au maximum 10 - ce qui fait en tout 209 isomères chlorés possibles). Les produits commerciaux du type Arochlor 1260 ou Clophen 60 sont des mélanges de plusieurs isomères avec un taux moyen en chlore d'environ 60 %.

La toxicité des PCB est dépendante du nombre d'atomes de chlore présents et de leurs positions sur le biphenyle.

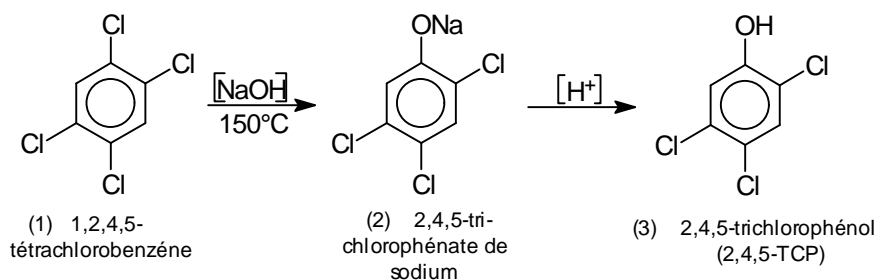
A part quelques usages particuliers, leur utilisation est aujourd'hui interdite dans pratiquement tous les pays industrialisés.

Substitution par le chlore	Nombre d'isomères		
	PCB	PCDF	PCDD
Monochloro	3	4	2
Dichloro	12	16	10
Trichloro	24	28	14
Tétrachloro	42	38	22
Pentachloro	46	28	14
Hexachloro	42	16	10
Heptachloro	24	4	2
Octachloro	12	1	1
Nonachloro	3	-	-
Décachloro	1	-	-
<b>totaux</b>	<b>209</b>	<b>135</b>	<b>75</b>

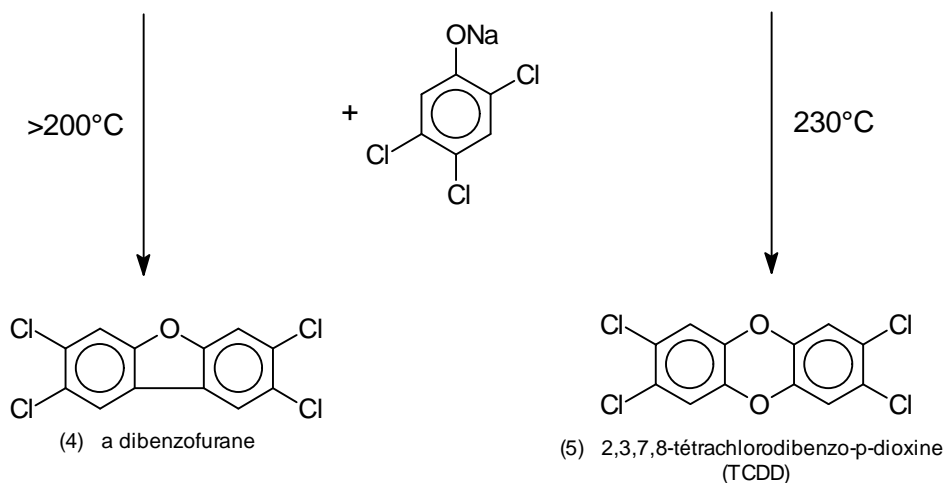
Les PCDF et les PCDD sont des substances hautement toxiques (mutagènes et tératogènes), qui peuvent être relâchées accidentellement dans l'environnement - dioxine de Seveso = TCDD = 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine - ou qui peuvent se trouver comme impuretés dans des substances produites industriellement (PCDF dans les PCB, TCDD dans l'herbicide 2,4,5-T, voir schéma ci-dessous).

### Synthèse du 2,4,5-trichlorophénol

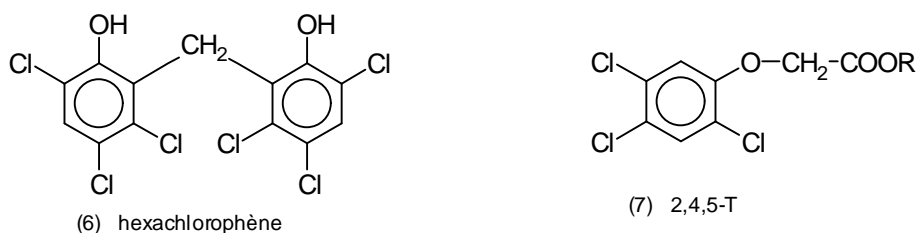
(a) Formation



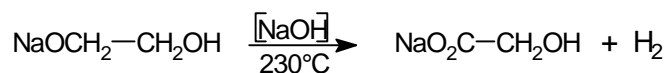
(b) Side reactions



(c) Produits finaux du 2,4,5-TCP



(d) Décomposition du 2-hydroxyéthoxyde de sodium



#### 4.2.2.4 Les solvants chlorés

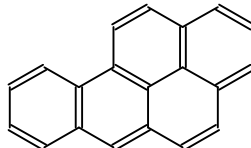
Comme les PCB, les solvants chlorés (chloroforme, trichloréthylène, tétrachloréthylène...) sont des contaminants de l'environnement dont les sources principales sont les activités industrielles, la mécanique et le nettoyage "chimique". On peut retrouver des traces de ces solvants notamment dans les eaux souterraines et dans certaines denrées riches en matières grasses (huile, pâtisserie..).

Le perchlor (tétrachloréthylène) a aussi été décelé dans les oeufs. Dans ce cas particulier, il provenait des farines de viande données aux poules. Ces aliments étaient préparés à partir de carcasses d'animaux dégraissés au moyen de perchlor, qui n'était pas ensuite complètement éliminé. L'élimination totale du solvant de dégraissage dans les farines a réglé le problème des résidus dans les oeufs.

Le dichlorométhane peut aussi être utilisé comme solvant d'extraction de certains composants de denrées (caféine par exemple - autres solvants d'extraction non chlorés autorisés: acétates d'éthyle ou de n-butyle); les résidus ne doivent pas dépasser une valeur limite fixée dans l'OSEC (10 mg/kg).

#### 4.2.2.5 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)

Il s'agit principalement d'un groupe de substances qui se forment lors de la combustion incomplète entre 300 et 700°C de matières organiques telles que le bois, charbon, fuel, dont certaines se sont révélées être cancérigènes; 1,2-benzanthracène, chrysène, fluranthène et surtout le benzo[a]pyrène ou (3,4-benzopyrène).



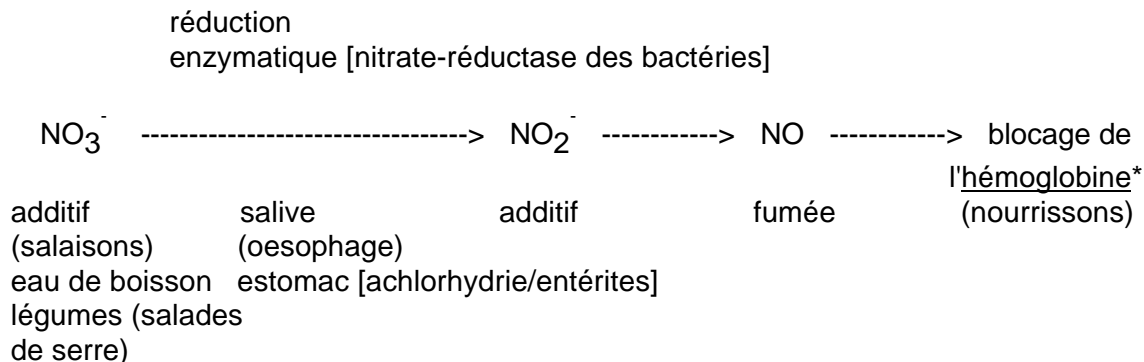
Benzo[a]pyrène

La contamination des denrées a lieu quand celles-ci sont en contact avec une atmosphère (fumées) contenant des PAH, par exemple lors du séchage direct des céréales avec des gaz de combustion ou lors du fumage ou du rôtissage des denrées (cuisson au barbecue, fumage des produits de charcuterie et des poissons, rôtissage du café...). Généralement les aliments les plus contaminés sont les poissons fumés tels que le saumon, toutefois les teneurs en benzopyrène dépassent rarement 1µg/kg.

NB: actuellement le fumage traditionnel tend à être remplacé par l'utilisation d'arômes de fumée; ces arômes ne doivent pas apporter plus de 0,03 µg de benzo[a]pyrène par kg de denrée prête à la consommation.

#### 4.2.2.6 (Nitrates, nitrites,) nitrosamines

Les nitrites et nitrates posent des problèmes toxicologiques encore relativement mal évalués, problèmes complexes:



[\* formation de méthémoglobine<sup>+++</sup> incapable de fixer O<sub>2</sub>: méthémoglobinémie]

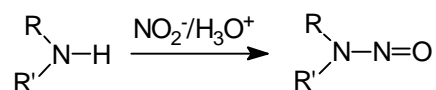
Le nitrate trouvé dans l'eau de boisson provient en grande partie d'un usage trop important en agriculture d'engrais azotés; par contre la teneur en nitrate des légumes comme les salades dépend principalement de la saison et donc de la radiation solaire - le nitrate ayant une fonction osmotique dans la cellule, s'accumule lorsque la photosynthèse est moindre en substituant dans le cytoplasme les composants organiques tels que les glucides et acides organiques.

Les nitrates eux-mêmes sont peu toxiques mais dans certaines conditions (en général réduction bactérienne) ils peuvent être transformés en nitrites; ces derniers sont très nocifs pour le nouveau-né, car ils conduisent à la formation de méthémoglobine par fixation sur l'hémoglobine. Il en résulte un danger d'asphyxie (méthémoglobinémie) car la méthémoglobine ainsi formée est incapable de fixer l'oxygène de l'air. Chez l'adulte la méthémoglobine est rapidement transformée par des système enzymatiques en oxyhémoglobine mais chez le nourrisson et les très petits enfants, ces systèmes enzymatiques ne sont pas encore développés.

Le problème majeure des nitrites (et indirectement des nitrates) est la possibilité de former dans les denrées et dans l'organisme (in vivo) des nitrosamines, composés qui se sont révélés être cancérigènes (tout du moins sur les animaux de laboratoire).

Les nitrites formés (ou ajoutés) ont le potentiel de former des nitrosamines par diverses voies:

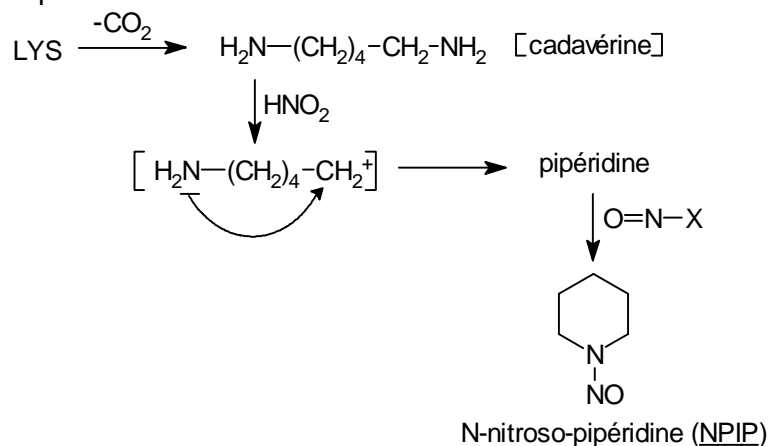
- amines secondaires [*in vitro* et *in vivo*]:



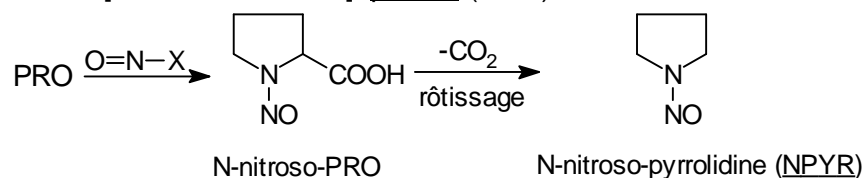
R = R' = Me- (NDMA: la plus cancérigène)

N.B.: la réaction procède[rait] *in vivo* essentiellement dans l'estomac (pH ad hoc), elle serait catalysée par les halogénures (I<sup>-</sup>)/thiocyanate [réactif de nitrosation: O=N-X, pas NO<sup>+</sup>, pas assez acide, ni N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trop peu réactif]

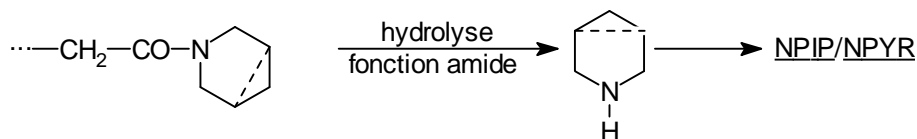
- amines primaires/diamines:



- acide aminé [amine secondaire]: proline (PRO)



- (constituants du poivre: pipérine/pipéranine/pipéryline = amides de la pipéridine/pyrrolidine):



Formation des nitrosamines également dans les processus de fumage, par les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  des gaz de combustion du bois, également réactifs de nitrosation: problème des bières (touraillage du malt à feu nu, des whiskies, pour la même raison), poissons fumés (aussi sel nitré !) ...

Propriétés cancérogènes des nitrosamines (cf. cancers professionnels) par alkylation de l'ADN, via  $\text{CH}_3^+$  [cas de la NDMA = N-nitroso-diméthylamine] mais potentiel des nitrosamines alimentaires encore très mal évalué, et formation *in vivo* très controversée (Schlatter vs Preussmann).

Inhibition de la formation des nitrosamines [nitrosation des amines *in vivo*] par l'acide ascorbique, ses dérivés [réducteurs], les tocophérols, des phénols [BHA, BHT], etc.

Teneurs mesurées (1975):

salami	NDMA	10-80	µg/kg
bacon (fumé)	NDMA	1-60	
jambon au poivre (cru/grillé)	NPYR	1-78	
	NPIP	4-67	
tolérance bière (CH)	NDMA	0,5	(touraillage et
whisky (CH)	NDMA	(5)	fumage du malt)

#### 4.2.2.7 Les amines biogènes

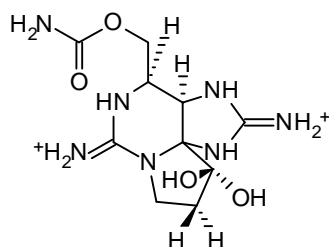
Les amines biogènes sont des substances allergéniques qui se forment sous l'action des bactéries par décarboxylation des acides aminés (voir dégradations des protéides).

#### 4.2.2.8 Autres contaminants

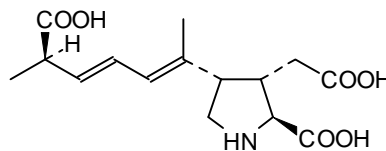
Les denrées peuvent encore être contaminées par:

- des **phycotoxines** (toxines sécrétées par des algues, et qui s'accumulent dans les fruits de mer)

Citons comme toxines, la saxitoxine provoquant une intoxication paralysante, l'acide domoïque provoquant une intoxication amnésique, l'acide okadaïque provoquant une intoxication diarrhéique et les Brevetoxines à l'origine d'une intoxication neurologique.



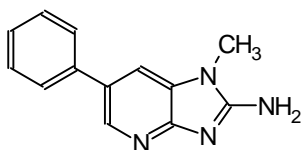
Saxitoxine



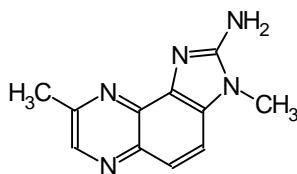
Acide domoïque

- certains dérivés toxiques de la réaction de Maillard ainsi que certaines **amines hétérocycliques** (fortement mutagènes au test de Ames et cancérigènes sur animaux de labo) qui se forment en traces par pyrolyse à partir notamment des acides aminés durant la cuisson des denrées riches en protéines

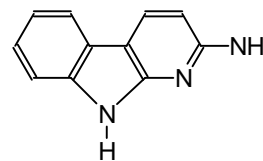
#### Amines hétérocycliques



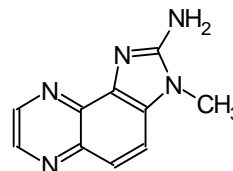
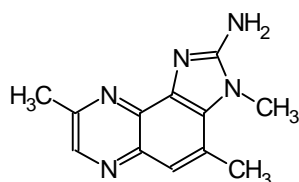
PhIP



MeIQx



AαC



PhIP = 2-amino-1-méthyl-6-phénylimidazo[4,5.-b]pyridine, MeIQx = 2-amino-3,8-diméthylimidazo[4,5-f]quinoxaline, AαC = 2-amino-9H-pyrido[2,3-b]indole, DiMeIQx = 2-amino-3,4,8-triméthylimidazo[4,5-f]quinoxaline, IQ = 2-amino-3-méthylimidazo[4,5-f]quinoline

- des produits de transformation telles que les **acides gras oxydés** dans les huiles de friture surchauffées (voir chapitre Corps gras)
- des **monomères** et additifs des emballages en matière plastique (chlorure de vinyle  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , styrène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ , plastifiants - esters de l'acide phtalique)
- des **détergents et désinfectants** (composés d'amines quaternaires, désinfectants à base d'iode notamment dans le lait), ou par des lubrifiants de machines et installations....
- des **gaz toxiques** de l'environnement (anhydride sulfureux, oxydes d'azote, de carbone..)

En plus des contaminants qui sont plus ou moins défavorables à la santé du consommateur, n'oublions pas que de nombreuses denrées contiennent naturellement des substances toxiques : par exemple, la solanine des pommes de terre, le gossipol des graines de coton, les hémagglutinines des haricots, les glycosides cyanogènes des amandes et du manioc, les substances goïtrogènes des choux... sans parler des toxines parfois mortelles de certains champignons (phalloïdine), mais là il ne s'agit pas à proprement parlé de denrées alimentaires.