

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Dernière mise à jour : 08/11/05

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - S. DENYS - G. LACROIX - B. JOLIBOIS -
J.P. LEFEVRE - M.P. STRUB - 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.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
1.1 Identification/caractérisation	4
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	6
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	7
2.1 Paramètres physico-chimiques	7
2.2 Comportement	11
2.2.1 Dans l'eau	11
2.2.2 Dans les sols	11
2.3 Persistance	12
2.3.1 Dégradation abiotique	12
2.3.2 Biodégradation	12
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	14
2.4.1 Organismes aquatiques	14
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	15
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	16
3.1 Devenir dans l'organisme	17
3.2 Toxicologie aiguë	19
3.3 Toxicologie chronique	20
3.3.1 Effets systémiques	20
3.3.2 Effets cancérigènes	26
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	29
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	31
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	31
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	35


POLYCHLOROBIPHÉNYLES

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	37
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	37
4.1.1 Organismes aquatiques	37
4.1.2 Organismes terrestres	39
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	39
4.2.1 Organismes aquatiques	39
4.2.2 Organismes terrestres	41
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	41
5.1 Etiquetage - Milieu de travail	41
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	42
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	42
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	42
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	42
5.4.2 Qualité de l'air	42
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	43
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	43
Propositions de l'INERIS	43
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	44
6.1 Familles de substances	44
6.2 Principes généraux	44
6.2.1 Eau	44
6.2.2 Air	45
6.2.3 Sols	46
6.2.4 Autres compartiments	46
6.3 Principales méthodes	46
6.3.1 Présentation des méthodes	46
6.3.2 Autres méthodes	57
6.3.3 Tableau de synthèse	59
7. BIBLIOGRAPHIE	59

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
POLYCHLOROBIPHENYLES  $n \text{ Cl} \quad n' \text{ Cl}$ $\text{C}_{12} \text{H}_{10-(n+n')} \text{Cl}_{n+n'}$ avec $n + n' \geq 2$		1336-36-3	215-648-1	PCB biphenyl, polychloro- chlorinated biphenyl chlorinated diphenyl chlorinated diphenylene chloro biphenyl	liquides plus ou moins visqueux ou produits résineux
MELANGES DE POLYCHLORO-BIPHENYLES	AROCLOR 1242 $n + n' \approx 3_{(1)}$	53469-21-9	non disponible	PCB-1242	liquide visqueux
	AROCLOR 1248 $n + n' \approx 4_{(1)}$	12672-29-6	non disponible	PCB-1248	liquide visqueux
	AROCLOR 1254 $n + n' \approx 5_{(1)}$	11097-69-1	non disponible	PCB-1254	liquide visqueux
	AROCLOR 1260 $n + n' \approx 6_{(1)}$	11096-82-5	non disponible	PCB-1260	résine collante

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

(1) nombre d'atomes de chlore en moyenne par molécule

Les Aroclors sont des produits commerciaux qui correspondent à des mélanges complexes de certaines catégories d'isomères. La variation du taux de chlore de ces mélanges permet d'obtenir des propriétés physiques particulières. Le pourcentage pondéral de chlore peut varier de 21 % à 68 %. Parmi les qualités les plus répandues, les Aroclors 1242, 1248, 1254 et 1260 contiennent respectivement environ 42 %, 48 %, 54 % et 60 % de chlore.

Les congénères majoritaires dans la composition des différents Aroclors sont les suivants :

- Aroclor 1242 : environ 95 % de di, tri, tétra, et pentachlorobiphényle,
- Aroclor 1248 : environ 95 % de tri, tétra et pentachlorobiphényle,
- Aroclor 1254 : environ 95 % de tétra, penta et hexachlorobiphényle,
- Aroclor 1260 : environ 99 % de penta, hexa, hepta et octachlorobiphényle.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Impuretés

- Polychloronaphtalènes,
- polychlorodibenzofuranes (PCDF),
- polychlorodibenzo-*p*-dioxines peuvent également être présentes,
- des concentrations en PCDF de 0,1 ppm à environ 10 ppm ont été relevées dans les mélanges Aroclor 1242, 1248, 1254 et 1260.

1.2 Principes de production

La fabrication industrielle de PCB est basée sur la chloration de biphenyle par du chlore anhydre, à chaud, en présence d'un catalyseur (chlorure de fer). Suivant les conditions de réaction, en particulier le temps de contact avec le chlore, la teneur en chlore du mélange de congénères formés varie entre 21 et 68 %.

Les Aroclors 1242, 1248, 1254 et 1260 ainsi formés contiennent respectivement 42 %, 48 %, 54 % et 60 % de chlore.

1.3 Utilisations

En France, depuis l'arrêté du 8 juillet 1975, l'usage des PCB est soit interdit, soit toléré dans certains systèmes clos permettant leur récupération. On les rencontre essentiellement comme isolants diélectriques, en mélange avec des trichlorobenzènes, dans les transformateurs et les condensateurs électriques industriels. Ils sont également utilisés dans les fluides hydrauliques.

Le décret du 2 février 1987 modifié interdit la mise sur le marché et l'emploi des appareils contenant des PCB ou des produits en renfermant plus de 0,005 % en poids. Toutefois, l'emploi des appareils en service avant la date de publication de ce décret reste autorisé jusqu'à leur élimination ou la fin de leur durée de vie.

Les utilisations des différents Aroclors rapportées par l'ATSDR (2000) sont précisées dans le tableau suivant. La plupart de ces utilisations sont dorénavant interdites.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

UTILISATIONS	AROCLORS			
	1242	1248	1254	1260
Condensateurs électriques			X	
Transformateurs électriques	X		X	X
Transfert de chaleur	X			
Fluides hydrauliques	X	X	X	X
Pompes à vide		X	X	
Caoutchoucs	X	X	X	
Résines synthétiques		X	X	X
Adhésifs	X	X	X	
Cires	X		X	
Agents dispersants			X	X
Encres			X	
Huiles de coupe			X	
Produits de calfatage			X	

1.4 Principales sources d'exposition

La présence de PCB dans l'environnement est uniquement anthropique.

La volatilisation des PCB présents dans les décharges non contrôlées ou non appropriées et dans les boues d'épuration, ou créés au cours de l'incinération des déchets industriels, de l'explosion et des surchauffes des transformateurs et des condensateurs électriques sont les principales sources de contamination atmosphérique.

Les décharges inappropriées, l'épandage des boues d'épuration, les fuites et les écoulements accidentels provenant des appareils électriques ou de circuits hydrauliques sont responsables de la contamination des sols.

D'une manière générale, la contamination des eaux résulte du lessivage par les eaux de pluie des sols pollués.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 3 ng/m ³ ⁽¹⁾
Eau	
-eaux de surface: lacs et mers	0,1 à 3 ng/L ⁽¹⁾
-eaux de pluie/neige:	1 à 50 ng/L ⁽¹⁾
Sol	< 3 µg/kg ⁽²⁾
Sédiments	⁽³⁾

(1) Valeur estimée sur la base de données fournies par HSDB (2003) et OMS IPCS (1993).

(2) Valeur estimée sur la base de données fournies par HSDB (2003).

(3) Les données disponibles sont insuffisantes pour évaluer une concentration ubiquitaire.

2. PARAMETRES D'EVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Composé	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	Aroclor 1242	1 ppm = 10,96 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,091 ppm		
	Aroclor 1248	1 ppm = 11,97 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,084 ppm		
	Aroclor 1254	1 ppm = 13,61 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,073 ppm		
	Aroclor 1260	1 ppm = 15,62 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,064 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	Aroclor 1242 Aroclor 1248 Aroclor 1254 Aroclor 1260	non disponible		
Masse molaire (g/mol)	Aroclor 1242	263,7 ⁽¹⁾	261 - 266,5	ATSDR (2000), HSDB (2003a)

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	Aroclor 1248	288		HSDB (2003b)
	Aroclor 1254	327,5 ⁽¹⁾	327 - 328	ATSDR (2000), HSDB (2003c)
	Aroclor 1260	375,7		HSDB (2002)
Intervalle de distillation (°C) (à pression normale)	Aroclor 1242		325 - 366	ATSDR (2000), HSDB (2003a), INRS (1992), Merck (1996), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1248		340 - 375	HSDB (2003b), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1254		365 - 390	ATSDR (2000), HSDB (2003c), INRS (1992), Merck (1996), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1260		385 - 420	ATSDR (2000), HSDB (2002), INRS (1992), Merck (1996), OMS IPCS (1993)
Pression de vapeur (Pa)	Aroclor 1242	0,5 à 25 °C		ATSDR (2000), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1248	7,0. 10 ⁻² à 25 °C		HSDB (2003b), OMS-IPCS (1993)
	Aroclor 1254	1,0.10 ⁻² à 25 °C		ATSDR (2000), HSDB (2003c), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1260	5,4. 10 ⁻³ à 25 °C		ATSDR (2000), HSDB (2002), OMS IPCS (1993)

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Densité -vapeur (par rapport à l'air) -solide	Aroclor 1242	9,1		
	Aroclor 1248	9,9		
	Aroclor 1254	11,3		
	Aroclor 1260	13,0		
	Aroclor 1242	$d_{4}^{25} = 1,38_{(2)}$	1,35 - 1,38	ATSDR (2000), HSDB (2003a), Merck (1996)
	Aroclor 1248	$d_{4}^{25} = 1,41$		OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1254	$d_{4}^{25} = 1,54$		ATSDR (2000), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1260	$d_{4}^{25} = 1,60_{(1)}$	1,58 - 1,60	ATSDR (2000), HSDB (2002), OMS IPCS (1993)
Tension superficielle (N/m)	Aroclor 1242	non disponible		
	Aroclor 1248			
	Aroclor 1254			
	Aroclor 1260			
Viscosité dynamique (Pa.s)	Aroclor 1242	non disponible		
	Aroclor 1248			
	Aroclor 1254			
	Aroclor 1260			
Solubilité (mg/L) dans l'eau	Aroclor 1242	0,24 à 25 °C ₍₂₎	0,24 - 0,34	HSDB (2003a), INRS (1992), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1248	$5,4 \cdot 10^{-2}$ à 25 °C		HSDB (2003), OMS IPCS (1993)
	Aroclor 1254	$1,2 \cdot 10^{-2}$ à 25 °C		INRS (1992), HSDB (2003c)

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	Aroclor 1260	$0,3 \cdot 10^{-2}$ à $25^{\circ}\text{C}_{(2)}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$ - $0,6 \cdot 10^{-2}$	INRS (1992), OMS IPCS (1993)
Log Kow	Aroclor 1242	4,11 5,6 4,11		HSDB (2003a) ATSDR (2000) STF (1991)
	Aroclor 1248	6,20		HSDB (2003b)
	Aroclor 1254	6,5 6,03 6,04a		ATSDR (2000) US EPA (1986) STF (1991)
	Aroclor 1260	6,8 6,8	6,11-7,15	HSDB (2002) ATSDR (2000), STF (1991)
Koc (L/kg)	Aroclor 1242		10 000 - 125 900	HSDB (2003)
	Aroclor 1254	431 308 ₍₃₎	108 667 - 1 262 779	US EPA (1994)
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)				
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)				
Constante de Henry (Pa.m³/mol)	Aroclor 1242	34,8 202		HSDB (2003a) STF (1991)
	Aroclor 1248	44		ATSDR (2000)
	Aroclor 1254	19,19	13,13 - 23,23	HSDB (2003c) STF (1991)

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	Aroclor 1260	17,17		STF (1991)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)		non disponible		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)		non disponible		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)		non disponible		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)		non disponible		

Choix des valeurs :

- (1) Moyenne de plusieurs valeurs.
- (2) Valeur la plus fréquemment citée.
- (3) Moyenne géométrique de 3 valeurs.

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

Les PCB sont relativement insolubles dans l'eau et leur solubilité décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore. Les PCB sont fortement adsorbés sur les sédiments et sur les particules en suspension dans l'eau. Les congénères les plus chlorés de certains PCB, comme l'Aroclor 1254 sont susceptibles de subir une réduction par des microorganismes anaérobies présents dans les sédiments aquatiques, conduisant à une perte d'atomes de chlore.

2.2.2 Dans les sols

Les PCB sont faiblement mobiles dans les sols, du fait d'une faible solubilité dans l'eau et d'un K_{ow} élevé (HSDB, 2003a, b, c, d ; ATSDR, 2000). En conséquence, ces polluants sont persistants dans les sols. Leur lixiviation est faible et se fait de façon plus importante pour les composés faiblement chlorés et/ou les sols dont la teneur en carbone organique est faible. Si des solvants organiques sont présents sur le site considéré, alors l'intensité de lixiviation peut être augmentée.

Les valeurs de K_d pour les PCB varient en fonction du nombre d'atomes de chlore de la substance considérée : plus ce nombre est important, plus le K_d sera élevé.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

La volatilité des PCB est corrélée au nombre d'atomes Cl du congénère : moins le congénère est chloré, plus il aura tendance à se volatiliser. Dans les sols, la volatilité des PCB est également liée au contenu en matière organique : elle sera plus importante dans les sols ayant une faible teneur en carbone organique (Pal *et al.*, 1980 ; ATSDR, 2000). Les taux de volatilisation des PCB sont augmentés dans les sols dont le taux d'humidité est élevé, du fait de la co-vaporisation des PCB et de l'eau (Moza *et al.*, 1976). La volatilisation des PCB depuis le sol conduit à un enrichissement relatif de l'atmosphère en PCB faiblement chlorés.

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Les PCB sont des composés inertes et persistants, résistants aux bases et aux acides (ATSDR, 2000). Thermiquement, ce sont également des composés très stables, et d'autant plus que la teneur en chlore est élevée. Les PCB se décomposent à des températures supérieures à 300 °C. Dans certaines conditions, généralement à des températures comprises entre 300 et 1 000 °C, la pyrolyse des PCB en présence d'oxygène conduit à la formation de petites quantités de composés suspectés très toxiques, comme les polychlorodibenzofuranes et, probablement en présence de trichlorobenzène, les polychlorodibenzodioxines. Concernant la photolyse, le faible nombre de données expérimentales disponibles à l'heure actuelle ne permet pas de conclure quant à un effet significatif de ce phénomène sur la dégradation des PCB (HSDB, 2003a,b,c,d). En milieu aquatique, l'hydrolyse et l'oxydation ne dégradent pas de façon significative l'Aroclor 1242 (HSDB, 2003a).

Brown *et al.* (1987) ont montré que les PCB présents dans les sédiments et les poissons de 5 sites étudiés possèdent une distribution des pics de chromatographie spécifique du type de déchloration. Plusieurs processus de déchloration présentant des profils de sélectivité distincts, chacun attribué à des populations différentes de bactéries anaérobies, semblent se manifester. Six de ces processus ont été décrits en détail. Les profils de réactivité des différents congénères indiquent que les transformations observées tombent sous trois grandes catégories : ortho-, méta- et paradéchloration. La réactivité relative est déterminée principalement par la forme moléculaire initiale. Ces processus de déchloration ont tendance à détruire préférentiellement les congénères toxiques, et à produire des congénères moins substitués qui sont biodégradables par les organismes aérobies.

2.3.2 Biodégradation

Compartiment terrestre

D'une manière générale, les mono, di- et trichlorobiphényles (Aroclor 1221 et 1232) sont biodégradés relativement rapidement, les tétrachlorobiphényles (Aroclor 1016, 1242 et 1248) sont dégradés lentement, alors que les biphényles fortement substitués sont résistants à la biodégradation.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

De plus, bien que la biodégradation des biphényles fortement substitués soit possible, aucun autre mécanisme significatif de dégradation abiotique n'est connu dans les conditions environnementales habituelles ; ainsi, la biodégradation serait le stade ultime de dégradation des PCB dans les sols (US EPA, 1987). La position de substitution des atomes de chlore détermine les possibilités de biodégradation.

Sous forme liquide, les PCB peuvent pénétrer et s'insinuer à travers les anfractuosités du sol et du sous-sol. En présence de matière organique dissoute, la solubilité aqueuse des PCB augmente, ce qui a pour effet d'augmenter leur solubilité et leur mobilité. Les pertes par évaporation à partir des sols de surface semblent être un mécanisme important, principalement pour les PCB faiblement substitués (US EPA, 1987). Ceci conduit à un enrichissement relativement important de l'atmosphère par des isomères de faible poids moléculaire et à un enrichissement relatif des sols par des isomères de haut poids moléculaire. Le processus de volatilisation est tempéré par la présence de matériaux humique dans les sols (Hemminger et Mason, 1994).

Compartiment aquatique

La biodégradation des PCB semble être le processus ultime de dégradation dans le milieu aquatique. L'adsorption sur les phases particulières (sédiments) et la matière organique semble être le processus principal du devenir des PCB dans l'environnement aquatique. Comme dans le cas des sols, la sorption est moins prononcée pour les congénères les moins substitués. La composition des PCB dans l'eau montre un enrichissement en congénères faiblement substitués, et un enrichissement relatif des sédiments en congénères hautement substitués. Compte tenu des valeurs estimées de constantes de Henry pour ces substances, la volatilisation des PCB à partir de la colonne d'eau semble être un processus important à considérer dans le devenir des PCB dans l'environnement (Meylan et Howard, 1991).

Les demi-vies de volatilisation, déterminées par modélisation pour les rivières et les lacs, sont comprises respectivement entre 2,5 à 70 heures et 6 à 39 jours. Lorsque les processus de sorption sont pris en compte dans les modèles, ces demi-vies peuvent varier de 94 jours à 2 700 ans. Les processus d'adsorption peuvent immobiliser les PCB pour des périodes relativement longues ; la possibilité de remise en solution dans la colonne d'eau a été mise en évidence, laissant supposer que les sédiments constituent un réservoir important pour des quantités substantielles de PCB (Swackhamer et Armstrong, 1986 ; Baker *et al.*, 1985), et ce d'autant plus que les processus d'hydrolyse et d'oxydation sont négligeables pour les PCB (Wang, 1998).

Des mesures effectuées, par Rhee *et al.* (1989) en laboratoire sur des sédiments pollués par des PCB provenant de la rivière Hudson, ont mis en évidence une biodégradation anaérobie sous incubation en atmosphère saturée en azote. Sur des sédiments contenant entre 700 et $900 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$, 30 à 53 % des PCB, principalement des mono- à pentachlorobiphényles, étaient biodégradés après 7 mois d'incubation.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

D'autres travaux menés par Larsoon et Lemkemeier (1989) sur la minéralisation d'un mélange de PCB et de chlorophénols ont montré que la minéralisation était plus élevée pour les substances aromatiques que pour les PCB.

Les résultats d'essais de biodégradation, basés sur la mesure de la DBO, et effectués à partir d'un inoculum de STEP pendant 28 jours sur des échantillons contenant 5 à 10 ppm de différents congénères ont montré que les Aroclors 1221 et 1232 étaient dégradés à 100 %, l'Aroclor 1016 l'était à 13-48 %, l'Aroclor 1242 l'était de 0 à 66 %, les Aroclors 1248, 1254 et 1260 à 0 %. Une revue des données de biodégradation des PCB conclut que les mono-, di et tri-isomères (Aroclor 1221 et 1232) étaient biodégradés relativement rapidement, les tétra-isomères (Aroclor 1016 et 1242) relativement lentement, et que les PCB de haut poids moléculaire (Aroclors 1248, 1254, 1260) étaient au contraire résistants à la biodégradation. La position des atomes de chlore dans les différentes classes isomériques détermine l'étendue de la biodégradation ; ainsi les isomères dont l'ensemble des atomes de chlore sont rassemblés sur le même cycle sont dégradés plus rapidement que ceux où les atomes de chlore étaient répartis sur les deux cycles (Clayton et Clayton, 1994). De plus, les substitutions en position ortho- engendrent des isomères plus résistants à la biodégradation, alors que les substitutions en position para- ou méta- engendrent des isomères moins résistants à la biodégradation (Tiedje *et al.*, 1993).

Les taux optimaux de biodégradation se produisent généralement pour des concentrations atteignant plusieurs centaines de ppm. A 50 ppm, la déchloration est souvent lente, souvent non mesurable. La déchloration des PCB se produit dans des gammes de températures comprises entre 12 et 25 °C ; au-delà de 37 °C, la biodégradation est inexistante. Lors de la biodégradation anaérobie des PCB, les mono- et di-chlorobiphényles issus de la dégradation des PCB plus chlorés tendent à s'accumuler dans les matrices. Pour dégrader ces mono- et dichlorobiphényles, des conditions de biodégradation aérobies sont requises (Tiedje *et al.*, 1993).

Il est fréquent que les PCB soient associés à d'autres molécules organiques telles que les huiles, les graisses ou des solvants. Ces co-substances, lorsqu'elles sont en quantité importante, peuvent inhiber le processus de déchloration des PCB par biodégradation (Tiedje *et al.*, 1993).

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Les PCB ont une capacité de bioconcentration importante chez les organismes aquatiques. Certaines études ont permis de calculer des facteurs de bioconcentration compris entre 4,4 et 6,2 pour le 2-chlorobiphényle et le 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényles. Par ailleurs, la bioamplification semble augmenter avec le degré de substitution des congénères (Hemminger et Mason, 1994).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Les PCB sont transférés vers les végétaux selon différents mécanismes : prélèvement depuis le sol par le système racinaire ; transfert suite à un dépôt sec sur les feuilles (substance liée à des particules ou sous forme gazeuse) ; transfert suite à un dépôt humide sur les feuilles.

Le prélèvement racinaire des PCB est limité du fait de la forte rétention de ces substances par la matière organique et les argiles du sol. Dans certains types de végétaux (notamment les carottes) l'accumulation des PCB peut être relativement importante du fait de l'adhésion de particules de sol contaminées au niveau des racines ou de la fixation des composés lipophiles sur certains épidermes riches en lipides.

La voie de transfert la plus significative est celle du transfert suite à un dépôt humide de la substance. Ainsi, les végétaux ayant une surface d'échange aérienne importante (laitue, espèces prairiales) accumulent le plus de PCB.

Ci-dessous sont récapitulées différentes études concernant le transfert des PCB vers différents types de végétaux cultivés dans les jardins potagers :

Légumes racines :

En conditions naturelles, sur un sol sablo-limoneux (pH = 5,7) reconstitué, Moza *et al.* (1976) ont calculé un facteur de concentration (biomasse fraîche de végétal et sol sec) de 2 pour le 2,2'dichlorobiphényle (concentration dans le sol 1 ppm) pour de la carotte. Cette valeur est cependant à prendre avec précaution car l'analyse des échantillons s'est faite sans épluchage des légumes. En effet, pour l'Aroclor 1254, Iwata *et al.* (1974) ont montré que 97 % des PCB présents dans le sol sont adsorbés sur les épluchures. Ces derniers, pour des mesures sur carottes, après cultures de plein champ sur des parcelles traitées à l'Aroclor 1254 (concentration dans le sol 100 ppm dans l'horizon superficiel du sol), proposent un facteur de concentration pour les racines de la carotte de 0,16 (biomasse fraîche de végétal et sol sec).

Dix années après l'exploitation industrielle d'un site situé à Serpukhov, en Russie, des mesures effectuées sur des carottes cultivées sur des sols contaminés (concentration entre 1,2 et 30 ppm de PCB) ont montré que le BCF étaient compris entre 0,04 et 0,11 (biomasse fraîche de végétal et sol sec). Les valeurs étaient de 0,05 pour les carottes épluchées cultivées sur les sols les plus contaminés (30 ppm de PCB) (Bobovnikova *et al.*, 2000).

Légumes feuilles :

Sur le site de Serpukhov en Russie mentionné précédemment, des valeurs de BCF dans le céleri et le persil atteignaient respectivement 0,08 et 0,05 pour des concentrations en PCB dans le sol qui atteignent un maximum de 30 ppm (biomasse fraîche de végétal et sol sec) (Bobovnikova *et al.*, 2000). Pour des sols contaminés à la hauteur maximale de 1,5 ppm, les BCF mesurés sur persil et fenouil étaient respectivement de 0,11 et 0,07 (biomasse fraîche de végétal et sol sec).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Légume fruit :

Sur la tomate, un BCF = 0 a été mesuré à maturité (Pal *et al.*, 1980).

Végétal	Concentration sol (ppm)	Concentration plante (ppm)	BCF (biomasse fraîche, sol sec)	Référence
Légume racine				
Carotte	1	0,25	0,25	Moza <i>et al.</i> , 1976
	1,2-30	0,049-2,35	0,04-0,11 (a)	Bobovnikova <i>et al.</i> , 2000
	100	7-16	0,16	Iwata <i>et al.</i> , 1974
Légume feuille				
Persil	1,5-30	0,133-1,49	0,05-0,11 (a)	Bobovnikova <i>et al.</i> , 2000
Fenouil	1,5	0,083	0,07	
Céleri	30	2,5	0,08	

(a) gamme de BCF calculée d'après les données disponibles dans la référence.

3. DONNÉES 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, 1993 ; ATSDR, 2000). Les références bibliographiques sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont généralement pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

Parmi les 209 congénères de PCB, une douzaine sont considérés comme des PCB *dioxin-like*, car leur mécanisme d'action toxique est commun avec celui de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*para*-dioxine (2,3,7,8-TCDD). L'OMS a affecté à chacun de ces composés un TEF ("*toxic equivalent factor*") qui indique leur toxicité relative par rapport à la 2,3,7,8-TCDD, qui elle-même possède un TEF de 1. Les résultats des deux évaluations de TEF menées en 1993 et 1997 sont présentées dans le tableau ci-dessous. En 1993, l'OMS attribuait un TEF à 13 congénères, et en 1997, elle réduisait cette liste à 12 congénères.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	OMS, 1993 (Ahlborg <i>et al.</i> , 1994)	OMS, 1997 (Van den Berg <i>et al.</i> , 1998)
PCB-77	0,0005	0,0001
PCB-81	-	0,0001
PCB-105	0,0001	0,0001
PCB-114	0,0005	0,0005
PCB-118	0,0001	0,0001
PCB-123	0,0001	0,0001
PCB-126	0,1	0,1
PCB-156	0,0005	0,0005
PCB-157	0,0005	0,0005
PCB-167	0,00001	0,00001
PCB-169	0,01	0,01
PCB-170	0,0001	-
PCB-180	0,00001	-
PCB-189	0,0001	0,0001

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

L'absorption des PCB dépend de la voie d'exposition. La principale source d'exposition professionnelle est l'inhalation (Wolff, 1985). Il existe des preuves indirectes de l'absorption des PCB par cette voie, basées sur leur détection dans les tissus et liquides biologiques de salariés travaillant dans des usines de fabrication de condensateurs, où les concentrations dans l'air ont été mesurées. Un maximum de 80 % des quantités détectées dans le tissu adipeux a pu être absorbé par inhalation et seulement 20 % par voie orale ou cutanée.

Pour la population générale, la voie principale d'exposition est la nourriture contaminée (poisson, lait, produits laitiers, légumes, viandes) (ATSDR, 2000). Duarte-Davidson et Jones (1994) estiment que la population anglaise est exposée à 0,53 µg de PCB par personne et par jour. La nourriture représenterait 97 % de cet apport, l'air 3,4 % et l'eau 0,04 %. Chez l'enfant, le taux d'absorption des PCB se produit par le lait maternel. Chez un enfant de 19 semaines, l'absorption de 4 congénères (PCB 99-153-138-180) présents dans le lait maternel a été estimée entre 96 et 98 % de l'absorption totale (McLachlan, 1993).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

L'absorption des PCB peut également se produire par voie cutanée. Les seules études disponibles ont été réalisées en utilisant de la peau de cadavre exposée aux Aroclors 1242 et 1254 marqués au carbone 14. Sur une période de 24 heures, 2,6-10 et 43 % de la dose ont été retenus par la peau pour l'Aroclor 1242 et 1,6-6,4 et 44,3 % pour l'Aroclor 1254 solubilisés respectivement dans du sol, de l'huile minérale et de l'eau.

Les PCB pénètrent donc facilement dans la peau, le solvant jouant un rôle déterminant (Wester *et al.*, 1990, 1993). Cependant ces études apprécient la rétention dans la peau, pas l'absorption proprement dite.

La **distribution** des PCB se réalise majoritairement dans le tissu adipeux. Du fait de sa forte teneur en graisse, le lait maternel peut accumuler de grandes quantités de PCB (ATSDR, 2000). Il existe également un passage transplacentaire de PCB. Les PCB peuvent s'accumuler dans le foie (ATSDR, 2000). Dans la population générale, on constate une diminution des concentrations de PCB dans le sérum et le lait maternel depuis les années 1970 (ATSDR, 2000). Actuellement les taux moyens de PCB sériques varient de 0,9 à 1,5 ng/mL chez des personnes peu exposées par la nourriture (Anderson *et al.*, 1998 ; Hanrahan *et al.*, 1999). Des études récentes montrent que les concentrations moyennes dans le lait maternel varient de 238 à 271 ng/g de lipides (Newsome *et al.*, 1995 ; Kostyniak *et al.*, 1999).

Le **métabolisme** des PCB se réalise au niveau du foie, par l'intermédiaire des cytochromes P-450 (1A1, 1A2, 2B1, 2B2, 3A). Il conduit à la formation d'oxydes d'arènes qui sont ensuite principalement transformés en composés aromatiques hydroxylés (phénoliques majoritairement), mais aussi en métabolites soufrés. Les oxydes d'arène peuvent également produire des dihydrodiols ou des conjugués au glutathion, ou encore réagir avec des macromolécules endogènes tels que les acides nucléiques ou les protéines et former des adduits. Les oxydes d'arènes sont potentiellement électrophiles et ont été impliqués dans la survenue de nécrose cellulaire, de mutagénicité et de cancérogénicité chez les animaux (Safe, 1989). Le métabolisme des PCB peut donner naissance à des quinones capables de réagir sur les sites nucléophiles des protéines (Amaro *et al.*, 1996) ou de l'ADN (Oakley *et al.*, 1996b). Les PCB peu chlorés sont activés métaboliquement en espèces électrophiles qui se lient à l'ADN (McLean *et al.*, 1996 ; Oakley *et al.*, 1996a). Le métabolisme peut aussi conduire à la formation de PCB méthyl sulfone qui peuvent être responsables de toxicité respiratoire (ATSDR, 2000). Les métabolites méthyl-sulfonylés ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur caractère lipophile et par conséquent de leur persistance dans les tissus, mais aussi pour leur capacité d'induction du cytochrome 2B. D'une façon générale, plus le degré de chloration des PCB augmente, plus le taux de métabolisation diminue.

L'**élimination** des PCB et de leurs métabolites se fait principalement par les fèces. La médiane de la demi-vie apparente d'élimination de PCB peu chlorés (Aroclor 1242) et plus chlorés (Aroclor 1254) a été déterminée à 2,6 et 4,8 ans respectivement (Phillips *et al.*, 1989). Le lait maternel constitue une voie particulière d'élimination (Baars *et al.*, 2001).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Études chez l'animal

Chez les animaux, l'**absorption** par le tractus gastro-intestinal après administration par voie orale est supérieure à 90 % chez le rat, le singe et le furet (ATSDR, 2000). Comme chez l'homme, l'absorption peut également avoir lieu par voie cutanée. Des études chez des singes et des cobayes exposés par contact à des PCB contenant 42 % ou 54 % de chlore (4,1 à 19,3 µg/cm²) donnent des taux d'absorption de 15 à 34 % chez les singes, et de 33 % (PCB à 42 % de chlore) et 56 % (PCB à 54 % de chlore) chez les cobayes (Wester *et al.*, 1983).

Une étude réalisée chez des furets montre que le système olfactif peut également être une voie d'entrée significative pour les PCB présents dans l'air (Apfelbach *et al.*, 1998).

Chez des rats exposés à 30 g/m³ d'un aérosol de différents PCB, la **distribution** s'est effectuée au niveau du foie, du tissu adipeux et du cerveau (Benthe *et al.*, 1972). Dans la progéniture de singes femelles traitées par de l'Aroclor 1254 pendant 6 ans à des doses de 0,005 à 0,08 mg/kg/j dans la nourriture (Mes *et al.*, 1995), les PCB sont retrouvés au niveau du sang (274 µg/g), du foie (190 µg/g), du tissu adipeux (171 µg/g), des reins (156 µg/g) et du cerveau (22 µg/g). De nombreuses études ont montré que les PCB peuvent traverser la barrière placentaire et atteindre le fœtus (ATSDR, 2000).

Les voies majoritaires d'**élimination** des PCB sont fécales et urinaires (ATSDR, 2000), bien que des traces de PCB aient été trouvées dans l'air expiré de rats 24 heures après administration d'hexa- et tétrachlorobiphényles (Hashimoto *et al.*, 1976). L'excrétion biliaire représente la source principale des PCB présents dans les fèces. Des quantités significatives de PCB peuvent également être éliminées par la lactation (ATSDR, 2000).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Aucune étude n'est disponible concernant la toxicité aiguë des PCB après inhalation, contact cutané ou ingestion dans la population générale (Baars *et al.*, 2001 ; OMS IPCS, 1993).

Lors d'une exposition professionnelle, des éruptions cutanées ont été observées quelques heures après une exposition aiguë aux PCB. Les effets consistaient en un prurit, des sensations de cuisson, un picotement et de la sudation (OMS IPCS, 1993).

Études chez l'animal

L'évaluation de la toxicité des Aroclors et des autres mélanges commerciaux de PCB est compliquée par de nombreux facteurs, comme la composition en congénères, les différences de susceptibilité des espèces animales, des données quantitatives contradictoires et le degré de contamination par d'autres composés toxiques (comme les polychlorodibenzofuranes (PCDF)). Du fait de ces facteurs et du manque de données pour certains Aroclors (la plupart des études ont été effectuées sur les Aroclors les plus chlorés), il est considéré que les effets

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

résultants de l'exposition à un Aroclor spécifique sont représentatifs des effets pouvant être produits par d'autres Aroclors (OMS IPCS, 1993).

Aucune donnée relative à des intoxications aiguës par inhalation n'est disponible (OMS IPCS, 1993).

Les DL₅₀ par voie orale et cutanée sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les variations observées peuvent être liées à différents facteurs, comme l'espèce animale, le sexe, l'âge, la pureté des composés administrés.

	Composés (Aroclor)	DL ₅₀ (g/kg)	Espèces	Références
Voie	1221	0,75	Vison	Aulerich et Ringer, 1977
orale	1242	4,25	Rat Sprague Dawley	Bruckner <i>et al.</i> , 1973
	1254	1,01	Rat Osborne Mendel	Garthoff <i>et al.</i> , 1981
	1254	1,295	Rat Sherman	Linder <i>et al.</i> , 1974
	1254	4,00	Vison	Aulerich et Ringer, 1977
	1260	1,315	Rat Sherman	Linder <i>et al.</i> , 1974
Voie	1242 - 1248	0,79 <DL ₅₀ <1,27	Lapins	Fishbein, 1974
cutanée	1221	1,00 <DL ₅₀ <3,17	Lapins	Fishbein, 1974
	1260	1,26 <DL ₅₀ <2,00	Lapins	Fishbein, 1974

Après injection intraveineuse d'une dose unique d'Aroclor 1254 dans une suspension saline de lécithine à 1 %, la DL₅₀ pour le rat Sherman adulte femelle est de 0,4 g/kg (Linder *et al.*, 1974). Après injection intra péritonéale unique d'Aroclor 1254 dans du diméthylsulphoxide à différentes espèces de souris, les DL₅₀ varient de 0,9 à 1,2 g/kg (Lewin *et al.*, 1972).

L'administration par gavage d'une dose unique de 4 g/kg d'Aroclor 1242 (proche de la dose létale) à des rats, a entraîné des dommages tubulaires rénaux 24 heures après l'administration (Bruckner *et al.*, 1973).

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Les principales caractéristiques des études épidémiologiques réalisées chez l'homme dans le cadre d'une exposition chronique sont présentées ci-dessous :

- Accidents de Yusho et Yu-Cheng : dans les deux cas, il s'agissait de la fuite dans de l'huile de riz d'un liquide caloporteur : le Kaneclor 400 (mélange de PCB contenant 48 % de chlore, de petites quantités de quaterphényl polychlorés (PCQ) et de PCDF à

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

l'état de contaminant). Plus de 2 000 personnes ont été exposées dans les deux cas. Les données relatives à l'exposition sont précisées dans le tableau ci-dessous (OMS IPCS, 1993).

	Yusho (Japon 1968)*	Yu-Cheng (Taiwan 1979)*
Concentration dans l'huile de riz	PCB : 1-3 g/kg PCB : 3 mg PCDF/ kg	PCB : 53-99 mg/kg PCDFs : 0,18-0,40 mg/kg PCQs : 25-53 mg/kg
Apport moyen estimé	PCB : 633 mg (soit 157 µg/kg/j) PCDFs : 3,4 mg (soit 0,9 µg/kg/j) PCQs : 596 mg (soit 148 µg/kg/j)	PCB : 0,7-1,84 g PCDFs : 3,8 mg PCQs : 586 mg
Concentrations sériques mesurées	PCB : 40-60 µg/L	PCB : 3-1 156 µg/L (moyenne 89,1)

* Les études Yusho (Japon 1968) et Yu-Cheng (Taiwan 1979) sont citées dans l'ATSDR.

- Cohorte du Michigan : étudie les altérations du développement neurocomportemental de 313 enfants nés de mères exposées ou non aux PCB par la consommation de poissons des Grands Lacs. La durée moyenne d'exposition des mères est de 15,9 ans et le taux moyen sérique de 6,1 ppb chez les exposées (ATSDR, 2000).
- Cohorte d'Oswego : étude similaire à celle du Michigan chez 559 enfants nés entre 1991 et 1994 de mères dont la consommation de poissons contaminés est divisée en trois groupes (forte, faible, nulle) (ATSDR, 2000).
- Cohorte de Caroline du Nord : étudie la relation entre une exposition prénatale et postnatale aux PCB et la croissance et le développement de 931 enfants. Elle concerne des femmes de la population générale n'ayant pas été exposées à de fortes concentrations de PCB (ATSDR, 2000).
- Etude prospective hollandaise : évalue les effets possibles d'une exposition prénatale et postnatale aux PCB et dioxines chez 418 paires mères/enfants. L'exposition moyenne est évaluée par la mesure de 4 congénères (PCB 118, 138, 153 et 180) dans le sang de cordon (0,45 ppb) et le lait maternel (430 ppb) (ATSDR, 2000).

Effets respiratoires :

Des infections respiratoires plus fréquentes ou plus sévères (Kuratsune, 1989 ; Rogan, 1989), des bronchites chroniques (Nakanishi *et al.*, 1985 ; Shigematsu *et al.*, 1978) ont été observées chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Effets gastro-intestinaux :

Des salariés d'usines de fabrication de transformateurs, exposés par inhalation de 0,00001 à 0,012 mg/m³ d'Aroclor 1260, présentent une diminution significative de l'appétit (Emmett *et al.*, 1988). Des symptômes gastro-intestinaux (anorexie, nausée, vomissement, douleur abdominale) et une perte de poids ont également été décrits chez des salariés d'usines de fabrication de condensateurs exposés à divers Aroclors à la concentration moyenne de 0,007 à 11 mg/m³ (Fischbein *et al.*, 1979). Des vomissements et diarrhées ont été observés chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng.

Effets hépatiques :

Une augmentation des taux sériques d'enzymes hépatiques (gamma-glutamyl transpeptidase, alanine aminotransférase, aspartate aminotransférase, phosphatase alcaline et/ou lactate deshydrogénase) a été corrélée avec les taux sériques de PCB dans de nombreuses études épidémiologiques ou lors de la surveillance de salariés exposés.

Chez les victimes de l'accident de Yusho, il a été observé des changements de l'ultrastructure hépatique évocateurs de l'induction des enzymes microsomiales, en particulier des altérations du réticulum endoplasmique et la présence de mitochondries plus grandes et polymorphes (Kuratsune, 1989 ; Masuda, 1994). La mortalité par cirrhose du foie et par d'autres pathologies hépatiques est augmentée chez les hommes et les femmes d'une cohorte de 1 940 victimes de l'accident de Yu-Cheng suivis pendant 12 ans après l'exposition (Hsieh *et al.*, 1996). Les données concernant les effets sur les taux de cholestérol et de triglycérides sont contradictoires. Ainsi, le taux de cholestérol mais pas les triglycérides ont été augmentés chez 458 résidents de Triana (Alabama) consommant des poissons contaminés par les PCB (Kreiss *et al.*, 1981). L'effet inverse est observé chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng. Une porphyrie hépatique de type B (ratio uroporphyrine/coproporphyrine supérieur à 1) est fréquemment observée chez les victimes de l'accident de Yu-Cheng, y compris chez les enfants nés de mère exposée (ATSDR, 2000). Au contraire, des taux anormaux de porphyrine urinaire ont rarement été signalés chez les victimes de l'accident de Yusho (Masuda, 1994).

Effets endocriniens :

Les différentes études épidémiologiques suggèrent un lien entre l'exposition aux PCB et des anomalies des hormones thyroïdiennes. Les études menées chez les adultes et les enfants (ATSDR, 2000) ont signalé des corrélations positives ou négatives entre l'exposition aux PCB et les taux circulants de TSH (thyroid stimulating hormone), T4 (thyroxine) ou T3 (triiodothyronine). Dans une étude cas-témoins de 795 victimes de l'accident de Yu-Cheng et 693 témoins appariés sur l'âge et le sexe, une augmentation du risque de goitre est signalée (Guo *et al.*, 1999). Une augmentation du volume de la thyroïde a été observée chez des salariés d'une usine de production de PCB et également chez des adolescents habitants à côté de cette usine (Langer *et al.*, 1998).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Effets oculaires et dermatologiques :

Il existe des preuves concluantes que l'exposition à de fortes concentrations de PCB (et à d'autres composés organiques chlorés) induit des effets oculaires et dermatologiques chez l'homme (ATSDR, 2000). Les manifestations oculaires classiques consistent en une hypersécrétion des glandes de Meibomius et une pigmentation anormale de la conjonctive. Elles ont été observées chez des salariés d'usines de fabrication de condensateurs exposés à divers Aroclors à la concentration moyenne de 0,007-11 mg/m³ pendant plus de 5 ans (Fischbein *et al.*, 1985), et chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng. La chloracné a été fréquemment décrite par le passé chez des salariés d'usines de fabrication de condensateurs (Meigs *et al.*, 1954 ; Bertazzi *et al.*, 1987), et également chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng.

Chez ces derniers, d'autres changements caractéristiques de la peau ont été signalés, comme une hyperkératose, hyperpigmentation, hypertrophie folliculaire, éruptions acnéiformes, déformation des ongles. Ces différentes lésions s'observent également chez les enfants nés de mères exposées (ATSDR, 2000).

Cependant les effets observés ne peuvent être uniquement attribués aux PCB, puisque des individus étaient également exposés aux PCDF.

Effets immunologiques :

Le nombre de maladies infectieuses de l'enfant (rhumes, otalgies et/ou syndrome grippal) pendant les quatre premiers mois de la vie a été positivement corrélé avec les taux maternels de PCB, dans une étude chez des femmes consommant des poissons des Grands Lacs contaminés par les PCB (Smith, 1984). Les taux sériques totaux d'IgA et d'IgM ont été réduits chez les victimes des accidents de Yusho et Yu-Cheng (ATSDR, 2000). Des enfants Inuits dont les mères ont consommé des quantités importantes de graisses de mammifères marins riches en PCB ont souffert plus fréquemment que les autres d'otites (Dewailly *et al.*, 1993, 2000). Cependant, les données sont insuffisantes pour identifier si l'effet est du à la présence de PCB, d'hexachlorobenzène, de p,p'-dichlorodiphénylthane ou d'autres composés chimiques (ATSDR, 2000).

Effets neurologiques :

L'exposition prénatale aux PCB est associée à une discrimination visuelle moins efficace, à un plus grand nombre d'erreurs dans les tests de mémoire à court terme à l'âge de 4 ans (Jacobson *et al.*, 1992), à des scores plus faibles de quotient intellectuel et une moins bonne compréhension de la lecture à l'âge de 11 ans (Jacobson et Jacobson, 1996). Dans la cohorte d'Oswego, les enfants du groupe le plus exposé présentent un plus grand nombre de réflexes anormaux et des réponses autonomes moins matures que dans les autres groupes (Lonky *et al.*, 1996). Dans la cohorte de Caroline du Nord, il est noté une diminution significative de l'indice de développement psychomoteur à 6 et 12 mois corrélée à une exposition prénatale aux PCB (Gladen *et al.*, 1988). Les études épidémiologiques américaines réalisées chez des populations vivant autour des Grands Lacs indiquent un déficit de développement

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

psychomoteur et d'apprentissage du langage chez les jeunes enfants (Landrigan, 2001). Il a été observé une corrélation positive entre l'exposition d'adultes aux PCB et le rétrécissement de leur champ de vision, la diminution de la perception des couleurs, une moins bonne mémorisation du langage et une capacité auditive réduite (Kilburn, 2000). Une étude récente a montré une relation entre l'exposition prénatale aux PCB via le sang du cordon et une féminisation du comportement ludique de jeunes enfants mâles en âge scolaire (Vreugdenhil *et al.*, 2002).

Études chez l'animal

L'étude la plus complète de la toxicité chronique des PCB chez les rongeurs a été conduite par Mayes *et al.* (1998) sur les 4 Aroclors les plus utilisés commercialement : 1016, 1242, 1254 et 1260.

Ces composés ont été administrés dans la nourriture pendant 24 mois à des groupes de rats Sprague-Dawley (50 mâles et 50 femelles), à deux (Aroclor 1242) ou trois doses variant de 2,0-11,2 (Aroclor 1016), de 2,0-5,7 (Aroclor 1242), de 1,0-6,1 (Aroclor 1254) et de 1,0-5,8 mg/kg/j (Aroclor 1260). Les effets sur le foie et sur le poids corporel sont résumés dans le tableau ci-dessous, les LOAEL et NOAEL sont également indiqués.

	Aroclor 1254	Aroclor 1260	Aroclor 1242	Aroclor 1016
Effets hépatiques (doses en mg/kg/j)				
Hypertrophie hépatocellulaire et vacuolisation	1	1,4	2,8	2
↗ du poids du foie	1	1,4	5,7	2,7
Hyperplasie du canal cholédoque	1	1,4	2,8	2,7
Foyers d'altérations hépatocellulaires	1	1,4	2,8	-
↗ du cholestérol sérique	1	2,8	5,7	-
↗ de la bilirubine sérique	-	-	5,7	-
↗ de AST, ALT, GGT sériques	2,9	2,8 (GGT)	-	-
LOAEL (mg/kg/j)	1 (M) 1,4 (F)	1 (M) 1,4 (F)	2 (M) 2,8 (F)	2 (M) 2,7 (F)
Effets sur le poids corporel				
Réduction du gain de poids corporel	12-28 %	-	10%	-

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

LOAEL (mg/kg/j)	2,0 (M)			
	1,4*(F)	-	5,7 (F)	-
	6,1** (F)			
NOAEL (mg/kg/j)	1,0 (M)	4,1 (M)	4,0 (M)	8,0 (M)
		5,8 (F)	2,8 (F)	11,2 (F)

↗ : augmentation, AST : aspartate aminotransférase, ALT : alanine aminotransférase, GGT : gamma glutamyl transpeptidase, M : mâles, F : femelles, * : diminution du poids de 15 %, ** : diminution du poids de 28 %.

Une diminution du gain de poids corporel a également été observée chez des rats exposés à 0,009 mg/m³ d'Aroclor 1242 pendant 30 jours (Casey *et al.*, 1999), le gain de poids était de 39 % chez les témoins et de 33 % chez les exposés.

Une augmentation des taux de coproporphyrines urinaires a été observée chez des rats ayant ingéré 0,3 ou 1,5 mg/kg/j d'Aroclor 1242 pendant 2 à 6 mois (Bruckner *et al.*, 1974).

Les PCB peuvent perturber la production et les taux d'hormones thyroïdiennes au niveau de la thyroïde et des tissus périphériques, interférer avec leur transport aux tissus périphériques et accélérer leur clairance (ATSDR, 2000).

L'exposition à long terme de singes à de faibles doses de PCB par voie orale produit des altérations similaires à celles observées chez des hommes exposés à de fortes concentrations (ATSDR, 2000). Ainsi, des singes exposés à 0,1 mg/kg/j d'Aroclor 1248 pendant 12 mois (Allen et Norback, 1976), ou à 0,2 mg/kg/j d'Aroclor 1254 pendant 12-28 mois (Arnold *et al.*, 1990 ; Tryphonas *et al.*, 1986a, 1986b) présentent une alopécie, un œdème péri orbital, de l'acné, une perte des ongles, une hyperplasie et une nécrose gingivale.

Des singes exposés à 0,005-0,08 mg/kg/j d'Aroclor 1254 pendant 37 mois présentent des exsudats oculaires, une inflammation et/ou une proéminence des glandes de Meibomius ainsi qu'une croissance déformée des ongles des pieds et des mains (Arnold *et al.*, 1993a).

Chez des singes rhésus femelles exposées par voie orale à 0, 0,005, 0,02, 0,04 ou 0,08 mg/kg/j d'Aroclor 1254, une évaluation du statut immunitaire a été effectuée après 23 mois (Tryphonas *et al.*, 1989) et après 55 mois (Tryphonas *et al.*, 1991a, 1991b). Une diminution du taux d'IgM et d'IgG en réponse à une immunisation par des érythrocytes de mouton a été observée après 23 mois. La réponse immunitaire induite par les érythrocytes de mouton est d'une importance particulière, puisqu'elle met en jeu les trois principales cellules du système immunitaire (les macrophages, les lymphocytes B et T). Des effets similaires ont été notés chez les petits nés de mères exposées pendant la grossesse et la lactation.

L'exposition de singes à l'Aroclor 1248 pendant la grossesse et jusque 3 mois après la naissance des petits a entraîné une augmentation de l'activité locomotrice des nouveaux-nés à 6 et 12 mois (Bowman *et al.*, 1978). L'administration dans la nourriture de PCB 28 à des jeunes femelles et mâles rats Sprague Dawley pendant 90 jours a entraîné une augmentation significative des concentrations en dopamine au locus niger chez les femelles (Chu *et al.*,

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

1996). Une altération des performances neurocomportementales a été observée chez des singes exposés oralement à 0 ou 0,0075 mg/kg/j de la naissance jusque l'âge de 20 semaines, par un mélange de congénères de PCB analogue à la composition des congénères du lait maternel humain (Rice, 1997, 1998, 1999 ; Rice et Hayward, 1997, 1999). Un LOEL de 0,0075 mg/kg/j est déterminé.

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
	Inhalation	80 % max. (travailleurs)			
PCB	Ingestion	80 - 94 % (population générale)	> 90 %	Tissu adipeux, foie, cerveau	
	Cutanée	ND	15-56 %		

ND : non disponible

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Les PCB ont été examinés mais ne sont pas classés cancérigène par l'Union Européenne (JOCE, 2004).

CIRC - IARC

Les PCB sont classés dans le groupe 2A (probablement cancérigènes pour l'homme) (1987).

US EPA (IRIS)

Les PCB sont classés dans la classe B2 (probablement cancérigènes pour l'homme) (1997).

- Études principales

Études chez l'homme

Une étude de cohorte italienne de Bertazzi *et al.* (1987) a analysé la mortalité par cancer chez 2 100 salariés d'usine de fabrication de condensateurs (544 hommes, 1 556 femmes), employés au moins une semaine, et exposés à un mélange de PCB contenant 54 % puis 42 % de chlore. Sur les 64 décès observés, 26 l'étaient par cancer. Chez les hommes, il est observé une augmentation significative du nombre de décès par cancer gastro-intestinal par rapport aux taux nationaux (6 cas observés contre 2,2 attendus, soit un SMR de 2,74 avec un intervalle de confiance de 1,12 à 5,72), et chez les femmes, par cancer hématologique par rapport aux taux locaux (4 cas observés contre 1,1 attendu).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Une étude de cohorte américaine de Brown (1987) a analysé la mortalité par cancer chez 2 588 salariés de deux usines de fabrication de condensateurs (1 270 hommes, 1 318 femmes), employés au moins 3 mois, et exposés à de l'Aroclor 1254, puis 1242 et 1016. Sur les 295 décès observés, 62 l'étaient par cancer. Par rapport aux taux nationaux, il est observé une augmentation significative du nombre de décès par cancer du foie, de la vésicule biliaire et du tractus biliaire (5 cas observés contre 1,9 attendu soit un SMR de 2,63, $p < 0,05$).

L'association entre les PCB et le cancer du sein a été suggérée dans seulement un faible nombre d'études cas-témoins. L'inconsistance des résultats peut être due à des différences méthodologiques.

La majorité des études les mieux conçues est prospective et aucune d'elles ne trouve de relation entre les taux sériques de PCB et le risque de cancer du sein (ATSDR, 2000).

L'ensemble des données examinant la relation entre cancers et expositions aux PCB souffre de limitations méthodologiques (ATSDR, 2000).

L'US EPA conclut que les données humaines sont insuffisantes mais suggestives de cancérogénicité (US EPA (IRIS), 1997) et l'IARC (1987) que les preuves de cancérogénicité chez l'homme sont limitées.

Études chez l'animal

L'étude la plus exhaustive et la mieux menée compare le pouvoir cancérigène des quatre Aroclors les plus utilisés commercialement : 1016, 1242, 1254 et 1260 (Mayes *et al.*, 1998). Ces composés ont été administrés dans la nourriture pendant 24 mois à des groupes de 50 mâles et 50 femelles rats Sprague-Dawley. Le tableau ci-dessous présente l'augmentation significative (par rapport à un groupe témoin) de l'incidence des différentes tumeurs observées dans chaque groupe.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Dose (mg/kg/j)	Aroclor 1254			Aroclor 1260			Aroclor 1242		Aroclor 1016		
	1,4	2,9	6,1	1,4	2,8	5,8	2,8	5,7	2	5,4	11,2
Adénome hépatocellulaire (F)	36%	52%	54%	18%	20%	42%	20%	24%		10%	10%
Adénome hépatocellulaire (M)						14%					
Carcinome hépatocellulaire (F)		8%	12%			10%					
Hépatocholangiome (F)		12%				6%					
Adénome thyroïdien (M)	12%	8%	10%	12%	8%		10%	10%			
Tumeurs mammaires ¹ (F) glandes			↘	↘	↘						

F : femelles, M : mâles, ¹ : fibroadénomes, adénomes et/ou adénocarcinomes

Les différents Aroclors induisent des tumeurs du foie. L'incidence de ces tumeurs est fortement dépendante du sexe (femelles >> mâles) diffère selon les Aroclors, et, pour les femelles, augmente avec la dose. Les adénomes thyroïdiens sont observés uniquement chez les mâles sans relation de dose. L'incidence des tumeurs mammaires est plus faible que chez le groupe témoin.

De nombreuses études ont démontré que l'administration orale de PCB pouvait promouvoir des tumeurs du foie et des poumons chez des rats et souris après initiation par d'autres cancérigènes comme la N,N'-diméthylnitrosamine, N,N'-diéthylnitrosamine, hexachlorocyclohexanes, 2-acétylaminofluorène (ATSDR, 2000).

Caractère génotoxique : Les PCB ont été examinés mais n'ont pas été classés par l'Union Européenne (JOCE, 2004).

La génotoxicité des PCB a été testée dans des études *in vivo* et *in vitro* et les résultats sont le plus souvent négatifs. Les différents tests utilisés sont des tests de mutations géniques (sur bactéries, sur cellules de hamster chinois V79), d'aberrations chromosomiques (sur lymphocytes humains, sur cellules de moelle osseuse de rats et souris, sur spermatogonies), de micronoyaux (sur cellules de moelle osseuse de souris), de mutation létale dominante (ATSDR, 2000).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union européenne : Les PCB ont été examinés mais n'ont pas été classés par l'Union Européenne (JOCE, 2004).

Études chez l'homme

Dans une étude portant sur 89 femmes présentant des antécédents d'avortements spontanés (Gerhard *et al.*, 1998), des taux sanguins plus élevés de PCB ont été trouvés chez les femmes ayant vécu au moins trois avortements spontanés. Il est à noter que d'autres composés ont également été détectés (hexachlorobenzène, γ hexachlorocyclohexane).

Des cycles menstruels irréguliers en terme d'intervalle, de durée et de flux ont été observés chez les femmes victimes de l'accident de Yusho (Kusuda, 1971). Une diminution de la durée des cycles (1 jour maximum) a également été observée chez des femmes consommant des poissons contaminés par les PCB (Mendola *et al.*, 1997). Cette diminution n'est pas considérée comme cliniquement significative mais elle montre qu'un effet endocrinien peut être attendu pour les populations exposées aux PCB.

La consommation par les femmes de poissons contaminés par les PCB pendant 3 à 6 ans est associée à une réduction de la fécondabilité (Buck *et al.*, 2000). La fécondabilité correspond à la probabilité de conception pendant un cycle donné chez les exposées, divisée par la même probabilité chez les non exposées.

Le sex-ratio n'a pas été modifié parmi les enfants nés de 74 femmes exposées à l'accident de Yu-Cheng (Rogan *et al.*, 1999).

L'analyse de 74 congénères de PCB dans des échantillons de sperme (Bush *et al.*, 1986) montre que la concentration de 3 congénères (118, 137 et 153) est associée à une diminution de la motilité des spermatozoïdes chez les hommes non fertiles (< 20 millions de cellules par mL). Une autre étude montre que la concentration de tétra- et penta-chlorobiphényles est significativement plus élevée chez les hommes non fertiles que fertiles (Pines *et al.*, 1987). Cependant, ces résultats ne prouvent pas une relation de cause à effet entre les PCB et la fertilité des hommes, puisque d'autres composés ont également été trouvés dans le sperme et le sang des hommes de ces études (comme le p,p'-DDT et d'autres composés organochlorés).

Une manière d'intégrer à la fois les paramètres de fertilité masculine et féminine est d'étudier le délai nécessaire pour concevoir, qui correspond au laps de temps entre l'arrêt de la contraception et la survenue de la grossesse. Dans une cohorte de pêcheurs à la ligne du Michigan (Courval *et al.*, 1999), une association entre le délai de conception et la consommation de poissons contaminés par les PCB a été trouvée chez les hommes exposés, mais pas chez leurs femmes.

Cependant aucune information n'est donnée concernant la fréquence ou le rythme des rapports sexuels au cours de la période de tentative de conception.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

L'évaluation des effets des PCB sur le développement des enfants exposés via leur mère donne des résultats variables en termes de poids à la naissance, de circonférence de la tête, et d'âge gestationnel (ATSDR, 2000). Cependant, parmi les études montrant une relation, il est toujours observé une diminution du poids à la naissance des enfants exposés *in utero*. L'analyse des données issues de la cohorte du Michigan a ainsi démontré que jusqu'à l'âge de quatre ans, le poids des enfants les plus exposés aux PCB était inférieur à celui de ceux les moins exposés (Jacobson *et al.*, 1990). Cette tendance est aussi observée dans l'étude prospective hollandaise (Patandin *et al.*, 1998) qui montre une association entre un faible taux de croissance des enfants de 0 à 3 mois et le niveau de contamination des mères (déterminé par le taux de PCB dans le sang et dans le cordon). La cohérence avec laquelle ces faits ont été démontrés renforcent l'hypothèse selon laquelle les PCB sont toxiques pour le développement (ATSDR, 2000).

Études chez l'animal

La toxicité des PCB sur la reproduction, après administration orale à des animaux femelles, a été établie dans de nombreuses études et sur des espèces variées, comme les rats, souris, visons ou singes (ATSDR, 2000). Les deux dernières espèces se sont révélées les plus sensibles.

Des groupes de 16 guenons Rhésus ont ingéré pendant 72 mois des capsules d'Aroclor 1254 fournissant des doses de 0 - 0,005 - 0,02 - 0,04 ou 0,08 mg/kg/j (Arnold *et al.*, 1993a, 1993b, 1995, 1997). Au bout du 37^{ème} mois d'exposition, les guenons ont été accouplées à des mâles non traités et l'administration des capsules a continué chez les femelles. Il est observé une diminution du taux de conception à la dose de 0,02 mg/kg/j, et une augmentation de la mortalité foétale dose dépendante (marginale à 0,02 mg/kg/j et significative à 0,08 mg/kg/j). Un LOAEL de 0,02 mg/kg/j est défini pour ces deux effets.

La fertilité est nettement diminuée chez la progéniture masculine de rats Holtzman exposés pendant la lactation à de l'Aroclor 1254 (Sager, 1983 ; Sager *et al.*, 1987, 1991). Les rats maternels ont été traités par 8, 16, 32 ou 64 mg/kg/j par gavage aux jours 1, 3, 5, 7 et 9 de la lactation et la progéniture masculine a été accouplée à des femelles non traitées 130-150 jours après le sevrage. Il est observé une diminution significative du nombre d'implantations et d'embryons à partir de 8 mg/kg/j.

La réduction de la fertilité observée chez les mâles semble due à une diminution de la capacité du sperme à féconder les ovules car la production, la motilité et la morphologie des spermatozoïdes n'est pas affectée et les taux de FSH (*follicle stimulating hormone*) et testostérone ne sont pas diminués.

Les PCB ne sont pas tératogènes chez l'animal (ATSDR, 2000).

L'administration d'une forte dose unique d'Aroclor 1254 (244 mg/kg) au 9^{ème} jour de gestation à la souris a provoqué une augmentation significative du pourcentage de fœtus atteints d'hydronéphrose (Haake *et al.*, 1987).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Chez des guenons Rhésus exposées oralement de 0,007 à 0,03 mg/kg/j d'Aroclor 1016 pendant 12 mois (avant l'accouplement et pendant la gestation), il est observé une diminution du poids moyen de naissance des petits à la plus forte dose (Barsotti et Van Miller, 1984).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

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

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude utilisé	Valeur de référence	Année de révision
Aroclor 1016	US EPA	Orale chronique	100	RfD = 7.10^{-5} mg/kg/j (0,07 µg/kg/j)	1996a
Aroclor 1254		Orale chronique	300	RfD = 2.10^{-5} mg/kg/j (0,02 µg/kg/j)	1996b
PCB	ATSDR	Orale chronique	300	MRL = 0,02 µg/kg/j	2000
		Orale intermédiaire	300	MRL = 0,03 µg/kg/j	2000
	OMS	Orale chronique	300	DJT = 0,02 µg/kg/j	2003

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
PCB	US EPA	Inhalation	ERU _i = 0,1 (mg/m ³) ⁻¹	1997
		Orale	ERU _o = 2,0 (mg/kg/j) ⁻¹ (risque et persistance élevés)	1997
			ERU _o = 0,4 (mg/kg/j) ⁻¹ (risque et persistance faibles)	
			ERU _o = 0,07 (mg/kg/j) ⁻¹ (risque et persistance les plus bas)	

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de 7.10^{-5} mg/kg/j pour l'Aroclor 1016 (1996a).

Cette valeur a été établie à partir d'études réalisées chez des singes Rhésus (Barsotti et van Miller, 1984 ; Levin *et al.*, 1988 ; Schantz *et al.*, 1989, 1991) exposés par la nourriture à 0,007-0,028 mg/kg/j d'Aroclor 1016 pendant 22 mois (de 7 mois avant l'accouplement et jusqu'à ce que les petits aient 4 mois). Il n'est pas observé d'effet sur l'appétit de la mère, l'apparence générale, l'hématologie, la chimie du sérum (transaminases, lipides, cholestérol), le nombre de reproductions. Une diminution du poids de naissance de la progéniture est observée pour la dose de 0,028 mg/kg/j. En se basant sur la réduction du poids de naissance de singes exposés de façon prénatale à l'Aroclor 1016, un NOAEL de 0,007 mg/kg/j et un LOAEL de 0,028 mg/kg/j sont définis.

Facteur d'incertitude :

Un facteur de 3 a été appliqué pour tenir compte de la variabilité au sein de la population humaine.

Un facteur de 3 a été appliqué pour l'extrapolation de données animales vers l'homme. Il n'est pas jugé nécessaire de prendre un facteur 10 en raison des similitudes des réponses toxiques et du métabolisme des PCB entre les singes et les humains et compte tenu des similarités physiologiques entre ces espèces.

Un facteur de 3 a été appliqué pour tenir compte du peu de données disponibles.

comme la durée de l'étude est considérée comme légèrement plus longue que subchronique et plus courte que chronique, un facteur partiel de 3 a été utilisé pour extrapoler d'une exposition subchronique à une RfD chronique.

Le facteur d'incertitude global de 81 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$) a été arrondi à 100.

Calcul : $0,007 \text{ mg/kg/j} \times 1/100 = 0,00007 \text{ mg/kg/j}$ soit $7.10^{-5} \text{ mg/kg/j}$

L'US EPA (IRIS) (1996b) et l'ATSDR (2000) proposent respectivement une RfD et un MRL de 2.10^{-5} mg/kg/j (0,02 µg/kg/j) pour l'Aroclor 1254.

Ces valeurs ont été établies à partir d'études réalisées chez des singes Rhésus femelles exposées par ingestion de capsules contenant de 0,005 à 0,08 mg/kg/j d'Aroclor 1254 pendant plus de 5 ans (Arnold *et al.*, 1993a, 1993b ; Tryphonas *et al.*, 1989, 1991a, 1991b). A la plus faible dose testée, il est observé un exsudat oculaire, une proéminence et inflammation des glandes de Meibomius et une croissance déformée des ongles des pieds et des mains. Une relation dose-effet est démontrée. Des perturbations similaires ont été observées chez des humains après ingestion orale accidentelle de PCB. Parmi les différentes fonctions immunologiques testées, la diminution de la réponse des IgG et IgM aux

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

érythrocytes de mouton est la plus significative. La réponse immunitaire induite par les érythrocytes de mouton est d'une importance particulière, puisqu'elle met en jeu les trois principales cellules du système immunitaire (les macrophages, les lymphocytes B et T). Un LOAEL de 0,005 mg/kg/j est déterminé.

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été appliqué pour tenir compte de la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de 3 pour l'extrapolation de données animales vers l'homme, et un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL et non d'un NOAEL.

Calcul : $0,005 \text{ mg/kg/j} \times 1/300 = 0,00016 \text{ mg/kg/j}$ (arrondi à $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg/j}$)

L'ATSDR propose un MRL de 0,03 µg/kg/j pour les PCB (2000).

Cette valeur a été établie à partir des études d'exposition postnatale de singe à un mélange de congénères de PCB représentant 80 % des congénères présents dans le lait maternel des femmes canadiennes (Rice, 1997, 1998 ; Rice et Hayward, 1999). Les singes mâles ont été exposés oralement à 0 ou 0,0075 mg/kg/j de la naissance jusqu'à l'âge de 20 semaines. La dose représente l'apport journalier moyen d'un enfant nourri avec du lait maternel contenant 50 ppb de PCB (concentration maximale dans le lait maternel recommandée par Santé Canada). Un LOAEL de 0,0075 mg/kg/j a été déterminé pour la toxicité neurocomportementale.

Facteur d'incertitude : un facteur de 10 a été utilisé pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur de 10 pour l'utilisation d'un LOAEL et non d'un NOAEL et un facteur de 3 pour l'extrapolation de données animales à l'homme.

Calcul : $0,0075 \text{ mg/kg/j} \times 1/300 = 0,000025 \text{ mg/kg/j}$ soit $0,025 \text{ µg/kg/j}$ (arrondi à $0,03 \text{ µg/kg/j}$)

L'OMS propose une DJT de 0,02 µg/kg/j pour les PCB (2003).

Cette valeur pour les PCB a été calculée à partir des mêmes études, et en utilisant les mêmes facteurs d'incertitude, que le RfD et le MRL pour l'Aroclor 1254 de l'US EPA (IRIS) et de l'ATSDR.

L'US EPA (IRIS) (1997) propose une valeur d'excès de risque unitaire par inhalation (ERU_i) de 0,1 (mg/m³)⁻¹ et trois valeurs d'excès de risque unitaire par voie orale (ERU_o) de 2, 0,4 et 0,07 (mg/kg/j)⁻¹.

Ces valeurs ont été calculées à partir des données concernant l'incidence des tumeurs hépatiques chez des rats (Norback et Weltman, 1985 ; Brunner *et al.*, 1996) en utilisant un modèle d'extrapolation multiétape quadratique linéaire.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	Dose administrée (ppm)	Dose équivalente pour l'homme (mg/kg/j)	Incidence des tumeurs
Aroclor 1260	0	0	1/85
	25	0,35	10/49
	50	0,72	11/45
	100	1,52	24/50
Aroclor 1254	0	0	1/85
	25	0,35	19/45
	50	0,76	28/49
	100	1,59	28/49
Aroclor 1242	0	0	1/85
	50	0,75	11/49
	100	1,53	15/45
Aroclor 1016	0	0	1/85
	50	0,72	1/48
	100	1,43	7/45
	200	2,99	6/50

Les trois valeurs proposées pour la voie orale correspondent à différents scénarios d'expositions :

- La valeur de $2,0 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ (« *high risk and persistence* ») est à utiliser quelle que soit la voie d'exposition en cas d'exposition précoce (*in utero* ou dans l'enfance), et a été obtenue à l'aide des données des Aroclors 1260 et 1254.
- La valeur de $0,4 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ (« *low risk and persistence* ») est à utiliser en cas d'ingestion de congénères solubles dans l'eau, d'inhalation ou d'exposition cutanée. Elle a été obtenue à l'aide des données de l'Aroclor 1242.
- Pour les expositions par inhalation, l'US EPA a converti la valeur de $0,4 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ en un risque unitaire par inhalation de $0,1 \text{ (mg/m}^3\text{)}^{-1}$ (méthode non spécifiée).
- La valeur de $0,07 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ (« *lowest risk and persistence* ») est à utiliser en cas d'exposition à un mélange de PCB contenant moins de 0,5 % de congénères à quatre chlores ou plus. Elle a été obtenue à l'aide des données de l'Aroclor 1016.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

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

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Aroclor 1016	RIVM	Orale	100	TDI = 7.10^{-5} mg/kg/j	2001
Aroclor 1248		Orale		TDI = 9.10^{-5} mg/kg/j	2001
Aroclor 1254		Inhalation	300	CTA = $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	2001
		Orale	300	TDI = 2.10^{-5} mg/kg/j	2001
PCB		Inhalation	-	CTA = $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	2001
	Orale	-	TDI = 10^{-5} mg/kg/j ($0,01 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$)	2001	

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
PCB	OEHHA	Inhalation	ERUi = $5,7.10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	2002
			ERUi = $1,1.10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	
			ERUi = $2,0.10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Le RIVM propose un apport journalier acceptable (TDI) de 7.10^{-5} mg/kg/j pour l'Aroclor 1016 (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale (citée dans Baars *et al.*, 2001) chez des singes rhésus exposés par voie orale à l'Aroclor 1016 durant la gestation (exposition totale : 22 mois). Un NOAEL de 7.10^{-3} mg/kg/j a été établi pour les effets sur les poids des fœtus à la naissance.

Facteur d'incertitude : un facteur 3 a été appliqué pour l'extrapolation à une durée chronique, un facteur 3 pour l'extrapolation des données du singe à l'homme et un facteur 10 pour la variabilité humaine.

Calcul : 7.10^{-3} mg/kg/j x 1/100 = 7.10^{-5} mg/kg/j

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Le RIVM propose un apport journalier acceptable (TDI) de 9.10^{-5} mg/kg/j pour l'Aroclor 1248 (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale chez des singes rhésus exposés par voie orale à l'Aroclor 1248, et pour lesquels des effets immunologiques et dermiques ont été notés (citée dans Baars *et al.*, 2001). Pour ces effets, un LOAEL de 9.10^{-2} mg/kg/j a été établi.

Facteur d'incertitude : un facteur 1 000 a été appliqué (déclinaison non spécifiée)

Calcul : 9.10^{-2} mg/kg/j x 1/1 000 = 9.10^{-5} mg/kg/j

Le RIVM propose une concentration acceptable dans l'air (CTA) de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'Aroclor 1254 (Baars *et al.*, 2001).

Les informations concernant les risques après inhalation sont très limitées. Pour des expositions chroniques de divers animaux de laboratoires à l'Aroclor 1254 (5 jours par semaine, 7 heures par jour), un LOAEC de $1,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ a été établi pour des effets secondaires (diminution de poids corporel et atteinte hépatique), soit une valeur de $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$ pour tenir compte d'une exposition continue (cité dans Baars *et al.*, 2001).

Facteur d'incertitude : un facteur de 3 a été appliqué pour extrapoler ces effets peu importants à un NOAEC et un facteur de 100 a été appliqué pour les variations intra et inter espèces.

Calcul : $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 1/300 = 0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ soit $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Le RIVM propose un apport journalier acceptable (TDI) de 2.10^{-5} mg/kg/j pour l'Aroclor 1254 (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale chez des singes rhésus exposés par voie orale durant 23 mois à l'Aroclor 1254, et pour lesquels des effets immunologiques secondaires (diminution de la réponse humorale) ont été notés (citée dans Baars *et al.*, 2001). Pour ces effets, un LOAEL de 5.10^{-3} mg/kg/j a été établi.

Facteur d'incertitude : un facteur 3 a été appliqué pour extrapoler ces effets peu importants à un NOAEL, un facteur 3 pour l'extrapolation à une durée chronique, un facteur 3 pour l'extrapolation des données du singe à l'homme et un facteur 10 pour la variabilité humaine.

Calcul : 5.10^{-3} mg/kg/j x 1/300 = 2.10^{-5} mg/kg/j

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Le RIVM propose un apport journalier acceptable (TDI) de 10^{-5} mg/kg/j et une CTA de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PCB (Baars *et al.*, 2001).

L'exposition aux différents PCB a été évaluée par l'utilisation de 7 congénères servant d'indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, et 180). Ces 7 indicateurs représentent de 40 à 50 % en masse de l'Aroclor 1254.

Ainsi, la TDI et la CTA des PCB correspondent à 50 % des valeurs calculées pour l'Aroclor 1254.

Calcul : $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg/j} \times 1/2 = 10^{-5} \text{ mg/kg/j}$ (TDI)

$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times 1/2 = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CTA)

L'OEHHA propose trois valeurs d'excès de risque unitaire par inhalation (ERU_i) de $5,7 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$, $1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ et de $2,0 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour les PCB (2002).

Ces ERU_i de $5,7 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (« *high risk and persistence* »), $1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (« *low risk and persistence* ») et $2,0 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (« *lowest risk and persistence* ») ont été calculés à partir des excès de risque unitaire par voie orale (ERU_o) de 2, 0,4 et $0,07 (\text{mg}/\text{kg}/\text{j})^{-1}$ respectivement (US EPA (IRIS) 1997), en utilisant des paramètres de 70 kg pour le poids corporel et un volume d'air inhalé par jour de 20 m^3 .

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 aiguë ne sont pas fournis.

Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Aroclor 1242				
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i> ^(ed)	LC ₅₀ (48 h)	230	Zou et Fingerman, 1997

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Crustacés	<i>Crango septemspinosa</i> ^(em) Décapodes	LC ₅₀ (96 h)	13	McLeese et Metcalfe, 1980
	<i>Crangon crangon</i> ^(em)	LC ₅₀ (48 h)	1 000	Portmann et Wilson, 1971
Organismes benthiques	<i>Ampelisca abdita</i> <i>Amphipodes</i> ^(em)	LC ₅₀ (96 h)	10	Ho <i>et al.</i> , 1997
	<i>Ampelisca abdita</i> <i>Amphipodes</i> ^(em)	LC ₅₀ (48 h)	21	Ho <i>et al.</i> , 1997
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	100	Johnson et Finley, 1980
	<i>Oncorhynchus mykiss</i> ^(ed)	LC ₅₀ (120 h)	67	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Oncorhynchus mykiss</i> ^(ed)	LC ₅₀ (120 h)	1,5 (va)	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Perca flavescens</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	150	Johnson et Finley, 1980
	<i>Pimephales promelas</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	234	Nebeker <i>et al.</i> , 1974
	<i>Pimephales promelas</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	15	Nebeker <i>et al.</i> , 1974
Aroclor 1248				
Micro-crustacés				
Poissons	<i>Lepomis macrochirus</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	278	Stalling et Mayer, 1972
	<i>Perca flavescens</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	100	Johnson et Finley, 1980
Aroclor 1254				
Crustacés	<i>Crangon septemspinosa</i> ^(em) Décapodes	LC ₅₀ (96 h)	12	McLeese et Metcalfe, 1980
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i> ^(ed) Stade larvaire	LC ₅₀ (96 h)	1,76	Birge <i>et al.</i> , 1978
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	200	Johnson et Finley, 1980

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

	Stade juvénile			
Organismes benthiques	<i>Oncorhynchus mykiss</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	0,32	Birge <i>et al.</i> , 1978
	Stade larvaire			
	<i>Pimephales promelas</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	7,7	Nebeker <i>et al.</i> , 1974
	<i>Pimephales promelas</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	33	Nebeker <i>et al.</i> , 1974
Aroclor 1260				
Poissons	<i>Oncorhynchus mykiss</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	232	Johnson et Finley, 1980
Organismes benthiques	<i>Perca flavescens</i> ^(ed)	LC ₅₀ (96 h)	200	Johnson et Finley, 1980

(va) : voie alimentaire - (ed) : eau douce - (em) : eau de mer

4.1.2 Organismes terrestres

Aucune donnée fiable de toxicité aiguë sur organismes terrestres n'a été trouvée dans les bases de données consultées.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Aroclor 1242				
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	67	Nebeker et Puglisi, 1974
Crustacés	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	EC ₅₀ (60 j)	2,8	Nebeker et Puglisi, 1974
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ (30j)	87	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ (30 j)	84	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (20 j)	10	Mayer <i>et al.</i> , 1977
Aroclor 1248				
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	2,6 (sd)	Nebeker et Puglisi, 1974

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	25 (sst)	Nebeker et Puglisi, 1974
Crustacés	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	EC ₅₀ (60 j)	2,2	Nebeker et Puglisi, 1974
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ (30 j)	75	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ (30 j)	78	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Pimephales promelas</i>	LC ₅₀ (30 j)	4,7	DeFoe <i>et al.</i> , 1978
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (25 j)	3,4	Mayer <i>et al.</i> , 1977
Aroclor 1254				
Microcrustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	1,3 (sd)	Nebeker et Puglisi, 1974
	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	31 (sst)	Nebeker et Puglisi, 1974
	<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (21 j) rep	1,3	Nebeker et Puglisi, 1974
	<i>Cyprinodon variegatus</i>	EC ₅₀ (28 j) rep	5,6	Hansen <i>et al.</i> , 1974
Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ (20 j)	293	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ (20 j)	113	Stalling et Mayer, 1972
	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ (30 j)	177	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (25 j)	27	Stalling et Mayer, 1972
	<i>Cyprinodon variegatus</i>	EC ₅₀ (28 j)	5,6	Hansen <i>et al.</i> , 1974
Aroclor 1260				
Algues				
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ (21 j)	36	Nebeker et Puglisi, 1974

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Poissons	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ (30 j)	137	Stalling et Mayer, 1972
	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ (30 j)	151	Stalling et Mayer, 1972
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (30 j)	51	Mayer <i>et al.</i> , 1977
	<i>Pimephales promelas</i>	LC ₅₀ (30 j)	3,3	DeFoe <i>et al.</i> , 1978
	<i>Pimephales promelas</i>	EC ₅₀ (10 j) _{rep}	2,1	DeFoe <i>et al.</i> , 1978

(*va*) : voie alimentaire - (*ed*) : eau douce - (*em*) : eau de mer - (*sd*) : système dynamique
 (*sst*) : système statique - *rep* : reproduction

4.2.2 Organismes terrestres

Aucune donnée fiable de toxicité chronique sur organismes terrestres n'a été trouvée dans les bases de données consultées.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Etiquetage - 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 : Xn, N

Phrases de risque : R 33 - 50/53

Conseils de prudence : S 2 - 35 - 60 - 61

Limites de concentration

C ≥ 25 % Xn, N; R33-50/53

2,5 % ≤ C < 25 % Xn, N; R33-51/53

0,25 % ≤ C < 2,5 % Xn, N; R33-52/53

0,005 % ≤ C < 0,25 % Xn; R33

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

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.

Rubrique : 1180.

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 : Non concerné
- 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.

Non concerné.

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

Non concerné.

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

Non concerné

5.4.2 Qualité de l'air

France :

- 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

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

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).

Non concerné

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

L'OMS a fixé une concentration journalière admissible de 3 ng/m³.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang (sérum)	0,9 - 1,5 ng/mL (Anderson <i>et al.</i> , 1998 ; Kostyniak <i>et al.</i> , 1999)
Urine	ND
Cheveux	ND
Placenta	ND

ND : non disponible

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

Compte tenu de la multiplicité des mélanges de congénères susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement et de l'approche par classe de congénères adoptée dans le cadre de cette fiche, l'INERIS ne propose pas de concentration sans effet prévisible pour l'environnement.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

6. METHODES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Biphényles polychlorés, aussi appelés polychlorobiphényles, d'où l'abréviation PCB. Chaque isomère de la famille ayant la formule chimique $C_{12}H_nCl_{10-n}$ est appelé un congénère. Chaque congénère porte, outre sa dénomination IUPAC, un N° univoque qui permet son identification rapide par le chimiste.

Quel que soit le principe du dosage, la quantification peut être réalisée en mesurant soit la teneur de l'échantillon en chaque congénère individuel (dosage dit « en congénères »), ou en globalisant la teneur en PCB du prélèvement par la sommation des teneurs individuelles (dosage dit « en profil »).

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les prélèvements sont réalisés de manière extemporanée ou à l'aide d'un préleveur séquentiel.

Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en verre ambré dont le bouchon est muni d'un joint en TEFLON®. Ces flacons doivent être nettoyés selon un protocole propre à éliminer toute trace de composés organiques avant de réaliser les prélèvements. Lorsque la présence de chlore libre est suspectée, procéder à la stabilisation du prélèvement en ajoutant 0,008 % de thiosulfate de sodium à chaque flacon. Conserver ensuite au froid à + 4° C maximum.

Les échantillons doivent être engagés en analyse rapidement après le prélèvement.

Extraction

- par extraction liquide/liquide :

L'échantillon d'eau est extrait par un solvant organique, en général l'hexane, l'heptane ou l'éther de pétrole ou le dichlorométhane. Ce dernier solvant induit une étape de changement de solvant avant l'analyse.

Une purification peut s'avérer nécessaire : elle est réalisée par percolation sur une colonne remplie d'un support adapté à l'élimination des composés que l'on souhaite retirer :

- Sur colonne alumine/nitrate d'argent pour éliminer les composés polaires,
- Sur colonne de gel de silice ou par perméation de gel pour séparer les PCB et les phtalates.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

- Par SPE (Solid Phase Extraction) :

Une aliquote du prélèvement traverse par percolation une colonne remplie d'un support propre à fixer le PCB, par exemple du FLORISIL[®], puis on procède à leur élution à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants.

La vérification du rendement de cette opération est impérative.

Dosage

Le dosage de l'extrait purifié est effectué par chromatographie en phase gazeuse. Les détecteurs adaptés sont :

- le détecteur à capture d'électrons,
- le spectromètre de masse.

Dans le cas de l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons, la confirmation de l'identité des PCB peut être soumise à l'utilisation d'un système dit « à double colonne », comportant deux colonnes de polarité différente et deux détecteurs identiques reliés par un diviseur au même port d'injection.

6.2.2 Air

Prélèvement

Le prélèvement d'air aux fins de détermination de PCB ne fait l'objet d'aucune méthode normalisée française ou européenne à l'heure actuelle.

Les méthodes américaines proposent des prélèvements dynamiques par pompage, avec collecte des PCB par un train de prélèvement constitué d'un filtre en quartz et de supports solides, résines ou silice fonctionnalisée.

Il est nécessaire de procéder à un étalonnage du débit de chaque pompe de prélèvement dans une configuration identique à celle utilisée pour le prélèvement en ligne. Le volume d'air prélevé doit être compris entre 1 L et 50 L, à un débit de pompage compris entre 0,05 et 0,2 L/min.

Extraction

Chaque zone du support solide, ainsi que le filtre sont extraits à l'aide d'un solvant organique ; l'extrait est purifié si nécessaire. On utilise un solvant hydrocarboné et un bain à ultrasons.

Dosage

Méthodes identiques à celle appliquées pour l'analyse des extraits issus de prélèvements d'eau.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

6.2.3 Sols

Prélèvement

L'échantillonnage initial est réalisé selon un plan d'échantillonnage, en principe par carottage. Si l'échantillon initial contient des particules d'une taille supérieure à 2 mm, il convient de le rendre homogène par broyage cryogénique avec criblage à 1 mm. Les échantillons broyés doivent être conservés à l'obscurité entre + 2° C et + 5° C, et engagés en analyse sous 10 jours.

Extraction

Après pré-traitement, l'échantillon est extrait par un solvant hydrocarboné ou un mélange de solvants hydrocarbonés avec de l'acétone. On utilise un bain à ultrasons, un extracteur de Soxhlet, un extracteur micro-ondes ou un extracteur utilisant un solvant chauffé sous pression (ASE). Il est en général nécessaire de purifier l'extrait pour éliminer particulièrement les éventuels interférents chlorés et le soufre élémentaire.

Dosage

Méthodes identiques à celle appliquées pour l'analyse des extraits issus de prélèvements d'eau.

6.2.4 Autres compartiments

Les boues susceptibles d'être épandues sur les sols sont considérées comme des sols. Une norme française décrit l'extraction et le dosage des PCB dans les déchets eux-mêmes susceptibles de libérer des PCB vers les eaux et les sols quand ils sont mis en décharge ou vers l'air en cas d'incinération.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A/EN ISO 5667 - 3 (1991) - Qualité de l'eau : échantillonnage - partie 2 : guide général sur les techniques d'échantillonnage - § 6.2.3 et 6.3.1.

Domaine d'application

Les directives générales sur les précautions à prendre pour échantillonner des eaux sont particulièrement applicables aux prélèvements destinés au contrôle de la qualité des eaux et à ceux destinés à la caractérisation d'une pollution.

Principe

L'utilisation de flacons en verre est recommandée. Les bouchons doivent être en PTFE ou en verre. Les machines et matériels ne doivent pas comporter de parties susceptibles d'introduire de contaminant.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Interférences

Les phtalates qui pourraient être introduits par l'emploi de flacons en matière plastique sont générateurs d'interférences analytiques.

B/NF EN ISO 6468 (1997) - Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes.

Domaine d'application

La méthode est applicable aux eaux ne contenant pas plus de 0,05 g/L de matières en suspension. La limite de détection se situe entre 1 et 50 ng/L suivant le congénère considéré.

Principe

Une extraction liquide/liquide est réalisée à l'aide d'un solvant, hexane, heptane ou éther de pétrole. Il est recommandé d'effectuer l'extraction dans le récipient d'échantillonnage, par agitation dudit flacon ou à l'aide d'un barreau magnétique.

L'extraction étant peu sélective, il peut s'avérer nécessaire, lorsque l'on traite des échantillons chargés, de procéder à une purification destinée à éliminer les substances indésirables co-extraites afin de minimiser les interférences. Cette purification pourra être effectuée par percolation de l'extrait :

- sur colonne alumine/nitrate d'argent pour éliminer les composés polaires,
- sur colonne de gel de silice pour séparer les pesticides et les phtalates.

L'extrait purifié est ensuite concentré et analysé par chromatographie en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons ECD.

Dans tous les cas, il convient de réaliser un essai à blanc sur de l'eau pure et de déterminer le rendement d'extraction / purification.

Interférences

Les PCB sont en général présents en très faibles quantités dans les eaux : une des principales sources d'interférences est la contamination en cours d'extraction. Les phtalates ont une réponse importante sur les détecteurs cités : il est important d'éviter tout contact de l'échantillon avec des récipients ou des objets en matière plastique.

Il convient également de confirmer la présence de PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

C/ NF ISO 14507 (septembre 2003) : Qualité du sol - Pré traitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

Domaine d'application :

La norme définit une méthode de pré-traitement des échantillons de sol en laboratoire avant détermination des contaminants organiques. Le pré-traitement 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 peu volatils (composés ayant un point d'ébullition supérieur à 300° C, pour une pression de 101 kPa), les sous-échantillons pour essai sont prélevés sur l'échantillon initial et subissent un broyage cryogénique avec criblage à 1 mm. Le résultat est ensuite extrait selon la procédure analytique spécifique décrite dans la norme ISO/DIS 10382. S'il faut des échantillons composites, des extraits d'échantillons individuels sont mélangés. Les échantillons broyés doivent être conservés à l'obscurité entre + 2° C et + 5° C et engagés en analyse sous 10 jours.

Interférences :

Elles apparaissent lors du processus analytique et sont essentiellement dues lors de l'étape de préparation à des contaminations par des flacons non adaptés ou à de la contamination croisée au laboratoire.

D/ NF ISO 10382 (mars 2003) : Qualité du sol - Dosage des pesticides organochlorés et des biphényles polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons.

Domaine d'application :

La méthode est utilisée pour déterminer une liste de 19 pesticides organochlorés et de 7 congénères de PCB dans les sols. La limite de quantification, dépendante de la matrice, est de 0,4 à 3,1 mg/kg sur les sols et 0,2 à 1,5 mg/kg sur les sédiments.

Principe :

Après pré-traitement, l'échantillon est extrait avec un solvant hydrocarboné. L'extrait est concentré puis purifié à travers une colonne remplie d'alumine afin d'éliminer les composés polaires. L'éluat est concentré, puis le soufre élémentaire est retiré par un traitement à l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. Une séparation fractionnée sur colonne de gel de silice permet d'éliminer les pesticides organochlorés les plus polaires.

L'extrait purifié est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ECD.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Interférences :

Les interférences sont essentiellement dues lors de l'étape de préparation à des contaminations par des flacons non adaptés ou à de la contamination croisée au laboratoire. Les phtalates ont une réponse importante sur le détecteur ECD. Ils sont éliminés lors de la purification par élution fractionnée sur colonne de gel de silice.

E/XP X 33-012 (2000) : Caractérisation des boues : Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB).

Domaine d'application :

La méthode est utilisée pour déterminer une liste de 6 HAP et 7 congénères de PCB dans les boues susceptibles de faire l'objet d'un épandage sur des sols. La limite de quantification, dépendante de la matrice, est de 0,4 à 3,1 mg/kg sur les sols et 0,2 à 1,5 mg/kg sur les sédiments.

Principe :

Les PCB contenus dans les boues sont extraits par une des trois méthodes suivantes :

- extraction au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone,
- extraction en milieu ouvert ou fermé par chauffage aux micro-ondes,
- extraction à chaud sous pression (ASE).

Après concentration, reprise à l'hexane et si nécessaire purification, l'analyse des extraits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons et/ou spectromètre de masse. Le résultat est exprimé en congénères.

Interférences :

Les composés présents dans les boues pouvant conduire à des interférences sont nombreux : il est possible de les éliminer par purification :

- percolation sur colonne de FLORISIL® (élimination des composés polaires),
- percolation sur colonne d'alumine basique (élimination des composés acides),
- séparation sur gel de silice,
- traitement à l'acide sulfurique (élimination des composés saponifiables),
- traitement à l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ou au cuivre (élimination du soufre libre),
- choc thermique (élimination des paraffines chlorées).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Il convient également de confirmer la présence de PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

F/EPA METHOD 8080A (1994) : Pesticides organochlorés et PCB par chromatographie en phase gazeuse.

Domaine d'application

La méthode EPA 8080 est utilisée pour déterminer une liste de 19 pesticides organochlorés et de 7 mélanges de PCB dans des échantillons d'eau ou dans des matrices solides. La limite de quantification, déterminée sur un seul mélange et dépendante de la matrice, va de 0,07 µg/L sur les eaux de surface à 700 µg/kg sur les sols très contaminés.

Principe

L'extraction est en général réalisée au solvant, à pH neutre sur les eaux à l'aide de chlorure de méthylène :

- EPA METHOD 3510 : extraction liquide/liquide en ampoule,
- EPA METHOD 3520 : extraction liquide/liquide à l'aide d'un système en continu,

et sur les solides :

- EPA METHOD 3540 : extraction au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3541 : extraction automatisée à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3550 : extraction au bain à ultrasons à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1).

Elle est généralement suivie d'une purification sur colonne de FLORISIL® (EPA METHOD 3620) ou de gel de silice (EPA METHOD 3630).

On procède ensuite à un changement de solvant par évaporation pour remplacer le chlorure de méthylène par l'hexane, puis les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, colonne remplie, avec détection ECD et/ou SM. La quantification est réalisée sur la somme des congénères (dosage « en profil »), en employant une substance de référence de composition la plus voisine possible du mélange à doser.

Interférences

En plus des interférents classiques, composés de temps de rétention similaires et pollution croisée avec d'autres échantillons lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur les détecteurs cités.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Il convient donc de confirmer la présence des PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

G/EPA METHOD 8081 (1994) : Pesticides organochlorés et PCB par chromatographie en phase gazeuse : technique de la colonne capillaire.

Domaine d'application

La méthode EPA 8081 est utilisée pour déterminer une liste de 19 pesticides organochlorés et de 7 mélanges de PCB dans des échantillons d'eau ou dans des matrices solides. La limite de quantification, dépendante de la matrice, va de 0,054 à 0,9 µg/L suivant les mélanges considérés sur les eaux de surface, et 0,57 à 70 µg/kg sur les sols.

Principe

L'extraction est en général réalisée au solvant, à pH neutre sur les eaux à l'aide de chlorure de méthylène :

- EPA METHOD 3510 : extraction liquide/liquide en ampoule,
- EPA METHOD 3520 : extraction liquide/liquide à l'aide d'un système en continu,

et sur les solides :

- EPA METHOD 3540 : extraction au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3541 : extraction automatisée à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3550 : extraction au bain à ultrasons à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1).

Elle est généralement suivie d'une purification par lavage de l'extrait avec un mélange acide sulfurique/permanganate (EPA METHOD 3665), suivi d'un fractionnement sur colonne d'alumine (EPA METHOD 3610), de FLORISIL® (EPA METHOD 3620) ou de gel de silice (EPA METHOD 3630).

On procède ensuite à un changement de solvant par évaporation pour remplacer le chlorure de méthylène par l'hexane, puis les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, colonne capillaire ou « *wide-bore* », avec détection ECD et/ou SM. La méthode décrit l'option « double-colonne » pour l'identification des composés, dans laquelle deux colonnes de polarité différentes sont couplées au même injecteur.

La quantification est réalisée sur la somme des congénères (dosage « en profil »), en employant une substance de référence de composition la plus voisine possible du mélange à doser.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Interférences

En plus des interférents classiques, composés de temps de rétention similaires et pollutions croisées avec d'autres échantillons ou des réactifs lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur les détecteurs cités. Ils peuvent être éliminés par purification par perméation de gel (méthode EPA 3640) ou par élution fractionnée sur colonne de gel de silice (méthode EPA 3660).

La présence de composés soufrés dans les échantillons analytiques conduit à une interférence : il convient de les éliminer en utilisant la méthode EPA 3660 (élution fractionnée sur colonne de gel de silice).

Il convient donc de confirmer la présence de PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

H/EPA METHOD 8082 (1996) : PCB par chromatographie en phase gazeuse.

Domaine d'application

La méthode EPA 8082 est utilisée pour déterminer une liste de 19 congénères et de 7 mélanges de PCB dans des échantillons d'eau ou dans des matrices solides. La limite de quantification, dépendante de la matrice, va de 0,054 à 0,9 µg/L suivant les mélanges considérés sur les eaux de surface et de 0,57 à 70 µg/kg sur les sols.

Principe

L'extraction est en général réalisée au solvant, à pH neutre sur les eaux à l'aide de chlorure de méthylène :

- EPA METHOD 3510 : extraction liquide/liquide en ampoule,
- EPA METHOD 3520 : extraction liquide/liquide à l'aide d'un système en continu,

et sur les solides

- EPA METHOD 3540 : extraction au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3541 : extraction automatisée à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3550 : extraction au bain à ultrasons à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1).

Elle est généralement suivie d'une purification par lavage de l'extrait avec un mélange acide sulfurique/permanganate (EPA METHOD 3665), suivi d'un fractionnement sur de gel de silice (EPA METHOD 3630).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

On procède ensuite à un changement de solvant par évaporation pour remplacer le chlorure de méthylène par l'hexane, puis les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, colonne capillaire ou « *wide-bore* », avec détection ECD et/ou SM.

La méthode décrit l'option « double-colonne » pour l'identification des composés, dans laquelle deux colonnes de polarités différentes sont couplées au même injecteur.

La quantification est réalisée :

- Soit sur la somme des congénères (dosage « en profil »), en employant une substance de référence de composition la plus voisine possible du mélange à doser,
- Soit sur chaque congénère individuellement, en employant comme substances de référence des solutions de chaque congénère préparées individuellement. L'utilisation d'un étalon interne est nécessaire pour la quantification en congénères.

Interférences

En plus des interférents classiques, composés de temps de rétention similaire et pollution croisée avec d'autres échantillons ou des réactifs lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur les détecteurs cités. Ils peuvent être éliminés par purification par perméation de gel (méthode EPA 3640) ou par élution fractionnée sur colonne de gel de silice (méthode EPA 3660).

La présence de composés soufrés dans les échantillons analytiques conduit à une interférence : il convient de les éliminer en utilisant la méthode EPA 3660 (élution fractionnée sur colonne de gel de silice).

Il convient donc de confirmer la présence des PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

I/EPA METHOD 8270D (1998) : composés organiques semi-volatils par GC/MS.

Domaine d'application

La méthode EPA 8270 est utilisée pour déterminer une liste de composés organiques semi-volatils, dont les PCB, dans des échantillons d'eau ou dans des matrices solides, sols, déchets et supports de prélèvement d'air. Aucune limite de quantification dans aucune matrice n'est indiquée pour les PCB. Une estimation de limite de quantification est indiquée : 600 µg/kg pour les sols et les sédiments, 10 µg/L pour les eaux de surface.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Principe

L'extraction est en général réalisée au solvant, à pH neutre sur les eaux à l'aide de chlorure de méthylène :

- EPA METHOD 3510 : extraction liquide/liquide en ampoule,
- EPA METHOD 3520 : extraction liquide/liquide à l'aide d'un système en continu,
- EPA METHOD 3535 : extraction sur phase solide ou SPE,

sur les solides :

- EPA METHOD 3540 : extraction au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3541 : extraction automatisée au Soxhlet à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3545 : extraction par solvant pressuris,
- EPA METHOD 3550 : extraction au bain à ultrasons à l'aide d'un mélange hexane/acétone (1:1),
- EPA METHOD 3580 : dilution des rejets (rejets non miscibles à l'eau).

Elle est généralement suivie d'une purification par lavage de l'extrait avec un mélange acide sulfurique/permanganate (EPA METHOD 3665), suivi d'un fractionnement sur colonne d'alumine (EPA METHOD 3610) ou sur colonne de FLORISIL® (EPA METHOD 3620) ou de gel de silice (EPA METHOD 3630).

Les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, colonne capillaire, avec détection SM. L'identification des composés est réalisée sur la base de la comparaison de leur spectre de masse en impact électronique avec celui de composés de référence ; la quantification est réalisée en comparant la réponse du pic de plus grande intensité avec celui d'une solution étalon. Ceci nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage à cinq points en présence d'un étalon interne.

La quantification est réalisée sur la somme des congénères (dosage « en profil »), en employant une substance de référence Aroclor® de composition la plus voisine possible du mélange à doser.

Interférences

En plus des interférents classiques, composés de temps de rétention similaires et pollutions croisées avec d'autres échantillons ou des réactifs lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur le détecteur cité. Ils peuvent être éliminés par purification par élution fractionnée sur colonne de gel de silice (méthode EPA 3660).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

J/EPA METHOD 8250 (1998) : composés organiques semi-volatils par GC/MS.

Identique à la méthode EPA 8270, utilisant des colonnes remplies au lieu des colonnes capillaires pour la séparation analytique.

K/EPA METHOD 608 : pesticides organochlorés et PCB (Méthodes pour l'analyse chimique organique des effluents urbains et industriels - partie 136 - annexe A).

Domaine d'application

La méthode EPA 608 est utilisée pour déterminer une liste de 19 pesticides organochlorés, et de 7 mélanges de PCB dans des échantillons d'eaux résiduelles urbaines ou industrielles. La limite de détection est de 4 ng/L.

Principe

Un litre d'eau est extrait en ampoule par du chlorure de méthylène (2 x 60 mL). On remplace ensuite ce solvant par de l'hexane, et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur ECD. L'identification des composés est réalisée sur la base de la comparaison de leur temps de rétention avec celui de composés de référence ; la quantification est réalisée en comparant la réponse du pic correspondant au temps de rétention des différents congénères avec ceux d'une solution étalon réalisée à partir du mélange Aroclor[®] de composition la plus proche du mélange contenu dans l'échantillon. Ceci nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage à cinq points en présence d'un étalon interne.

Interférences

En plus des interférents classiques, composés de temps de rétention similaire et pollution croisée avec d'autres échantillons ou des réactifs lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur le détecteur cité. Ils peuvent être éliminés par purification par élution fractionnée sur colonne de FLORISIL[®] : les composés présents dans l'extrait sont fixés sur la colonne, et le lindane est élué à l'aide d'un mélange éther éthylique/hexane (6 : 94).

Il convient donc de confirmer la présence de PCB, soit par l'utilisation de colonnes de polarités différentes en détection ECD, soit par une identification par l'intermédiaire du spectre de masse.

L/EPA METHOD 617 : détermination des pesticides organochlorés et PCB dans les effluents urbains et industriels.

Analogue à la méthode EPA 608 : le solvant d'extraction est ici un mélange chlorure de méthylène/hexane (15 : 85).

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

M/EPA METHOD 508 : détermination des pesticides organochlorés et PCB dans les eaux par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons.

Analogue à la méthode EPA 608 : le solvant de substitution est le MTBE, les colonnes chromatographiques sont des colonnes capillaires.

N/EPA METHOD 505 : détermination des pesticides organochlorés et PCB commerciaux dans les eaux par micro-extraction et chromatographie en phase gazeuse.

Analogue à la méthode EPA 608 : le volume d'échantillon considéré est de 5 mL.

O/EPA METHOD 625 : composés basiques/neutres et acides (EPA SW-846 révision 3 - 1996) : méthodes d'essais pour l'évaluation des rejets condensés - méthodes physico-chimiques - chapitre 4 : analytes organiques).

Domaine d'application

La méthode EPA 625 est utilisée pour déterminer une liste de 19 pesticides organochlorés, et de 7 mélanges de PCB (composés basiques et neutres) et de 11 phénols et chlorophénols (composés acides) dans des échantillons d'eaux résiduelles urbaines ou industrielles.

Principe

Un litre d'eau est extrait en ampoule par du chlorure de méthylène de manière séquentielle après différents ajustements de pH. Après concentration, l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. L'identification des composés est réalisée sur la base de leurs fragments caractéristiques en impact électronique ; la quantification est réalisée en congénères. Ceci nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage à cinq points en présence d'un étalon interne.

Interférences

En plus des interférents classiques, pollution croisée avec d'autres échantillons ou des réactifs lors des phases de préparation, les phtalates ont une réponse importante sur le détecteur cité. L'usage de l'ionisation chimique est encouragé en plus de la technique de fractionnement par impact électronique.

P/NIOSH 5503, issue 2 (15/08/1994) : POLYCHLOROBIPHENYLS.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique aux atmosphères susceptibles de contenir 0,01 à 10 mg/m³ de PCB, pour un prélèvement de 40 L. La limite de détection est de l'ordre de 0,03 µg par prélèvement.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Principe

Le prélèvement est réalisé à l'aide d'un ensemble « filtre + cartouche adsorbante » : le filtre utilisé est en fibre de verre et la cartouche contient deux zones de FLORISIL®. Le volume d'air prélevé doit être compris entre 1 L et 50 L, à un débit de pompage compris entre 0,05 et 0,2 L/min. A la fin du prélèvement, le filtre et chaque zone de la cartouche sont introduits dans des flacons dans lesquels ils sont extraits à l'hexane.

Une aliquote de cette solution est ensuite analysée par CG/ECD.

Interférences

Hors des précautions d'usage sur la contamination croisée des échantillons au moment du prélèvement (matériel) et au laboratoire, le NIOSH signale les pesticides chlorés tels que le DDE et le DDT, ainsi que des cas très particuliers de prélèvements en atmosphères chargées en soufre, au voisinage des raffineries de pétrole par exemple.

6.3.2 Autres méthodes

Q/OSHA méthode n° PV2088.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique aux prélèvements d'air susceptibles de contenir un mélange de PCB caractérisés par un taux de chlore moyen de 54 %, pour un prélèvement de 60 L. La limite de détection est de l'ordre de 17 µg/m³.

Les résultats sont exprimés par rapport au mélange des congénères caractérisé par un taux de chlore de 54 %, en tant que somme des teneurs en congénères.

Principe

Le prélèvement est réalisé à l'aide d'un ensemble « filtre + cartouche adsorbante » : le filtre utilisé est en fibre de verre et la cartouche contient deux zones de résine XAD-2®. Le volume d'air prélevé recommandé est de 60 L, à un débit de pompage de 1 L/min. A l'issue du prélèvement, le filtre et chaque zone de la cartouche sont introduits dans des flacons dans lesquels ils sont extraits au toluène, qualité « pour analyse de résidus ».

Une aliquote de cette solution est ensuite analysée par CG/ECD, en étalonnage externe.

Interférences

Hors des précautions d'usage sur la contamination croisée des échantillons au moment du prélèvement (matériel) et au laboratoire, on ne peut acquérir de certitude sur l'identité des congénères dosés que par une autre analyse sur une colonne différente, ou par l'utilisation d'un spectromètre de masse.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

R/OSHA méthode n° PV2089.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique aux prélèvements d'air susceptibles de contenir un mélange de PCB caractérisé par un taux de chlore moyen de 42 %, pour un prélèvement de 60 L. La limite de détection est de l'ordre de 18 µg/m³.

Les prélèvements conservés à température ambiante ou à - 5 °C sont stables au moins 15 jours.

Les résultats sont exprimés par rapport au mélange des congénères caractérisé par un taux de chlore de 42 %, en tant que somme des teneurs en congénères.

Principe

Le prélèvement est réalisé à l'aide d'un ensemble « filtre + cartouche adsorbante » : le filtre utilisé est en fibre de verre et la cartouche contient deux zones de résine XAD-2®. Le volume d'air prélevé recommandé est de 60 L, à un débit de pompage de 1 L/min. A l'issue du prélèvement, le filtre et chaque zone de la cartouche sont introduits dans des flacons dans lesquels ils sont extraits au toluène, qualité « pour analyse de résidus ».

Une aliquote de cette solution est ensuite analysée par CG/ECD, avec présence d'un étalon interne.

Interférences

Hors des précautions d'usage sur la contamination croisée des échantillons au moment du prélèvement (matériel) et au laboratoire, on ne peut acquérir de certitude sur l'identité des congénères dosés que par une autre analyse sur une colonne différente, ou par l'utilisation d'un spectromètre de masse.

S/EPA SW-846 révision 3 (1996) : méthodes d'essais pour l'évaluation des rejets condensés - méthodes physico-chimiques - chapitre 4 : analytes organiques.

Résumé avec liens des méthodes de prélèvements, extraction, purification et analyse préconisées par l'US EPA pour l'analyse de composés organiques dans les matrices environnementales. Les méthodes détaillées ci-dessus y sont citées.

T/XP X 30-453 (2002) : Détermination des polychlorobiphényles dans les déchets - Séparation et détermination quantitative de certains congénères, par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons.

Domaine d'application :

Cette norme est applicable à tous les types de déchets. Elle permet de doser certains congénères : 18, 28, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Principe

Les déchets solides, pâteux et homogénéisables sont extraits avec un mélange acétone/hexane. L'extrait séché est purifié, si nécessaire, par une des méthodes suivantes :

- percolation sur colonne de FLORISIL® (élimination des composés polaires),
- percolation sur colonne d'alumine basique (élimination des composés acides),
- séparation sur gel de silice,
- traitement à l'acide sulfurique (élimination des composés saponifiables),
- traitement au cuivre (élimination du soufre libre),
- choc thermique (élimination des paraffines chlorées).

L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et détecteur à capture d'électrons, en présence d'un étalon interne, le PCB 209 : 2,2',3,3',4,4',5,5',6'6'-décachlorodiphényle.

Interférences

Outre les interférences habituelles, contaminations croisées et composés de temps de rétention similaire, le soufre élémentaire et les phtalates ont une réponse importante sur les détecteurs. Il convient donc de les éliminer par purification.

Il convient également de vérifier, par exemple par dilution, que chaque détermination quantitative a été réalisée en respectant le domaine de linéarité de la fonction d'étalonnage.

6.3.3 Tableau de synthèse

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

7. BIBLIOGRAPHIE

Ahlborg UG, Becking GC, Birnbaum LS, Brouwer A, Derks HJGM, Feeley M, Golor G, Hanberg A, Larsen JC and Liem AKD (1994) - Toxic equivalency factors for dioxin-like PCB : Report on WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993. *Chemosphere*, **28**, 6, 1049-1067.

Allen J.R. and Norback D.H. (1976) Pathobiological responses of primates to polychlorinated biphenyl exposure. In: *Proceedings of the National Conference on Polychlorinated Biphenyls*, EPA 560/6-75-004, pp 43-49.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Amaro A.R., Oakley G.G., Bauer U., Spielmann H.P. and Robertson L.W. (1996) - Metabolic activation of PCB to quinones : reactivity toward nitrogen and sulfur nucleophiles and influence of superoxide dismutase. *Chem Res Toxicol*, **9**, 623-629.

Anderson H.A., Falk C., Hanrahan L., Olson J., Burse V.W., Needham L., Paschal D., Patterson D. and Hill R.H. (1998) - Profiles of Great Lakes critical pollutants: a sentinel analysis of human blood and urine. The Great Lakes Consortium. *Environ Health Perspect*, **106**, 5, 279-289.

Apfelbach R., Engelhart A., Behnisch P. and Hagenmaier H. (1998) - The olfactory system as a portal of entry for airborne polychlorinated biphenyls (PCB) to the brain? *Arch Toxicol*, **72**, 5, 314-317.

Arnold D.L., Mes J., Bryce F., Karpinski K., Bickis M.G., Zawidzka Z.Z. and Stapley R. (1990) - A pilot study on the effects of Aroclor 1254 ingestion by rhesus and cynomolgus monkeys as a model for human ingestion of PCB. *Food Chem Toxicol*, **28**, 12, 847-857.

Arnold D.L., Bryce F., Stapley R., McGuire P.F., Burns D., Tanner J.R. and Karpinski K. (1993a) - Toxicological consequences of Aroclor 1254 ingestion by female rhesus (*Macaca mulatta*) monkeys. Part 1A. Prebreeding phase: clinical health findings. *Food Chem Toxicol*, **31**, 11, 799-810.

Arnold D.L., Bryce F., Karpinski K., Mes J., Fernie S., Tryphonas H., Truelove J., McGuire P.F., Burns D. and Tanner J.R. (1993b) - Toxicological consequences of Aroclor 1254 ingestion by female rhesus (*Macaca mulatta*) monkeys. Part 1B. Prebreeding phase: clinical and analytical laboratory findings. *Food Chem Toxicol*, **31**, 11, 811-824.

Arnold D.L., Bryce F., McGuire P.F., Stapley R., Tanner J.R., Wrenshall E., Mes J., Fernie S., Tryphonas H. and Hayward S. (1995) - Toxicological consequences of Aroclor 1254 ingestion by female rhesus (*Macaca mulatta*) monkeys. Part 2. Reproduction and infant findings. *Food Chem Toxicol*, **33**, 6, 457-474.

Arnold D.L., Nera E.A., Stapley R., Bryce F., Fernie S., Tolnai G., Miller D., Hayward S., Campbell J.S. and Greer I. (1997) - Toxicological consequences of Aroclor 1254 ingestion by female rhesus (*Macaca mulatta*) monkeys and their nursing infants. Part 3: post-reproduction and pathological findings. *Food Chem Toxicol*, **35**, 12, 1191-1207.

ATSDR (2000) - Toxicological Profiles for PCB. 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/>.

Aulerich R.J. and Ringer R.K. (1977) - Current status of PCB toxicity to mink, and effect on their reproduction. *Arch Environ Contam Toxicol*, **6**, 2-3, 279-292.

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

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

maximum permissible risk levels RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. report 711 701 025.

Baker J.E., Eisenreich S.J., Johnson T.C. and Halfman B.M. (1985) - Chlorinated hydrocarbon cycling in the benthic nepheloid layer of Lake Superior. *Environ Sci Technol*, **19**, 854-861.

Barsotti D.A. and Van_Miller J.P. (1984) - Accumulation of a commercial polychlorinated biphenyl mixture (Aroclor 1016) in adult rhesus monkeys and their nursing infants. *Toxicology*, **30**, 1, 31-44.

Benthe H.F., Knop J. and Schmoldt A. (1972) - Uptake and distribution of polychlorinated biphenyls following inhalation. *Arch Toxikol*, **29**, 2, 85-95.

Bertazzi P.A., Riboldi L., Pesatori A., Radice L. and Zocchetti C. (1987) - Cancer mortality of capacitor manufacturing workers. *Am J Ind Med*, **11**, 2, 165-176.

Birge W.J., Black J.A. and Westerman A.G. (1978) - Effects of Polychlorinated Biphenyl Compounds and Proposed PCB-Replacement Products on Embryo-Larval Stages of Fish and Amphibians.(Author Communication Used) Res. Rep. No. 118, Water Resour. Res. Inst., University of Kentucky, Lexington, KY:33 p. (U.S. NTIS PB-290711.

Bobovnikova T.I., Alekseeva L.B., Dibtseva A.V., Chernik G.V., Orlinsky D.B., Priputina I.V. and Pleskachevskaya G.A. (2000) - The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contaminations by polychlorinated biphenyls. *Sci Total Environ*, **246**, 51-60.

Bowman R.E., Heironimus M.P. and Allen J.R. (1978) - Correlation of PCB body burden with behavioral toxicology in monkeys. *Pharmacol Biochem Behav*, **9**, 1, 49-56.

Brown D.P. (1987) - Mortality of workers exposed to polychlorinated biphenyls--an update. *Arch Environ Health*, **42**, 6, 333-339.

Brown J.F.J., Wagner R.E., Feng H., Bedard D.L., Brennan M.J., Carnahan J.C. and R.J. M. (1987) - Environmental Dechlorination of PCB. *Environ Toxicol Chem*, **6**, 579-593.

Bruckner J.V., Khanna K.L. and Cornish H.H. (1973) - Biological responses of the rat to polychlorinated biphenyls. *Toxicol Appl Pharmacol*, **24**, 3, 434-448.

Bruckner J.V., Khanna K.L. and Cornish H.H. (1974) - Effect of prolonged ingestion of polychlorinated biphenyls on the rat. *Food Cosmet Toxicol*, **12**, 3, 323-330.

Brunner M.J., Sullivan T.M., Singer A.W., Ryan M.J., Toft J.D., Menton R.G., Graves S.W. and Peters A.C. (1996) - An assessment of the chronic toxicity and oncogenicity of Arochlor-1016, Arochlor-1242, Arochlor-1254, et Arochlor-1260 administered in diet to rats. Columbus, OH. Battelle study No. SC920192, chronic toxicity and oncogenicity report.

Buck G.M., Vena J.E., Schisterman E.F., Dmochowski J., Mendola P., Sever L.E., Fitzgerald E., Kostyniak P., Greizerstein H. and Olson J. (2000) - Parental consumption of

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

contaminated sport fish from Lake Ontario and predicted fecundability. *Epidemiology*, **11**, 4, 388-393.

Bush B., Bennett A.H. and Snow J.T. (1986) - Polychlorobiphenyl congeners, p,p'-DDE, and sperm function in humans. *Arch Environ Contam Toxicol*, **15**, 4, 333-341.

Casey A.C., Berger D.F., Lombardo J.P., Hunt A. and Quimby F. (1999) - Aroclor 1242 inhalation and ingestion by Sprague-Dawley rats. *J Toxicol Environ Health A*, **56**, 5, 311-342.

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

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.

Chu I., Villeneuve D.C., Yagminas A., Lecavalier P., Poon R., Feeley M., Kennedy S.W., Seegal R.F., Hakansson H., Ahlborg U.G., Valli V.E. and Bergman A. (1996) - Toxicity of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl in rats: effects following 90-day oral exposure. *J Appl Toxicol*, **16**, 2, 121-128.

Clayton G.D. and Clayton F.E. (1994) - Polychlorinated biphenyls. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, John Wiley and Sons, vol IID, p 2498, 4th Ed.

Courval J.M., DeHoog J.V., Stein A.D., Tay E.M., He J., Humphrey H.E. and Paneth N. (1999) - Sport-caught fish consumption and conception delay in licensed Michigan anglers. *Environ Res*, **80**, 2 Pt 2, S183-S188.

Defoe D.L., Veith G.D. and Carlson R.W. (1978) - Effects of Aroclor 1248 and 1260 on the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). *J Fish Res Board Can*, **35**, 7, 997-1002.

Dewailly E., Ayotte P., Bruneau S., Lariberte C., Muir D.C.G. and Norstom R.J. (1993) - Inuit exposure to organochlorines through the aquatic food chain in Arctic Quebec. *Environ Health Perspect*, **101**, 618-620.

Dewailly E., Ayotte P., Bruneau S., Gingras S., Belles-Isles M. and Roy R. (2000) - Susceptibility to infections and immune status in Inuit infants exposed to organochlorines. *Environ Health Perspect*, **108**, 205-211.

Duarte-Davidson R. and Jones K.C. (1994) - Polychlorinated biphenyls (PCB) in the UK population: estimated intake, exposure and body burden. *Sci Total Environ*, **151**, 2, 131-152.

Emmett E.A., Maroni M., Schmith J.M., Levin B.K. and Jefferys J. (1988) - Studies of transformer repair workers exposed to PCB: I. Study design, PCB concentrations, questionnaire, and clinical examination results. *Am J Ind Med*, **13**, 4, 415-427.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

- Fishbein L. (1974) - Toxicity of chlorinated biphenyls. *Ann Rev Pharmacol*, **14**, 139-156.
- Fischbein A., Wolff M.S., Lilis R., Thornton J. and Selikoff I.J. (1979) - Clinical findings among PCB-exposed capacitor manufacturing workers. *Ann N Y Acad Sci*, **320**, 703-715.
- Fischbein A., Rizzo J.N., Solomon S.J. and Wolff M.S. (1985) - Oculodermatological findings in workers with occupational exposure to polychlorinated biphenyls (PCB). *Br J Ind Med*, **42**, 6, 426-430.
- Garthoff L.H., Cerra F.E. and Marks E.M. (1981) - Blood chemistry alterations in rats after single and multiple gavage administration of polychlorinated biphenyl. *Toxicol Appl Pharmacol*, **60**, 1, 33-44.
- Gerhard I., Daniel V., Link S., Monga B. and Runnebaum B. (1998) - Chlorinated hydrocarbons in women with repeated miscarriages. *Environ Health Perspect*, **106**, 10, 675-681.
- Gladen B.C., Rogan W.J., Hardy P., Thullen J., Tingelstad J. and Tully M. (1988) - Development after exposure to polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyl dichloroethene transplacentally and through human milk. *J Pediatr*, **113**, 6, 991-995.
- Guo Y.L., Yu M.L., Hsu C.C. and Rogan W.J. (1999) - Chloracne, goiter, arthritis, and anemia after polychlorinated biphenyl poisoning: 14-year follow-up of the Taiwan Yucheng cohort. *Environ Health Perspect*, **107**, 9, 715-719.
- Haake J.M., Safe S., Mayura K. and Phillips T.D. (1987) - Aroclor 1254 as an antagonist of the teratogenicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Toxicol Lett*, **38**, 3, 299-306.
- Hanrahan L.P., Falk C., Anderson H.A., Draheim L., Kanarek M.S. and Olson J. (1999) - Serum PCB and DDE levels of frequent Great Lakes sport fish consumers a first look. The Great Lakes Consortium. *Environ Res*, **80**, 2 Pt 2, S26-S37.
- Hansen D.J., Schimmel S.C. and Foster J. (1974) - Aroclor 1254 in Eggs of Sheepshead Minnows: Effect on Fertilization Success and Survival of Embryos and Fry. *Proc. Annu. Conf. Southeast. Assoc. Game Fish Comm.*, **27**, 420-426.
- Hashimoto K., Akasaka S., Takagi Y., Kataoka M. and Otake T. (1976) - Distribution and excretion of (¹⁴C)polychlorinated biphenyls after their prolonged administration to male rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, **37**, 3, 415-423.
- Hemminger T.E. and Mason B.J. (1994) - Contaminated groundwaters. *Sci Rev Chpt*, 477-519.
- Ho K.T., McKinney R.A., Kuhn A., Pelletier M.C. and R.M. B. (1997) - Identification of Acute Toxicants in New Bedford Harbor Sediments. *Environ Toxicol Chem*, **16**, 3, 551-558.
- HSDB (2002) - AROCLOR 1260. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- HSDB (2003a) - AROCLOR 1242. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

HSDB (2003b) - AROCLOR 1248. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2003c) - AROCLOR 1254. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2003d) - Polychlorinated Biphenyls. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Hsieh S.F., Yen Y.Y., Lan S.J., Hsieh C.C., Lee C.H. and Ko Y.C. (1996) - A cohort study on mortality and exposure to polychlorinated biphenyls. *Arch Environ Health*, **51**, 6, 417-424.

IARC (1978) - Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, World Health Organization, vol 18, p 43

IARC (1987) - Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of volumes 1 to 42. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, World Health Organization, pp. 321-322

INRS (1992) - Fiche toxicologique n° 194 - Polychlorobiphényles. Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/index_fla.html.

Iwata Y., Gunther F.A. and Westlake W.E. (1974) - Uptake of a PCB (Aroclor 1254) from soil by carrots under field conditions. *Bul Environ Contam Toxicol*.

Jacobson J.L., Jacobson S.W. and Humphrey H.E. (1990) - Effects of exposure to PCB and related compounds on growth and activity in children. *Neurotoxicol Teratol*, **12**, 4, 319-326.

Jacobson J.L., Jacobson S.W., Padgett R.J., Brumitt G.A. and Billings R.L. (1992) - Effects of Prenatal PCB Exposure on Cognitive Processing Efficiency and Sustained Attention. *Dev Psychol*, **28**, 2, 297-306.

Jacobson J.L. and Jacobson S.W. (1996) - Intellectual impairment in children exposed to polychlorinated biphenyls *in utero*. *N Engl J Med*, **335**, 11, 783-789.

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

Johnson W.W. and Finley M.T. (1980) - Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. Resour. Publ. 137, Fish Wildl. Serv., U.S.D.I., Washington, D.C.:98 p.

Kilburn K.H. (2000) - Visual and neurobehavioral impairment associated with polychlorinated biphenyls. *Neurotoxicology*, **21**, 4, 489-499.

Kostyniak P.J., Stinson C., Greizerstein H.B., Vena J., Buck G. and Mendola P. (1999) - Relation of Lake Ontario fish consumption, lifetime lactation, and parity to breast milk polychlorobiphenyl and pesticide concentrations. *Environ Res*, **80**, 2 Pt 2, S166-S174.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Kreiss K., Zack M.M., Kimbrough R.D., Needham L.L., Smrek A.L. and Jones B.T. (1981) - Association of blood pressure and polychlorinated biphenyl levels. *J Am Med Assoc*, **245**, 24, 2505-2509.

Kuratsune M. (1989) - Yusho, with reference to Yu-Cheng. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, pp. 381-400, 2nd Ed.

Kusuda M. (1971) - A study of the sexual functions of women suffering from rice-bran oil poisoning. *Sanka Fujinka*, **38**, 1062-1072.

Landrigan P.J. (2001) - Pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs): an analysis of the evidence that they impair children's neurobehavioral development. *Mol Genet Metab*, **73**, 1, 11-17.

Langer P., Tajtakova M., Fodor G., Kocan A., Bohov P., Michalek J. and Kreze A. (1998) - Increased thyroid volume and prevalence of thyroid disorders in an area heavily polluted by polychlorinated biphenyls. *Eur J Endocrinol*, **139**, 4, 402-409.

Larsson P. and Lemkemeier K. (1989) - Microbial mineralization of chlorinated phenols and biphenyls in sedimentation water systems from humic and clear-water lakes. *Water Res*, **23**, 9, 1081-1085.

Lewin V., McBlain W.A. and Wolfe F.H. (1972) - Acute intraperitoneal toxicity of DDT and PCB's in mice using two solvents. *Bull Environ Contam Toxicol*, **8**, 4, 245-250.

Levin E.D., Schantz S.L. and Bowman R.E. (1988) - Delayed spatial alternation deficits resulting from perinatal PCB exposure in monkeys. *Arch Toxicol*, **62**, 4, 267-273.

Linder R.E., Gaines T.B. and Kimbrough R.D. (1974) - The effect of polychlorinated biphenyls on rat reproduction. *Food Cosmet Toxicol*, **12**, 1, 63-77.

Lonky E., Reihman J., Darvill T., Mather J. and Daly H. (1996) - Neonatal behavioral assessment scale performance in humans influenced by maternal consumption of environmentally contaminated Lake Ontario fish. *J Great Lakes Res*, **22**, 2, 198-212.

Masuda Y. (1994) - The Yusho rice oil poisoning incident. Dioxins and Health. New York, Plenum press. A. Schecter, pp. 633-659.

Mayer F.L., Mehrle P.M. and Sanders H.O. (1977) - Residue Dynamics and Biological Effects of Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Organisms. *Arch Environ Contam Toxicol*, **5**, 4, 501-511.

Mayes B.A., McConnell E.E., Neal B.H., Brunner M.J., Hamilton S.B., Sullivan T.M., Peters A.C., Ryan M.J., Toft J.D., Singer A.W., Brown J.F., Menton R.G. and Moore J.A. (1998) - Comparative carcinogenicity in Sprague-Dawley rats of the polychlorinated biphenyl mixtures Aroclors 1016, 1242, 1254, and 1260. *Toxicol Sci*, **41**, 1, 62-76.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

McLachlan M.S. (1993) - Digestive tract absorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a nursing infant. *Toxicol Appl Pharmacol*, **123**, 1, 68-72.

McLean M.R., Robertson L.W. and Gupta R.C. (1996) - Detection of PCB adducts by the 32P-postlabeling technique. *Chem Res Toxicol*, **9**, 1, 165-171.

McLeese D.W. and Metcalfe C.D. (1980) - Toxicities of Eight Organochlorine Compounds in Sediments and Seawater to *Crangon septemspinosa*. *Bull Environ Contam Toxicol*, **25**, 6, 921-928.

Meigs J.W., Albom J.J. and Kartin B.L. (1954) - Chloracne from an unusual exposure to Aroclor. *J Am Med Assoc*, **154**, 1417-1418.

Mendola P., Buck G.M., Sever L.E., Zielezny M. and Vena J.E. (1997) - Consumption of PCB-contaminated freshwater fish and shortened menstrual cycle length. *Am J Epidemiol*, **146**, 11, 955-960.

Merck (1996) - The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and co., Inc. S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman and J. F. Kinneary, p 7725, 12th Ed.

Mes J., Arnold D.L. and Bryce F. (1995) - Postmortem tissue levels of polychlorinated biphenyls in female rhesus monkeys after more than six years of daily dosing with Aroclor 1254 and in their non-dosed offspring. *Arch Environ Contam Toxicol*, **29**, 1, 69-76.

Meylan W.M. and Howard P.H. (1991) - Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environ Toxicol Chem*, **10**, 1283-1293.

Moza P., Weisgerber I. and Klein W. (1976) - Fate of 2,2-dichlorobiphenyl-14C in carrots, sugar beets, and soil under outdoor conditions. *J Agric Food Chem*, **24**, 4, 881-885.

Nakanishi Y., Shigematsu N., Kurita Y., Matsuba K., Kanegae H., Ishimaru S. and Kawazoe Y. (1985) - Respiratory involvement and immune status in Yusho patients. *Environ Health Perspect*, **59**, 31-36.

Nebeker A.V. and Puglisi F.A. (1974) - Effect of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) on Survival and Reproduction of *Daphnia*, *Gammarus*, and *Tanytarsus*. *Trans Am Fish Soc*, **103**, 4, 722-728.

Nebeker A.V., Puglisi F.A. and Defoe D.L. (1974) - Effect of Polychlorinated Biphenyl Compounds on Survival and Reproduction of the Fathead Minnow and Flagfish. *Trans Am Fish Soc*, **103**, 3, 562-568.

Newsome W.H., Davies D. and Doucet J. (1995) - PCB and organochlorine pesticides in Canadian human milk-1992. *Chemosphere*, **30**, 11, 2143-2153.

Norback D.H. and Weltman R.H. (1985) - Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague-Dawley rat. *Environ Health Perspect*, **60**, 97-105.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Oakley G.G., Devanaboyina U., Robertson L.W. and Gupta R.C. (1996a) - Oxidative DNA damage induced by activation of polychlorinated biphenyls (PCB): implications for PCB-induced oxidative stress in breast cancer. *Chem Res Toxicol*, **9**, 8, 1285-1292.

Oakley G.G., Robertson L.W. and Gupta R.C. (1996b) - Analysis of polychlorinated biphenyl-DNA adducts by ³²P-postlabeling. *Carcinogenesis*, **17**, 1, 109-114.

OEHHA (2002) - Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines. Part II : Technical Support Document for describing available cancer potency factors Office of Environmental Health Hazard Assessment, 486-496.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, International Programme on chemical Safety, 3nd Ed.

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

OMS (2003) - Polychlorinated biphenyls: human health aspects. World Health Organization. Geneva. Concise International Chemical Assessment Document, 55.

OMS IPCS (1993) - Environmental Health Criteria n°140: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. 2nd Ed. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Pal D., Weber J.B. and Overcash M.R. (1980) - Fate of polychlorinated biphenyls (PCB) in soil-plant systems. *Residue Rev*, **74**, 45-98.

Patandin S., Koopman-Esseboom C., de-Ridder M.A., Weisglas-Kuperus N. and Sauer P.J. (1998) - Effects of environmental exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins on birth size and growth in Dutch children. *Pediatr Res*, **44**, 4, 538-545.

Phillips D.L., Smith A.B., Burse V.W., Steele G.K., Needham L.L. and Hannon W.H. (1989) - Half-life of polychlorinated biphenyls in occupationally exposed workers. *Arch Environ Health*, **44**, 6, 351-354.

Pines A., Cucos S., Ever-Handani P. and Ron M. (1987) - Some organochlorine insecticide and polychlorinated biphenyl blood residues in infertile males in the general Israeli population of the middle 1980's. *Arch Environ Contam Toxicol*, **16**, 5, 587-597.

Portmann J.E. and Wilson K.W. (1971) - The Toxicity of 140 Substances to the Brown Shrimp and Other Marine Animals. Shellfish Information Leaflet No. 22 (2nd Ed.), Ministry of Agric. Fish. Food, Fish. Lab. Burnham-on-Crouch, Essex, and Fish Exp. Station Conway, North Wales, 12pp.

Rhee G.Y., Bush B. and Bethoney C.M. (1989) - Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in Hudson River sediments and dredged sediments in clay encapsulation. *Water Res*, **23**, 8, 957-964.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Rice D.C. (1997) - Effect of postnatal exposure to a PCB mixture in monkeys on multiple fixed interval-fixed ratio performance. *Neurotoxicol Teratol*, **19**, 6, 429-434.

Rice D.C. (1998) - Effects of postnatal exposure of monkeys to a PCB mixture on spatial discrimination reversal and DRL performance. *Neurotoxicol Teratol*, **20**, 4, 391-400.

Rice D.C. (1999) - Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys. *Environ Res*, **80**, 2 Pt 2, S113-S121.

Rice D.C. and Hayward S. (1997) - Effects of postnatal exposure to a PCB mixture in monkeys on nonspatial discrimination reversal and delayed alternation performance. *Neurotoxicology*, **18**, 2, 479-494.

Rice D.C. and Hayward S. (1999) - Effects of postnatal exposure of monkeys to a PCB mixture on concurrent random interval-random interval and progressive ratio performance. *Neurotoxicol Teratol*, **21**, 1, 47-58.

Rogan W.J. (1989) - Yu-Cheng. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, pp. 401-415

Rogan W.J., Gladen B.C., Guo Y.L. and Hsu C.C. (1999) - Sex ratio after exposure to dioxin-like chemicals in Taiwan. *Lancet*, **353**, 9148, 206-207.

Safe S. (1989) - Polychlorinated biphenyls (PCB): mutagenicity and carcinogenicity. *Mutat Res*, **220**, 1, 31-47.

Sager D.B. (1983) - Effect of postnatal exposure to polychlorinated biphenyls on adult male reproductive function. *Environ Res*, **31**, 1, 76-94.

Sager D.B., Shih-Schroeder W. and Girard D. (1987) - Effect of early postnatal exposure to polychlorinated biphenyls (PCB) on fertility in male rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, **38**, 6, 946-953.

Sager D.B., Girard D. and Nelson D. (1991) - Early postnatal exposure to PCB: sperm function in rats. *Environ Toxicol Chem*, **10**, 737-746.

Schantz S.L., Levin E.D., Bowman R.E., Heironimus M.P. and Laughlin N.K. (1989) - Effects of perinatal PCB exposure on discrimination-reversal learning in monkeys. *Neurotoxicol Teratol*, **11**, 3, 243-250.

Schantz S.L., Levin E.D. and Bowman R.E. (1991) - Long-term neurobehavioral effects of perinatal polychlorinated biphenyl (PCB) exposure in monkeys. *Environ Toxicol Chem*, **10**, 747-756.

Shigematsu N., Ishimaru S., Saito R., Ikeda T., Matsuba K., Sugiyama K. and Masuda Y. (1978) - Respiratory involvement in polychlorinated biphenyls poisoning. *Environ Res*, **16**, 1-3, 92-100.

Smith B.J. (1984) - PCB levels in human fluids: Sheboygan case study University of Wisconsin Sea Grant Institute. Madison, WI. Technical report WIS-SG-83-240.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

Stalling D.L. and Mayer J.F.L. (1972) - Toxicities of PCB to Fish and Environmental Residues. *Environ Health Perspect*, **1**, 159-164.

STF (1991) - Soil Transport and Fate Database 2.0 and Model Management System. Logan, Utah, Office of Research and Development, US EPA. R. C. Sims, J. L. Sims and S. G. Hansen. <http://www.epa.gov/ahaazvuc/download/models/stf.pdf>

Swackhamer D.L. and Armstrong D.E. (1986) - Estimation of the atmospheric and nonatmospheric contributions and losses of polychlorinated biphenyls for Lake Michigan on the basis of sediment records of remote lakes. *Environ Sci Technol*, **20**, 879-893.

Tiedje J.M., Quensen J.F.I., Chee-Sanford J. (1993) - Microbial reductive dechlorination of PCB. *Biodegradation*, **4**, 231-240.

Tryphonas H., Hayward S., O_Grady L., Loo J.C., Arnold D.L., Bryce F. and Zawidzka Z.Z. (1989) - Immunotoxicity studies of PCB (Aroclor 1254) in the adult rhesus (*Macaca mulatta*) monkey-preliminary report. *Int J Immunopharmacol*, **11**, 2, 199-206.

Tryphonas H., Luster M.I., Schiffman G., Dawson L.L., Hodgen M., Germolec D., Hayward S., Bryce F., Loo J.C. and Mandy F. (1991a) - Effect of chronic exposure of PCB (Aroclor 1254) on specific and nonspecific immune parameters in the rhesus (*Macaca mulatta*) monkey. *Fundam Appl Toxicol*, **16**, 4, 773-786.

Tryphonas H., Luster M.I., White K.L., Naylor P.H., Erdos M.R., Burleson G.R., Germolec D., Hodgen M., Hayward S. and Arnold D.L. (1991b) - Effects of PCB (Aroclor 1254) on non-specific immune parameters in rhesus (*Macaca mulatta*) monkeys. *Int J Immunopharmacol*, **13**, 6, 639-648.

Tryphonas L., Arnold D.L., Zawidzka Z., Mes J., Charbonneau S. and Wong J. (1986a) - A pilot study in adult rhesus monkeys (*Macaca. mulatta*) treated with Aroclor 1254 for two years. *Toxicol Pathol*, **14**, 1, 1-10.

Tryphonas L., Charbonneau S., Tryphonas H., Zawidzka Z., Mes J., Wong J. and Arnold D.L. (1986b) - Comparative aspects of Aroclor 1254 toxicity in adult cynomolgus and rhesus monkeys: a pilot study. *Arch Environ Contam Toxicol*, **15**, 2, 159-169.

US EPA (1986) - Development of advisory levels for polychlorinated biphenyls (PCBs) cleanup. U.S. Environmental Protection Agency - Office of Pollution Prevention and Toxics. <http://www.epa.gov/opptintr/pcb/>.

US EPA (1987) - Drinking water criteria document for polychlorinated biphenyls (PCB, U.S. Environmental Protection Agency US EPA ECAO- Cin-414p II 1-30. <http://www.epa.gov/opptintr/pcb/>.

US EPA (1994) - Costs of compliance with the proposed amendments to the PCB Regulation, Final report:. U.S. Environmental Protection Agency - Office of Pollution Prevention and Toxics. <http://www.epa.gov/opptintr/pcb/>.

POLYCHLOROBIPHÉNYLES

US EPA (IRIS) (1996a) - Aroclor 1016 - Reference dose for chronic oral exposure (RfD). <http://www.epa.gov/iris/index.html>.

US EPA (IRIS) (1996b) - Aroclor 1254 - Reference dose for chronic oral exposure (RfD). <http://www.epa.gov/iris/index.html>.

US EPA (IRIS) (1997) - Polychlorinated biphenyls (PCB) - Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure. <http://www.epa.gov/iris/subst/0294.htm>.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van-Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F. and Zacharewski T. (1998) - Toxic equivalency factors (TEFs) for PCB, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspect*, **106**, 12, 775-792.

Vreugdenhil H.J., Slijper F.M., Mulder P.G. and Weisglas-Kuperus N. (2002) - Effects of perinatal exposure to PCBs and dioxins on play behavior in Dutch children at school age. *Environ Health Perspect*, **110**, 10, A593-598.

Wang J.S. (1998) - Accumulation and depuration of aqueous and dietary PCB (Aroclor 1254) by striped bass. *Bull Environ Contam Toxicol*, **60**, 104-111.

Wester R.C., Bucks D.A., Maibach H.I. and Anderson J. (1983) - Polychlorinated biphenyls (PCB): dermal absorption, systemic elimination, and dermal wash efficiency. *J Toxicol Environ Health*, **12**, 4-6, 511-519.

Wester R.C., Maibach H.I., Bucks D.A., McMaster J., Mobayen M., Sarason R. and Moore A. (1990) - Percutaneous absorption and skin decontamination of PCB: *in vitro* studies with human skin and *in vivo* studies in the rhesus monkey. *J Toxicol Environ Health*, **31**, 4, 235-246.

Wester R.C., Maibach H.I., Sedik L., Melendres J. and Wade M. (1993) - Percutaneous absorption of PCB from soil: *in vivo* rhesus monkey, *in vitro* human skin, and binding to powdered human stratum corneum. *J Toxicol Environ Health*, **39**, 3, 375-382.

Wolff M.S. (1985) - Occupational exposure to polychlorinated biphenyls (PCB). *Environ Health Perspect*, **60**, 133-138.

Zou E. and Fingerman M. (1997) - Effects of Estrogenic Xenobiotics on Molting of the Water Flea, *Daphnia magna*. *Ecotoxicol Environ Saf*, **38(3):281-285**, 3, 281-285.