

TRICHLOROBENZÈNES

Dernière mise à jour : 21/02/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - R. DUJARDIN - G. LACROIX - J.P. LEFEVRE -
S. LEVEQUE - S. TISSOT - C. VILLEY

DOCUMENTATION

C. GILLET

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

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

TRICHLOROBENZÈNES

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	6
1.3 Utilisations	6
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
2.2.3 Dans l'air	12
2.3 Persistance	12
2.3.1 Dégradation abiotique	12
2.3.2 Biodégradation	12
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	12
2.4.1 Organismes aquatiques	12
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	13
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	13
3.1 Devenir dans l'organisme	13
3.2 Toxicologie aiguë	14
3.3 Toxicologie chronique	15
3.3.1 Effets systémiques	15
3.3.2 Effets cancérigènes	18

TRICHLOROBENZÈNES

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	19
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	21
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	22
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	22
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	25
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	26
4.1.1 Organismes aquatiques	26
4.1.2 Organismes terrestres	26
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	26
4.2.1 Organismes aquatiques	26
4.2.2 Organismes terrestres	27
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	27
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	27
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	27
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	27
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	28
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	28
5.4.2 Qualité de l'air	28
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	28
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	28
Propositions de l'INERIS	28
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	29
6.1 Familles de substances	29
6.2 Principes généraux	29
6.2.1 Eau	29
6.2.2 Air	30
6.2.3 Sols	31
6.3 Principales méthodes	32
6.3.1 Présentation des méthodes	32

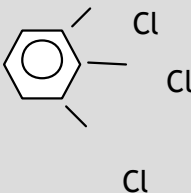
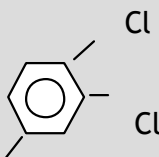
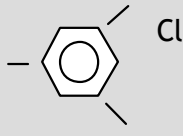
TRICHLOROBENZÈNES

6.3.2 Autres méthodes	36
6.3.3 Tableau de synthèse	36
7. BIBLIOGRAPHIE	36

TRICHLOROBENZÈNES

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
1,2,3-Trichlorobenzène $C_6H_3Cl_3$ 	87-61-6	201-757-1	Benzene, 1,2,3-trichloro	solide cristallisé
1,2,4-Trichlorobenzène $C_6H_3Cl_3$ 	120-82-1	204-428-0	Benzene-1,2,4-trichloro Unsym-trichlorobenzene	liquide solide cristallisé (structure rhombique) en dessous de 17 °C.
1,3,5-Trichlorobenzène $C_6H_3Cl_3$ 	108-70-3	203-608-6	Benzene-1,3,5-trichloro Sym-trichlorobenzene	solide cristallisé sous forme d'aiguilles

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Impuretés

Pas de données disponibles.

TRICHLOROBENZÈNES

1.2 Principes de production

Les trichlorobenzènes sont obtenus par chloration du benzène, du monochlorobenzène ou du dichlorobenzène en présence d'un catalyseur (chlorure ferrique, stannique ou chlorure d'aluminium).

Le 1,2,3-TCB peut être produit plus directement à partir de 1,4-dichlorobenzène.

Le craquage d'hexachlorocyclohexanes ou leur déshydrochloration en présence d'un catalyseur permet également de produire des trichlorobenzènes. Le second procédé permet d'obtenir principalement du 1,2,4-TCB et du 1,2,3-TCB (respectivement 70 à 85 % et 13 à 30 % des chlorobenzènes formés).

Le 1,2,4-TCB peut aussi être fabriqué à partir de 2,4, de 2,5, ou de 3,4-dichloroaniline par diazotation puis traitement avec du chlorure cuivreux. Le 1,3,5-TCB peut également être fabriqué à partir de 2,4,6 trichloroaniline par diazotation puis traitement à l'alcool.

1.3 Utilisations

Les trichlorobenzènes sont utilisés comme intermédiaires organiques, lubrifiants, solvants, fluides diélectriques (par exemple dans les transformateurs électriques).

Les 1,2,3 et 1,2,4-TCB sont utilisés comme fluides de transfert de chaleur. En mélange, ces deux isomères servent au traitement du sol contre les termites autour des constructions.

Le 1,2,3-TCB entre d'autre part dans la fabrication de teintures, notamment pour le polyester et sert de liquide de refroidissement pour les installations électriques et la trempe du verre. Il est également utilisé comme intermédiaire chimique dans la fabrication de 2,3-dichlorophénol.

Le 1,2,4-TCB entre dans la composition d'insecticides, de produits de nettoyage pour fosses septiques ou égouts et de produits de préservation du bois.

Les 1,2,4 et 1,3,5-TCB sont également utilisés pour la fabrication d'agents dégraissants.

1.4 Principales sources d'exposition

La présence de trichlorobenzène dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique.

La contamination peut survenir lors de la production ou de l'utilisation du produit.

Du 1,2,4-trichlorobenzène peut être libéré au cours de la combustion de polymères chlorés ou de la production et de l'utilisation de monochlorobenzène.

TRICHLOROBENZÈNES

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration		
	1,2,3-Trichlorobenzène	1,2 4-Trichlorobenzène	1,3,5-Trichlorobenzène
Air :	(1)	(1)	(1)
Eau :			
-eaux de surface :			
-rivières	10 ng/L (2)	10 ng/L (3)	(4)
-lacs	10 ng/L (2)	1 ng/L (3)	(4)
-mers	1 ng/L (2)	0,3 ng/L (3)	1 ng/L (2)
-eaux souterraines:	Pas de données	1 ng/L (3)	Pas de données
-eaux de pluie:	Pas de données	1 ng/L (3)	Pas de données
Sol :	Pas de données	Pas de données	Pas de données
Sédiments :			
-rivières	Pas de données	10 ?g/kg (3)	Pas de données
-lacs	0,2 ?g/kg (2)	1 ?g/kg (2) (3)	0,2 ?g/kg (2) (5)

(1) Les données disponibles concernant essentiellement des sites urbains susceptibles d'être pollués ne permettent pas d'estimer une concentration ubiquitaire.

(2) HSDB (2000).

(3) DEPA (2000).

(4) Données peu nombreuses et très dispersées ne permettant pas d'évaluer une concentration.

(5) Howard (1989.)

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	1 ppm = 7,55 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,132 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	Non disponible		
Masse molaire (g/mol)	181,45 (1)		HSDB (2000), Kirk-Othmer (1978), Merck (1996), Ullmann(1986)

TRICHLOROBENZÈNES

Point d'ébullition (°C) (à pression normale)			
1,2,3-trichlorobenzène	218,5 ⁽¹⁾		HSDB (2000), OMS IPCS (1991), Kirk-Othmer (1978), Ullmann (1986)
1,2,4-trichlorobenzène	213,5 ⁽¹⁾		Hempfling <i>et al.</i> (1997), Howard (1989), HSDB(2000), OMS IPCS (1991), Ullmann(1986)
1,3,5-trichlorobenzène	208,4		Merck(1996), Ullmann (1986)
Pression de vapeur (Pa)			
1,2,3-trichlorobenzène	46 ⁽²⁾ à 25 °C	17,3-93	HSDB (2000), INRS (1993), OMS IPCS (1991)
1,2,4-trichlorobenzène	31 à 20 °C		Hempfling <i>et al.</i> (1997)
	46 ⁽²⁾ à 25 °C	38-61,3	HSDB (2000), Hempfling <i>et al.</i> (1997), Howard (1989), OMS IPCS (1991)
1,3,5 trichlorobenzène	44 ⁽²⁾ à 25 °C	24-77	Howard (1989), HSDB (2000), OMS IPCS (1991)
Densité			
Vapeur: (les 3 isomères)	6,26 (par rapport à l'air)		HSDB (2000), INRS (1993)
1,2,3 trichlorobenzène (solide)	1,69		INRS (1993), Merck (1996)

TRICHLOROBENZÈNES

1,2,4 trichlorobenzène (liquide)	1,454 ^{(2) (3)}	1,446-1,4634	Hempfling <i>et al.</i> (1997), HSDB (2000), INRS (1993), OMS IPCS(1991), Kirk-Othmer (1978,1983), Merck (1996), STF (1991) Ullmann (1986)
1,3,5 trichlorobenzène	Pas de données		
Tension superficielle (N/m)	⁽⁵⁾		
1,2,4 trichlorobenzène	38,8.10 ⁻³ ⁽²⁾ à 20 °C	38,54.10 ⁻³ -39,1.10 ⁻³	Kirk-Othmer (1978),Ullmann (1986)
Viscosité dynamique (Pa.s)	⁽⁵⁾		
1,2,4 trichlorobenzène	2,07.10 ⁻³ à 20 °C		Hempfling <i>et al.</i> (1997), Ullmann (1986)
Solubilité dans l'eau (mg/L)			
1,2,3 trichlorobenzène	15,0 ⁽²⁾ à 25 °C	12,2-18	HSDB (2000), OMS IPCS (1991)
1,2,4 trichlorobenzène	40 ^{(2) (3)} à 20-25 °C	31,3-48,8	HSDB (2000), Howard (1989)
1,3,5 trichlorobenzène	6,0 à 25 °C		HSDB (2000), Howard (1989)
Log Kow			
1,2,3 trichlorobenzène	4,05	3,9-4,3	HSDB (2000), OMS IPCS (1991)
1,2,4 trichlorobenzène	4,05 ⁽²⁾		Hempfling <i>et al.</i> (1997), Howard (1989), HSDB (2000), OMS IPCS (1991), STF (1991), US EPA (1996)

TRICHLOROBENZÈNES

1,3,5 trichlorobenzène	4,23 ⁽²⁾	4,02-4,49	Howard (1989), HSDB (2000), OMS IPCS (1991)
Koc (L/kg)		2 000 à 4 571 ⁽⁴⁾	Hempfling <i>et al.</i> (1997) Howard (1989), OMS IPCS (1991), STF (1991), US EPA (1996), C E (2000)
Coefficient de partage sol- eau : Kd (L/kg)	⁽⁸⁾		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	⁽⁸⁾		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)			
1,2,3 trichlorobenzène	99 ⁽²⁾ à 20 °C	72-127	HSDB (2000), Ten Hulscher (1991)
1,2,4 trichlorobenzène	101 à 20 °C 144 à 25 °C		Ten Hulscher (1991) HSDB (2000), US EPA (1996)
1,3,5 trichlorobenzène	193 ⁽³⁾ à 20/25 °C		Howard (1989), HSDB (2000), Ten Hulscher (1991)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	⁽⁶⁾		
1,2,4 trichlorobenzène	3,0.10 ⁻² à 25 °C		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	⁽⁶⁾		
1,2,4 trichlorobenzène	8,23.10 ⁻⁶ à 25 °C		US EPA (1996)
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	⁽⁶⁾		

TRICHLOROBENZÈNES

1,2,4 trichlorobenzène	1,0.10 ⁻⁶		US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	.		
1,2,3 trichlorobenzène	1,1.10 ⁻¹ (7)		US EPA (1992)
1,2,4 trichlorobenzène	1,1.10 ⁻¹ (7)		
1,3,5 trichlorobenzène	1,5.10 ⁻¹ (7)		

Choix des valeurs :

- (1) Valeur la plus fréquemment citée.
- (2) Moyenne arithmétique de plusieurs valeurs.
- (3) Les données ne permettent pas d'établir une distinction entre les valeurs à 20 °C et à 25 °C.
- (4) Les données expérimentales et les valeurs calculées indiquent une valeur de K_{oc} identique pour les trois isomères.
- (5) Non adéquat pour 1,2,3 et 1,3,5 trichlorobenzène.
- (6) Pas de données pour 1,2,3 et 1,3,5 trichlorobenzène.
- (7) Valeur calculée ($\log K_p = -2,72 + 0,71 \log K_{ow} - 0,0061 M_w$) avec K_p = perméabilité cutanée et M_w = masse molaire.
- (8) La valeur pourra être calculée à partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient à négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit à majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air). La valeur de f_{oc} est issue de mesure de terrain ou par défaut une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (Commission Européenne, 1996), de 0,02 pour Foc_{sol}, de 0,05 pour f_{oc_sed}, de 0,1 pour f_{oc_mes}.

2.2 Comportement

2.2.1 Dans l'eau

La majeure partie du 1,2,3-trichlorobenzène est adsorbée sur les particules en suspension. La phase non-adsorbée se volatilise en suivant la loi de Henry. La demi-vie du 1,2,3-trichlorobenzène dans l'eau, estimée à partir de modèles de rivières et de lacs, varie de 5 à 135 heures (Lyman *et al.*, 1990).

2.2.2 Dans les sols

La mobilité du 1,2,3-trichlorobenzène est faible. La valeur du coefficient de partage ($\log K_{oc}$) mesurée dans le sol et dans les sédiments est estimée à 3,4-4,8. La volatilisation à partir de sols secs ne constitue pas une voie de dissémination importante vers l'atmosphère (Shiu et Mackay, 1997). La volatilisation à partir de sols humides est estimée à partir de la constante de Henry ($0,98.10^{-3} \text{ atm.m}^3/\text{mole}$ à 25 °C).

TRICHLOROBENZÈNES

2.2.3 Dans l'air

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 1,2,3-trichlorobenzène se retrouve principalement sous forme de vapeur dans l'atmosphère.

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Sous forme de vapeur, le 1,2,3-trichlorobenzène est dégradé par réaction photochimique due aux radicaux hydroxyles libres. Sa demi-vie est estimée à 57 jours.

Que ce soit dans les eaux de surface, souterraines ou interstitielles, l'hydrolyse du 1,2,3-trichlorobenzène ne se produit pas en raison de l'absence de groupes fonctionnels hydrolysables.

2.3.2 Biodégradation

La biodégradation du 1,2,3-trichlorobenzène dans les sols et les eaux est lente, et la demi-vie estimée varie de plusieurs semaines à plusieurs mois (Wang et Jones, 1994; Masunga *et al.*, 1996; Peijnenburg *et al.*, 1992). La biodégradation du 1,2,3-trichlorobenzène dans les sols a été démontrée par plusieurs auteurs (Marinucci et Bartha, 1979). Schwarzenbach et Westall (1981) ont mis en évidence que la biodégradation du 1,2,3-trichlorobenzène dans les sols suivait les voies aérobie et anaérobie. Les principaux produits de biodégradation sont les phénols chlorés et les catéchols.

Les résultats publiés de biodégradation dans les boues de STEP sont contradictoires. Mais plusieurs auteurs s'accordent pour indiquer que ce type de biodégradation est favorisée lorsque les consortiums bactériens sont adaptés (Wang et Jones, 1994). Des sols amendés par des boues de STEP ont montré une amélioration de la biodégradation du 1,2,3-trichlorobenzène (Masunga *et al.*, 1996). Dans le cas où la microflore n'est pas adaptée, un temps de latence de 2 à 6 mois a été rapporté (Bosma *et al.*, 1988).

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

La bioconcentration du 1,2,3-trichlorobenzène chez les poissons est élevée. Des facteurs de bioconcentration (BCF) ont été rapportés par divers auteurs, et varient de 130 à 1200 chez la carpe (Masung, *et al.* 1996 ; Wang et Jones 1994 ; Peijnenburg *et al.*, 1992 ; CITI 1992).

Une valeur moyenne de BCF de 430 a été rapportée chez la gambusie *Gambusia affinis* exposée au 1,2,3-trichlorobenzène (Chaisukant et Connel, 1997).

Chez la truite, le BCF varie en fonction du degré de développement. La bioaccumulation semble être 10 fois plus élevée chez les larves que chez les alevins (Galassi et Calamari, 1983).

TRICHLOROBENZÈNES

Des données de bioaccumulation mesurées chez les organismes aquatiques sont disponibles dans la littérature, et sont présentées au tableau suivant.

Espèce	durée exp	concentration d'exposition (µg/L)	BCF	Source
<i>Gambusia affinis</i>	96 h	80,80	1,20	Chaisuksant et Connel (1997)
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ND	6,90	52	Galassi et Calamari (1983)
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ND	4,43	108	Galassi et Calamari (1983)
<i>Gambusia affinis</i>	96 h	80,80	430	Chaisuksant et Connel (1997)
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ND	9,60	710	Galassi et Calamari (1983)

ND: non documenté

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Le 1,2,3-trichlorobenzène a été détecté, mais non quantifié, dans des aiguilles de pins en Slovénie (Jan *et al.*, 1994).

Des résidus de 1,2,3-trichlorobenzène ont été mesurés à des concentrations moyennes de 0,01 mg/kg dans des œufs de héron prélevés dans la rivière Detroit (Struger *et al.* 1985).

Aucun résultat d'essai valide permettant de déterminer des facteurs de bioconcentration du 1,2,3-trichlorobenzène dans les plantes n'a pu être trouvé dans la littérature.

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, 1991; CE, draft, 2000. ; US EPA (IRIS) (1996)). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

La plupart des données concernant les trichlorobenzènes sont souvent réduites à celles concernant le 1,2,4-trichlorobenzène qui est l'isomère le plus largement utilisé. Très peu de données sont disponibles chez l'homme.

3.1 Devenir dans l'organisme

La principale voie d'absorption du 1,2,4-trichlorobenzène est la voie orale car les niveaux d'absorption par inhalation n'ont pas fait l'objet de mesures spécifiques. Cependant, les études réalisées lors d'expositions chroniques ou subchroniques montrent une bonne absorption par cette voie. L'excrétion est principalement urinaire. Le métabolisme du 1,2,4-trichlorobenzène varie d'une espèce animale à l'autre.

TRICHLOROBENZÈNES

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Nous ne disposons pas de données concernant l'homme.

Études chez l'animal

Différentes études ont cherché à établir des DL₅₀ chez le rat et la souris.

Le rat et la souris ont une sensibilité équivalente lors de l'exposition par la voie orale au 1,2,4-trichlorobenzène. Le 1,2,4-trichlorobenzène est plus actif seul qu'en mélange avec le 1,2,3-trichlorobenzène. L'administration par voie orale induit des effets supérieurs à ceux par voie cutanée ou intra-péritonéale. Lors de l'administration par voie cutanée la souris est l'espèce animale la plus sensible.

Composé	Espèce	Voie d'administration	DL ₅₀ (mg/kg)	Auteurs
1,2,4-TCB	Rat mâle	Orale	1 107	Korte et Greim (1981)
1,2,4-TCB	Rat femelle	Orale	1 019	Korte et Greim (1981)
1,2,4-TCB	Rat	Orale	556-939	Brown <i>et al.</i> (1969)
1,2,4-TCB	Rat	Orale	930	Bayer (1982)
1,2,4-TCB + 1,2,3-TCB	Rat	Orale	1 421	Bayer (1980)
1,2,4-TCB	Souris	Orale	601-979	Brown <i>et al.</i> (1969)
1,2,4-TCB	Rat	Cutanée	11 356	Korte et Greim (1981)
1,2,4-TCB	Rat	Cutanée	4 299-9 056	Brown <i>et al.</i> (1969)
1,2,4-TCB	Lapin	Cutanée	5 000	Dow Chemical (1982)
1,2,4-TCB	Souris	Cutanée	300	Yamamoto <i>et al.</i> (1978)
1,2,4-TCB	Souris	Cutanée	305	Yamamoto <i>et al.</i> (1978)
1,2,4-TCB	Souris	Intrapéritonéale	1 223	Mohtashampur <i>et al.</i> (1987)

Il n'y a pas de données disponibles de CL₅₀ pour 4 heures d'exposition. Dans une étude, la CL₅₀ pour 7 heures d'exposition au 1,2,4-trichlorobenzène est supérieure à 1 800 ppm soit 13,6 mg/L (Kociba *et al.*, 1981).

TRICHLOROBENZÈNES

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Les données épidémiologiques sont trop limitées pour pouvoir conclure à une action myélotoxique de ces composés (Lauwerys, 1999).

Études chez l'animal

L'étude de l'évolution du poids des souris exposées au 1,2,4-trichlorobenzène dans l'alimentation pendant 13 semaines a permis d'établir un NOAEL de 195 ppm soit 80 mg/kg par jour pour les femelles et un LOAEL de 220 ppm (62 mg/kg par jour) pour les mâles (Hiles, 1989).

Différentes études réalisées chez le rat ou la souris ont mis en évidence l'effet du 1,2,4-trichlorobenzène sur le foie et les reins lors de l'administration par voie orale. Il s'agit d'altérations biochimiques, fonctionnelles et histopathologiques. Quelques études se sont également intéressées à la thyroïde (altérations histopathologiques) ou aux glandes surrénales (augmentation pondérale). Des LOAEL et des NOAEL ont été établis. Il apparaît clairement une différence de sensibilité entre les deux sexes, le mâle étant plus sensible que la femelle. Les niveaux retrouvés dans ces différentes études sont du même ordre de grandeur.

LOAEL		NOAEL		Organe(s) cible(s)	Durée de l'étude	Espèces	Auteurs
(ppm)	(mg/kh/j)	(ppm)	(mg/kh/j)				
600	60			Foie-rein	2 semaines	Rat mâle	Byodynamics (1987)
1 200	117-141	600	57-71	Foie-rein	2 semaines	Rat femelle	Byodynamics (1987)
1 00	82	100	7,8	Foie-rein-thyroïde	13 semaines	Rat mâle	Côté <i>et al.</i> (1988)
		100	15	Foie-rein-thyroïde	13 semaines	Rat femelle	Côté <i>et al.</i> (1988)
200	11			Foie-rein	13 semaines	Rat mâle	Byodynamics (1989)
600	40	200	13	Foie-rein	13 semaines	Rat femelle	Byodynamics (1989)
350	19-23	100	5,5-6,7	Foie-rein	2 ans	Rat	Moores (1994b)
150	21-26			Foie	2 ans	Souris	Moores (1994a)
	10			Foie	2 semaines	Rat	Carlson et Tardiff (1976)
	10*			Foie	13 semaines	Rat	Carlson et Tardiff (1976)
	40**			Foie	13 semaines	Rat	Carlson et Tardiff (1976)

TRICHLOROBENZÈNES

400	33-55	100	9-15	Glande surrénale	10 à 12 semaines	Rat	Robinson <i>et al.</i> (1981)
-----	-------	-----	------	------------------	------------------	-----	-------------------------------

* : les effets sont réversibles après 30 jours

** : les effets ne sont pas réversibles après 30 jours

Lors de l'administration par voie cutanée de 450 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/ kg par jour, des effets hépatiques et une excrétion de coproporphyrines sont observés (Rao *et al.*, 1982). De cette étude, un LOAEL de 450 mg de 1,2,4 trichlorobenzène/ kg par jour et un NOAEL de 150 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/ kg par jour sont établis pour une exposition de 4 semaines.

Dans une étude réalisée chez le singe et le lapin, l'inhalation de différentes concentrations de 1,2,4-trichlorobenzène pouvant atteindre 100 ppm (754 mg/m³) pendant 7 heures par jour, 5 jours par semaine pendant 26 semaines n'induit pas d'effets systémiques statistiquement significatifs (Coate *et al.*, 1977). Cependant, dans la même étude, des animaux ont été sacrifiés après 4 et 13 semaines d'exposition et on constate des modifications histopathologiques de type hépatocytomégalie et des inclusions hyalines dans les reins. De cette étude, une LOAEC de 25 ppm (188 mg/m³) est établie.

Une autre étude a été réalisée par inhalation de 1,2,4-trichlorobenzène aux concentrations de 30 et 100 ppm chez le rat, le lapin et le chien (Kociba *et al.*, 1981). Elle montre une augmentation statistiquement significative du poids du foie chez le chien à 100 ppm, une diminution significative du poids du foie par rapport au poids corporel pour les deux concentrations étudiées chez le lapin. Une augmentation significative du poids du foie et de celui des reins est observée pour la plus forte concentration chez le rat. Ceci est associé à une augmentation de l'excrétion urinaire des porphyrines pour les concentrations de 30 et 100 ppm. De cette étude un LOAEL de 30 ppm (226 mg/m³) de 1,2,4 trichlorobenzène est établi pour le rat.

L'étude de l'induction de l'excrétion des porphyrines urinaires chez le rat a permis de mettre en évidence une légère augmentation pour une exposition à 10 ppm pendant 90 jours. Cet effet est réversible. Pour les mêmes conditions opératoires aucune augmentation de l'excrétion des porphyrines n'est retrouvée pour une exposition à 3 ppm. Une NOAEC de 3 ppm (22,6 mg/m³) est ainsi déterminée (Watanabe *et al.*, 1977).

Les rares études qui se sont intéressées aux autres isomères du trichlorobenzène montrent que le 1,2,3-trichlorobenzène est responsable d'une dégénérescence de quelques cellules hépatiques, ou une nécrose focalisée dans les régions centrales, médianes ou périportales. Ces effets sont accompagnés d'une perte de poids et d'appétit (Rimington et Ziegler, 1963). Les doses maximales utilisées dans cette étude sont de 785 mg/kg par jour pour une durée d'exposition de 7 jours, l'administration est réalisée par gavage dans 1 % de cellofas. Une exposition chez le rat par inhalation d'un mélange de 1,2,4-trichlorobenzène contenant jusqu'à 20 % de 1,2,3-trichlorobenzène pour des concentrations de 0, 148, 519 ou 1484 mg/m³ pendant 6h/j, 5 jours par semaine pendant 3 ou 4 semaines induit une léthargie et un retard

TRICHLOROBENZÈNES

pondéral pour les concentrations les plus élevées. Des larmolements sont observés à 519 mg/m³. Aucun effet n'est observé pour la concentration testée la plus basse (Gage, 1970).

Il semble que l'isomère 1,3,5-trichlorobenzène soit moins toxique que 1,2,4-trichlorobenzène. Ceci serait lié à une plus faible absorption du 1,3,5-trichlorobenzène, très peu volatil. Les seuls effets notables observés lors de l'exposition à long terme de rats (6 heures par jour, 5 jours par semaines, pendant 13 semaines) à des concentrations de 1,3,5-trichlorobenzène pouvant atteindre 1 000 mg/m³ est une métaplasie épidermoïde et une hyperplasie de l'épithélium nasal pour la dose la plus élevée (NOEL de 100 mg/m³) (Sasmore *et al.*, 1983). Pour une exposition plus courte de 4 semaines dans des conditions expérimentales identiques, une augmentation du ratio du poids du foie sur le poids corporel est observée pour la concentration la plus élevée de 1 000 mg/m³.

Une étude réalisée par gavage chez les rats a permis de comparer les effets des 3 isomères testés séparément. Les doses utilisées sont 0, 1, 10, 100, 1 000 mg/kg diluées dans de l'huile de maïs, ce qui correspond à des doses de 0, 0,07-0,08, 0,78-0,81, 7,6-7,8, 78-82 mg/kg/j pour les mâles et de 0, 0,11-0,13, 1,3-1,5, 12-17, 101-146 mg/kg/j pour les femelles. La durée de l'étude a été de 13 semaines (Cote *et al.*, 1988).

Les effets observés sont une diminution statistiquement significative du gain de poids des mâles pour les concentrations de 10 ou 1 000 mg de 1,2,3-trichlorobenzène/kg, une néphrose chez un mâle exposé à 1 000 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/kg. De plus, une augmentation significative du ratio poids du foie sur poids corporel est retrouvée pour la plus forte concentration lors de l'exposition à chacun des 3 isomères. Des effets qualitatifs sont observés pour le foie, les reins et la thyroïde, ils ne sont statistiquement significatifs que chez les mâles et pour la plus forte concentration. Les effets hépatiques sont faibles à modérés et correspondent à une augmentation du volume cytoplasmique et à une anisocaryose des hépatocytes. Chacun des 3 isomères induit des infiltrations graisseuses dont les effets les plus importants sont observés pour une exposition à 1 000 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/kg. Des altérations faibles à modérées sont observées au niveau de la thyroïde (rats mâles seulement) pour les groupes exposés aux concentrations les plus élevées, ces altérations correspondent à une diminution de la taille des follicules, une augmentation de la taille de l'épithélium et une réduction de la densité de colloïde. Au niveau rénal, des modifications modérées des tubules sont retrouvées chez le mâle exposé à 1 000 mg de 1,3,5-trichlorobenzène/kg.

De cette étude un NOAEL de 7,7 mg/kg/j est proposé pour le 1,2,3-trichlorobenzène, un NOAEL de 7,8 mg/kg/j est proposé pour le 1,2,4-trichlorobenzène et un NOAEL de 7,6 mg/kg/j est proposé pour le 1,3,5-trichlorobenzène.

TRICHLOROBENZÈNES

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
	Inhalation	ND	ND	Foie, Reins	
	Ingestion	ND	70-90 %	Foie, Reins	Thyroïde
	Cutanée	ND	ND	Foie, Reins	

3.3.2 Effets cancérogènes

Classification

L'Union Européenne

Le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,3,5-trichlorobenzène n'ont pas fait l'objet d'un examen par l'Union Européenne. Le 1,2,4-trichlorobenzène a été examiné par l'Union Européenne mais pas classé (JOCE, 2001).

CIRC - IARC

1,2,3-trichlorobenzène : non déterminé.

1,2,4-trichlorobenzène : non déterminé.

1,3,5-trichlorobenzène : non déterminé.

Le mélange 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,3,5-trichlorobenzène : non déterminé.

US EPA (IRIS)

1,2,3-trichlorobenzène : non déterminé.

1,2,4-trichlorobenzène : groupe D: substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme (1991).

1,3,5-trichlorobenzène : non déterminé.

Le mélange 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,3,5-trichlorobenzène : non déterminé.

Études principales

Études chez l'homme

Nous ne disposons pas de données concernant l'homme.

TRICHLOROBENZÈNES

Études chez l'animal

Pour établir sa classification, l'US EPA a utilisé une étude pratiquée par voie cutanée, ce qui est jugé inadéquat pour l'établissement de cette classification. Cette étude a été pratiquée chez la souris par application d'une solution à 30 ou 60 % de 1,2,4-trichlorobenzène dans l'acétone. Les souris sont exposées deux fois par semaine pendant 2 ans à 0,03 mL de cette solution. Il n'y a pas d'augmentation de l'incidence d'un type particulier de tumeur. De plus, il n'y a pas de différence significative entre les lots témoins et exposés (Yamamoto *et al.*, 1982).

D'autres études concernent l'administration du 1,2,4-trichlorobenzène par la voie orale.

Chez la souris B6C3F1 l'administration du 1,2,4-trichlorobenzène dans l'alimentation pendant deux ans provoque des effets cancérogènes. Il s'agit de tumeurs hépatocellulaires qui sont retrouvées pour les doses les plus élevées, 700 ppm et 3 200 ppm (Moore, 1994a). Un NOAEL pour les effets cancérogènes a été déterminé à des niveaux d'exposition de 150 ppm qui correspondent à 21-26 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/kg de poids corporel par jour pour la souris B6C3F1.

Chez le rat Fisher, une étude menée dans des conditions analogues pour des doses de 5,5, 18,9, et 66,7 mg/kg de 1,2,4-trichlorobenzène par jour montre une augmentation non statistiquement significative des tumeurs de la glande de Zymbal (Moore, 1994b).

Caractère génotoxique :

Le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,3,5-trichlorobenzène n'ont pas fait l'objet d'un examen par l'Union Européenne. Le 1,2,4-trichlorobenzène a été examiné par l'Union Européenne mais pas classé (JOCE, 2001).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

Nous ne disposons pas de données concernant l'homme.

Études chez l'animal

Plusieurs études ont cherché à identifier un effet du 1,2,4-trichlorobenzène sur la reproduction. Seule une diminution du poids des organes de reproduction a été observée, aussi bien chez les mâles que chez les femelles, pour des gammes de doses comprises entre 1 ppm et 1 800 ppm chez le rat (Cote *et al.*, 1988 ; Bio-dynamics, 1989 ; Moore, 1994b) et entre 150 et 7 700 ppm chez la souris (Hiles, 1989 ; Moore, 1994a). Cependant, dans l'étude de Moore, 1994a, une dégénérescence unilatérale ou bilatérale des testicules, ainsi qu'une diminution des sécrétions des vésicules séminales, sont rapportées pour des expositions à 700 et 3 200 ppm de 1,2,4-trichlorobenzène déposés dans la nourriture pendant 104 semaines.

L'étude de la fertilité et de la toxicité sur le développement sur 2 générations a été effectuée chez le rat exposé à des doses de 25, 100 ou 400 ppm de 1,2,4-trichlorobenzène

TRICHLOROBENZÈNES

dans l'eau de boisson, ce qui équivaut à des doses de 1,2,4-trichlorobenzène de 2,5, 8,9 et 33 mg/kg de poids corporel par jour pour les mâles et 3,7, 14,8 et 53,6 mg/kg de poids corporel par jour pour les femelles (Robinson *et al.*, 1981). Aucun effet n'est observé sur la fertilité, la viabilité, la croissance, l'activité locomotrice et les analyses chimiques sanguines. Pour la dose la plus élevée, une augmentation statistiquement significative du poids des glandes surrénales est rapportée. De cette étude, un NOAEL de 400 ppm (correspondant à 33 et 53 mg/kg de poids corporel par jour respectivement pour les mâles et pour les femelles) est défini pour la toxicité sur le développement et la fertilité.

Un complément d'information est fourni par l'exposition de rat femelles par la voie intra-péritonéale à des doses de 250 ou 500 mg/kg de 1,2,4-trichlorobenzène pendant 22, 23 et 24 jours (Robinson *et al.*, 1981). Le sacrifice des rates est réalisé à 25 jours. Une diminution du poids corporel et de l'utérus est observée, ainsi qu'une augmentation du poids du foie et des glandes surrénales.

Deux études ont analysé l'impact du 1,2,4-trichlorobenzène sur le développement.

La première a porté sur des lots de 13 à 14 rates en gestation exposées à des doses de 0,75, 150 et 300 mg/kg de 1,2,4-trichlorobenzène en solution dans de l'huile de maïs et administrées par gavage du sixième au quinzième jour de la gestation (Black *et al.*, 1988). Une diminution non significative du poids corporel est observée pour la dose la plus élevée. Un examen post-mortem des mères montre de légères atteintes hépatiques correspondant à une augmentation de l'éosinophilie cytoplasmique péri-portale et une légère anisocaryosis des noyaux cellulaires des hépatocytes lors de l'exposition à 150 mg/kg de poids corporel par jour. Une diminution significative des valeurs de l'hémoglobine et de l'hématocrite ainsi qu'une augmentation de la quantité de protéines et de l'activité de l'aminopyrine-N-déméthylase hépatique, sont identifiées pour les doses de 150 mg/kg de poids corporel par jour et au delà. De plus, une augmentation du poids du foie est retrouvée pour le groupe exposé à 300 mg/kg.

Chez les fœtus, des lésions histologiques sont retrouvées au niveau du cristallin pour des niveaux d'exposition intermédiaires. Ces effets sont considérés par les auteurs comme un indicateur possible des premières étapes de développement vers une cataracte.

De cette étude un NOAEL de 75 mg/kg de poids corporel est déterminé pour les mères et les fœtus.

Dans la seconde étude, des lots d'au moins six rates en gestation ont été exposés à des doses de 0, 36, 120, 360 ou 1200 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/kg de poids corporel par jour. L'administration est réalisée par gavage du neuvième au treizième jour de la gestation (Kitchin et Ebron, 1983). Les animaux sont sacrifiés au quatorzième jour de la gestation et les effets hépatiques et sur la reproduction sont évalués chez les mères. Les premiers signes d'hépatotoxicité sont observés dès la dose de 120 mg/kg/jour. A 360 mg/kg de poids corporel par jour de 1,2,4-trichlorobenzène, l'augmentation du poids corporel des mères est retardée et une légère augmentation de la mortalité est observée. Pour une exposition de 1 200 mg/kg

TRICHLOROBENZÈNES

de poids corporel par jour de 1,2,4-trichlorobenzène, toutes les femelles meurent avant la fin de l'étude.

A la dose de 360 mg de 1,2,4-trichlorobenzène/kg, un retard du développement embryonnaire est observé alors que le nombre de fœtus vivant et l'incidence des malformations ne sont pas altérés. Il s'agit donc d'une foetotoxicité pour des doses où une toxicité maternelle est observée.

De cette étude, un NOAEL de 36 mg/kg de poids corporel est proposé pour les mères.

Deux études ont cherché à identifier les effets sur le développement des 3 isomères du trichlorobenzène pris séparément (Ruddick *et al.*, 1983 ; Black *et al.*, 1988). L'exposition a été réalisée par gavage dans de l'huile de maïs, du sixième au quinzième jour de la gestation.

Les doses utilisées sont de 0, 75, 150, ou 300 mg/kg/j pour le 1,2,4-trichlorobenzène, 0, 150, 300 ou 600 mg/kg/j pour le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,3,5-trichlorobenzène. Les effets observés sont une toxicité maternelle correspondant à une diminution du poids corporel pour la dose de 600 mg/kg lors de l'exposition au 1,3,5-trichlorobenzène, une augmentation du poids du foie pour la dose de 600 mg/kg lors des expositions au 1,2,3- et au 1,3,5-trichlorobenzène et pour la dose de 300 mg/kg lors de l'exposition au 1,2,4-trichlorobenzène, une diminution des niveaux d'hémoglobine et d'hématocrite pour la dose la plus élevée pour chacun des 3 isomères. Une diminution du nombre de globules rouges est observée à la dose de 300 mg/kg lors de l'exposition au 1,2,3- trichlorobenzène, aux doses de 150 et 300 mg/kg lors de l'exposition au 1,2,4-trichlorobenzène et aux doses de 150 et 600 mg/kg lors de l'exposition au 1,3,5-trichlorobenzène

Pour chacun des 3 isomères, les doses intermédiaires induisent des modifications histopathologiques de la rate, du foie, de la thyroïde. Des altérations du cristallin des nouveau-nés sont retrouvées pour toutes les doses lors de l'exposition au 1,3,5-trichlorobenzène, et à la dose de 75 mg/kg lors de l'exposition au 1,2,4-trichlorobenzène.

De ces études, seul un LOAEL de 600 mg/kg/j pour les mères est proposé pour le 1,3,5-trichlorobenzène.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

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

TRICHLOROBENZÈNES

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	Valeur de référence	Année de révision
1,2,4-Trichlorobenzène	US EPA	Orale	1000	RfD = 1.10^{-2} mg/kg/j	1996

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) propose une RfD de $1 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/j (1996).

Cette valeur a été établie à partir d'une étude expérimentale de reproduction sur plusieurs générations chez le rat (Robinson *et al.*, 1981). Des mâles et des femelles ont été exposés à des doses de 25, 100 ou 400 ppm de 1,2,4-trichlorobenzène dans l'eau de boisson. L'étude de la fertilité chez les rats de la génération F0 et F1 ne montre pas d'effet. Un LOAEL de 400 ppm (53,6 mg/kg/j) a été établi suite à l'augmentation significative du poids de la glande surrénale chez les mâles et les femelles des générations F0 et F1. La valeur expérimentale de 100 ppm (14,8 mg/kg/j) est considérée comme un NOAEL.

Facteurs d'incertitude : un facteur de 10 est appliqué pour tenir compte de l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur de 10 est utilisé pour tenir compte des différences de sensibilité des sous populations humaines et enfin un autre facteur de 10 pour combler le manque de données lors d'études chroniques.

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
1,2,3-trichlorobenzène	Santé Canada	Orale	5 000	DJA = $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1992
1,2,4-trichlorobenzène		Inhalation	5 000	CA = $7 \cdot 10^{-3}$ mg/m ³	1992
		Orale	5 000	DJA = $1,6 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1992
1,3,5-trichlorobenzène		Inhalation	5 000	CA = $3,6 \cdot 10^{-3}$ mg/m ³	1992
	Orale	5 000	DJA = $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j	1992	

TRICHLOROBENZÈNES

1,2,3-trichlorobenzène		Inhalation	-	pTCA = 5.10^{-2} mg/m ³	2001
1,2,4-trichlorobenzène	RIVM	Orale	1 000	TDI = 8.10^{-3} mg/kg/j	2001
1,3,5-trichlorobenzène					

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Santé Canada propose une DJA de $1,5.10^{-3}$ mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale au 1,2,3-trichlorobenzène (1992).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale chez le rat, exposé au 1,2,3-trichlorobenzène par voie orale *via* l'alimentation durant 13 semaines (Cote *et al.*, 1988). Un NOAEL de 7,7 mg/kg/j a été établi pour les effets hépatiques, rénaux et thyroïdiens.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur 10 pour la durée subchronique de l'étude et un facteur 5 pour le manque de données sur les effets cancérogènes.

Calcul : $7,7 \text{ mg/kg/j} \times 1/5\ 000 = 1,5.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

Santé Canada propose une CA de 7.10^{-3} mg/m³ pour une exposition chronique par inhalation au 1,2,4-trichlorobenzène (1992).

Cette valeur est issue d'une étude de toxicité chez le rat, exposé durant 24 semaines (7 h/j, 5 j/7) au 1,2,4-trichlorobenzène par inhalation (Kociba *et al.*, 1981). Pour cette étude, un NOAEL de 223 mg/m³ a été établi. Cette valeur a été ajustée pour une exposition continue et pour une exposition chez l'enfant âgé de 5-11 ans.

Calcul : $223 \text{ mg/m}^3 \times 7/24 \text{ h} \times 5/7 \text{ j} \times (0,11 \text{ m}^3/\text{j}/0,35 \text{ kg}) / (12 \text{ m}^3/\text{j}/27 \text{ kg})^* = 32,8 \text{ mg/m}^3$
*valeurs correspondant à une population d'enfants de 5 à 11 ans.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur 10 pour la faible durée de l'étude et un facteur 5 pour le manque de données sur la toxicité chronique et la cancérogénèse.

TRICHLOROBENZÈNES

Santé Canada propose une DJA de $1,6 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale au 1,2,4-trichlorobenzène (1992).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale chez le rat, exposé au 1,2,4-trichlorobenzène par voie orale via l'alimentation durant 13 semaines (Cote *et al.*, 1988). Un NOAEL de 7,8 mg/kg/j a été établi pour les effets hépatiques, rénaux et thyroïdiens.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur 10 pour la durée subchronique de l'étude et un facteur 5 pour le manque de données sur les effets cancérogènes.

Calcul : $7,8 \text{ mg/kg/j} \times 1/5\ 000 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

Santé Canada propose une CA de $3,6 \cdot 10^{-3}$ mg/m³ pour une exposition chronique par inhalation au 1,3,5-trichlorobenzène (1992).

Cette valeur est issue d'une étude de toxicité chez le rat, exposé durant 13 semaines (6 h/j, 5 j/7) au 1,3,5-trichlorobenzène par inhalation (Sasmore *et al.*, 1983). Pour cette étude, un NOAEL de 100 mg/m³ a été établi pour les effets sur l'épithélium nasal. Cette valeur a été ajustée pour une exposition continue. Un ajustement aux rapports volume inhalé / poids corporel n'a pas été fait car les effets observés étaient locaux et non systémiques.

Calcul : $100 \text{ mg/m}^3 \times 6/24 \text{ h} \times 5/7 \text{ j} \times 1/5\ 000 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3$

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur 10 pour la faible durée de l'étude et un facteur 5 pour le manque de données sur la cancérogénèse.

Santé Canada propose une DJA de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale au 1,3,5-trichlorobenzène (1992).

Cette valeur est issue d'une étude expérimentale chez le rat, exposé au 1,3,5-trichlorobenzène par voie orale via l'alimentation durant 13 semaines (Cote *et al.*, 1988). Un NOAEL de 7,6 mg/kg/j a été établi pour les effets hépatiques, rénaux et thyroïdiens.

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine, un facteur 10 pour la durée subchronique de l'étude et un facteur 5 pour le manque de données sur les effets cancérogènes.

Calcul : $7,6 \text{ mg/kg/j} \times 1/5\ 000 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

TRICHLOROBENZÈNES

Le RIVM propose, pour chaque isomère du trichlorobenzène, une TCA provisoire (pTCA) de 5.10^{-2} mg/m³ pour une exposition chronique par inhalation (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur est celle recommandée par l'OMS IPCS pour le 1,2,4-TCB (1991). Elle est basée sur une étude de toxicité subchronique chez le rat, exposé par inhalation au 1,2,4-trichlorobenzène durant 3 mois et pour laquelle un NOAEL de 22,3 mg/m³ a été établi pour des effets urinaires (Watanabe *et al.*, 1977). L'OMS IPCS (1991) a également défini une valeur de 0,2 mg/m³ pour le 1,3,5-trichlorobenzène, à partir de l'étude de Sasmore et co-auteurs 1983, qui a défini un NOAEL de 100 mg/m³ pour les effets sur les voies nasales chez le rat. Dans les deux cas, un facteur d'incertitude de 500 a été appliqué. Aucune donnée n'existe pour le 1,2,3-trichlorobenzène.

Le RIVM a choisi d'appliquer la valeur la plus basse de l'OMS IPCS (celle de l'isomère 1,2,4) à tous les isomères du trichlorobenzène.

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

Le RIVM propose, pour chaque isomère du trichlorobenzène, une TDI de 8.10^{-3} mg/kg/j pour une exposition chronique par voie orale (Baars *et al.*, 2001).

Cette valeur a été calculée à partir d'une étude expérimentale chez le rat, exposé durant 13 semaines aux trois isomères du trichlorobenzène via l'alimentation (Cote *et al.*, 1988). Les effets critiques observés étaient une augmentation du poids relatif du foie et des changements histopathologiques légers à modérés au niveau du foie, de la thyroïde et des reins. Des NOAELs de 7,8, 7,7 et 7,6 mg/kg/j ont été établis pour respectivement les isomères 1,2,4-, 1,2,3- et 1,3,5- du trichlorobenzène.

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

Facteurs d'incertitude : un facteur 10 a été appliqué pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, un facteur 10 pour la variabilité au sein de la population humaine et un facteur 10 pour le manque de données chroniques.

Calcul : $7,7 \text{ mg/kg/j} \times 1/1\ 000 = 8.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

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

TRICHLOROBENZÈNES

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur	Référence
Algues	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ 96 h	900 µg L ⁻¹	Galassi <i>et al.</i> , 1988
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i> (age: 4 à 6 jours)	EC ₅₀ 48 h Immobilisation	1 452 µg L ⁻¹	Abernethy <i>et al.</i> , 1986
Poissons	<i>Poecilia reticulata</i>	CL ₅₀ 4 j	348 µg L ⁻¹	Van Hoogen et Opperhuizen, 1988
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	DL ₅₀ 96 h	1 615 mg kg ⁻¹	Hodson <i>et al.</i> , 1984
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 48 h	710 µg L ⁻¹	Calamari <i>et al.</i> , 1983
	<i>Danio rerio</i>	CL ₅₀ 48 h adulte	3 100 µg L ⁻¹	Calamari <i>et al.</i> , 1983
Organismes benthiques	<i>Chironomus riparius</i>	NOEC 48 h	340 µg L ⁻¹	Roghair <i>et al.</i> , 1994
Autres	<i>Biomphalaria glabrata</i> Gastéropode	LC ₅₀ 24 h	10 000 µg L ⁻¹	Hopf et Muller, 1962

Données de Bruggemann à valider (attente de publication)

4.1.2 Organismes terrestres

Aucune donnée fiable n'a été trouvée dans la littérature pour les organismes terrestres.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues				
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i> larves <24 h	NOEC 21 j Immobilisation	30	Kuhn <i>et al.</i> , 1989
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LOEC 28 j	5	Bruggemann <i>et al.</i> , 1995
Poissons	<i>Danio rerio</i>	NOEC 28 j œufs fertilisés	450	Van Leeuwen <i>et al.</i> , 1990

Aucune données fiable de toxicité chronique n'est disponible pour les algues.

TRICHLOROBENZÈNES

4.2.2 Organismes terrestres

Aucune donnée fiable de toxicité chronique n'a été trouvée pour les organismes terrestres.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

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

1,2,4-trichlorobenzène :

Classification : Xn; R22, Xi; R38, N; R50-53

Phrase de risque : R 22 - 38 - 50/53

Conseil de prudence : S 2 - 23 - 37/39 - 60 - 61

Indication(s) de danger : Xn, N

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

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

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

Rubriques : 1171 - 1172 - 1174 - 1175 - 2530 - 2531 - 2660

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

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 : VME : 5 ppm (40 mg/m³)

✂ Indices biologiques d'exposition : non concerné

TRICHLOROBENZÈNES

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.

Pesticides 0,10 µg/L

Total pesticides 0,50 µg/L

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

Pesticides 0,10 µg/L

Total pesticides 0,50 µg/L

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

Il n'y a plus de valeur guide proposée car les concentrations retrouvées dans les eaux de boissons sont inférieures à celles pour lesquelles des effets toxiques sont rapportés.

5.4.2 Qualité de l'air

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

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	Non déterminé
Urine	Non déterminé
Cheveux	Non déterminé
Placenta	Non déterminé

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

On dispose de trois résultats d'essais à long terme sur trois niveaux trophiques différents (algues, daphnies et poissons). Le calcul de la PNEC_{eau} se fait donc en considérant la donnée la plus faible affectée d'un facteur de sécurité de 10. La donnée la plus faible a été obtenue sur *Daphnia magna* (NOEC : 30 µg.L⁻¹).

D'où :

$$PNEC_{\text{eau}} = 3 \mu\text{g L}^{-1}$$

TRICHLOROBENZÈNES

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

6.1 Familles de substances

Composés organo-volatils halogénés (chlorés) selon les normes internationales et européennes.

Composés organique-semi volatils halogénés selon les méthodes américaines.

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

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

Le prélèvement est possible en flacon rempli à ras bord et protégé du bouchon par du papier aluminium calciné.

Extraction

L'extraction courante des composés peut être réalisée par quatre méthodes :

- ✂ par headspace : l'échantillon est chauffé à une température constante pendant environ une heure. Il se crée un équilibre entre la phase aqueuse et la phase vapeur.
- ✂ par purge and trap : l'échantillon d'eau est chauffé et balayé par un flux connu de gaz inerte, puis les vapeurs sont entraînées à travers un piège adsorbant solide, servant à collecter les composés organiques. Le piège est ensuite chauffé sous balayage d'un flux connu de gaz inerte, ce pour entraîner une désorption des composés visés.
- ✂ par extraction liquide/liquide : l'échantillon d'eau est extrait par un solvant organique, en général l'hexane.
- ✂ par SPME (Solid Phase Micro Extraction) : Cette méthode offre une sensibilité intermédiaire entre la méthode head space et la méthode purge and trap. Le principe consiste à introduire une fibre de silice garnie de phase stationnaire (diamètre 0,5 mm) dans les phases liquide ou gazeuse de l'échantillon mis, éventuellement à chauffer en flacon serti. La fibre va ainsi concentrer par un transfert de matière (dû à la polarité de la fibre) les polluants présents en phase gazeuse vers la phase solide. Dans un deuxième temps, la fibre est désorbée thermiquement dans l'injecteur du

TRICHLOROBENZÈNES

chromatographe. Le processus analytique est ensuite identique à celui de la méthode head space (CG/FID, CG/MS). Les cinétiques d'absorption /désorption étant délicates à maîtriser, il y a lieu à chaque fois (changement de matrice de l'échantillon) de bien optimiser ces paramètres. C'est cependant une méthode qui commence à être couramment utilisée dans les laboratoires (méthode intéressante pour faire un balayage rapide des échantillons à analyser).

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse et dans un deuxième temps détection et dosage par un détecteur spécifique ECD, PID, SM ou un détecteur universel (FID). Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

6.2.2 Air

Prélèvement

Prélèvement dynamique sur tube de charbon actif : Étalonnage de chaque pompe de prélèvement avec un tube de charbon actif représentatif en ligne. Avant l'échantillonnage, enlever les extrémités du tube de charbon actif et fixer le tube de charbon actif à la pompe de prélèvement avec un flexible. Le tube de charbon actif est constitué de deux zones de charbon actif de 20/40 mesh (100 mg / 50 mg). Le débit est fixé entre 0,01 et 0,2 L/min soit un volume de prélèvement compris entre 1 et 8 litres.

Prélèvement dynamique sur filtre PTFE et résine XAD2 : Étalonnage de chaque pompe de prélèvement avec un montage représentatif en ligne. Le montage est constitué d'un porte filtre contenant le filtre PTFE (13 mm, 5 µm) raccordé par un tube en PTFE à un porte résine de 7 cm de long contenant deux zones de résine (100 mg/50 mg). Le débit de prélèvement est fixé entre 0,01 et 0,2 L/min pour un volume de prélèvement de 3 à 12 L.

Extraction

Prélèvement dynamique sur tube de charbon actif : Récupérer les deux zones du tube de charbon actif séparément.

Désorption du chlorobenzène par voie chimique au moyen de disulfure de carbone, ce pour chaque zone et en utilisant si possible un étalon interne.

Mise sous agitation pendant environ 30 minutes.

Prélèvement dynamique sur filtre PTFE et résine XAD2 :

Placer le filtre PTFE dans un flacon, la première zone de résine XAD2 avec la laine de verre dans deuxième flacon et la seconde zone de résine XAD2 dans un troisième flacon. Ajouter

TRICHLOROBENZÈNES

2 mL d'hexane dans chaque flacon, fermer les flacons et mettre aux ultra-sons pendant 30 min. Rincer les surfaces intérieures du porte membrane avec de l'hexane.

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse et dans un deuxième temps détection et dosage par un détecteur spécifique ECD, PID, SM ou un détecteur universel (FID). Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisées en fonction de la matrice présente.

6.2.3 Sols

Prélèvement

Prélèvement d'un échantillon de sol : il est conseillé d'éviter au maximum tout remaniement des échantillons. Il est impossible d'obtenir des échantillons composites sans pertes sévères en produits volatils. Les échantillons de sols doivent être transportés et conservés en bocaux hermétiques en verre, à l'obscurité et au froid à 4 ± 2 °C. L'analyse de l'échantillon doit se faire dans les plus brefs délais. La conservation maximale de l'échantillon est de 4 jours pour les produits volatils. Le trichlorobenzène n'étant pas vraiment un produit volatil, cette condition n'est pas impérative.

Extraction

a) Concentrations supérieures à 1mg/kg

✍ Extraction aux ultra-sons :

- L'échantillon de sol est mis en solution dans un mélange hexane/acétone (1 :1) en général ; la prise d'essai dépend de la concentration attendue (on prend 30 g en général mais si la concentration dépasse 20 mg/kg on ne prend que 2 g) l'ensemble est mis aux ultra-sons (puissance requise de 300 W minimum) pendant 30 min. L'extrait obtenu est séché par du sulfate de sodium anhydre puis concentré au Kuderna Danish si nécessaire Extraction au soxhlet.
- L'échantillon de sol est mélangé à du sulfate de sodium anhydre avant d'être introduit dans une cartouche à soxhlet en cellulose et bouché par de la laine de verre. On extrait, en général par un mélange hexane/acétone (1 :1) pendant 16-24 heures au rythme de 4-6 cycles par heure.

b) Concentrations inférieures à 1mg/kg

L'échantillon de sol est extrait par un solvant polaire (du méthanol par exemple). Une fraction de l'extrait est ajoutée à une solution aqueuse, cette fraction dépendant de la concentration de COV attendue. On considère ensuite cette solution aqueuse en headspace, en purge and trap ou autre technique.

TRICHLOROBENZÈNES

Dosage

Quelle que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse et dans un deuxième temps détection et dosage par un détecteur spécifique ECD, PID, SM ou un détecteur universel (FID). Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / ISO/DIS 15009 (1999) : Qualité du sol - Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils - Méthode de purge et de piégeage avec désorption thermique.

Domaine d'application

Cette norme internationale n'est pas spécifique au trichlorobenzène, mais l'expérience montre qu'elle peut être utilisée étant donné que le point d'ébullition du 1,2,4-trichlorobenzène est inférieur à 300 °C (214 °C) et que dans ce cas, il s'agit selon la norme ISO/DIS14507 d'un composé volatil.

La présente norme internationale s'applique à tous les types de sols.

La limite inférieure de détermination dépend du matériel utilisé et de la qualité du méthanol utilisé pour l'extraction de l'échantillon de sol. Dans les conditions spécifiées de la présente norme, la limite inférieure de détermination du 1,2,4-trichlorobenzène est de 0,01 mg/kg.

Interférences

Une contamination par l'atmosphère du laboratoire peut se produire, il est donc préférable d'effectuer la détermination dans un local en légère surpression et de ne pas utiliser de solutés contenant du trichlorobenzène dans ce local.

B / ISO/DIS 16200-1(1999) : Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 1 : Méthode d'échantillonnage par pompage.

Domaine d'application

Cette norme est appropriée pour une large gamme de composés organiques volatils : hydrocarbures, hydrocarbures halogénés volatils, esters, éthers de glycol, cétones et alcools.

TRICHLOROBENZÈNES

La gamme de concentration de vapeurs organique est de 1 mg/m³ à 1 000 mg/m³ pour un composé dosé et pour 10 litres d'air prélevé sur charbon actif.

Interférences

La limite inférieure de dosage dépend de la sensibilité de l'appareillage chromatographique, du bruit de fond du détecteur, du blanc de tube de prélèvement...

C / EPA 8270D (1998) : Semivolatils organics compounds by gas chromatography/mass spectrometry.

Domaine d'application

La méthode permet de déterminer la concentration de composés organiques semi-volatils (dont le 1,2,4-trichlorobenzène) dans une variété de matrices. Elle est applicable aux échantillons d'eau, d'eau de surface, aux déchets, aux sols, aux sédiments.

Certains échantillons peuvent être injectés directement ou peuvent subir un traitement préliminaire avant d'être analysés par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.

Les différents traitements préliminaires proposés sont :

- ✍ pour l'eau : Méthode EPA3510 « Separatory funnel liquid-liquid extraction » et la méthode EPA 3520 « Continuous liquid-liquid extraction ».
- ✍ dans le cas de sols et de sédiments : Méthode EPA 3540 « Soxhlet extraction » la méthode EPA 3541 « Automated soxhlet extraction » et la méthode EPA 3550 « Ultrasonic extraction ».

Les limites de quantification du 1,2,4-trichlorobenzène sont de 10 µg/L pour l'eau et de 660 g/kg pour les sols et sédiments.

Interférences

L'analyse peut être faussée par un effet mémoire de la seringue dû à une injection précédente trop concentrée. Les sources majeures de contamination sont les matériaux volatils présents dans le laboratoire et les impuretés présentes dans le gaz inerte et dans la trappe d'ions du spectromètre de masse.

Un blanc de préparation d'échantillon est recommandé afin de déterminer les interférences apportées par les différentes manipulations.

D / NF ISO 11423-1 (T90-155) - (1997) - Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête.

TRICHLOROBENZÈNES

Domaine d'application

Cette méthode s'adresse aux laboratoires ayant à doser le benzène et certains dérivés benzéniques dans la plupart des types d'eaux ; elle est susceptible de servir de référence dans la réglementation française relative à la qualité des eaux. Elle est applicable à la détermination du benzène dans des échantillons homogènes d'eau et d'eau résiduaire à des concentrations supérieures à 2 µg/L. Dans des échantillons organiquement pollués, la limite de détermination peut, suivant la matrice de l'échantillon, être supérieure.

D'autres dérivés et composés apolaires présentant des propriétés physiques similaires peuvent également être déterminés par cette méthode, c'est le cas du trichlorobenzène. Il convient alors de vérifier l'applicabilité de la méthode à l'échantillon d'eau donné.

Interférences

Des pertes de BTX (Benzène, Toluène, Xylènes et autres composés benzéniques) peuvent se produire pendant l'échantillonnage, le transport, le stockage et la préparation des échantillons en raison de l'évaporation et de l'entraînement gazeux. Des composés organiques volatils de l'air ambiant peuvent contaminer les échantillons d'eau et l'eau utilisée pour les essais à blanc, ce qui entraîne respectivement des limites de détection élevées et des valeurs de blanc élevées.

Il convient que les échantillons ne soient pas en contact avec des matières plastiques pour éviter les erreurs dues à la sorption ou la désorption de constituants.

La méthode d'espace de tête permet de limiter les interférences dues aux matières en suspension ou aux émulsifiants. Cependant, la présence de solvant peut modifier l'équilibre normal avec la phase gazeuse, et la présence d'une seconde phase liquide empêche l'utilisation de la méthode d'espace de tête.

E / NF EN ISO 6468 (T90-120) - (1997) - Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

Domaine d'application

La présente norme internationale décrit une méthode (CG/ECD) pour le dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles (PCB) et des trichlorobenzènes (sauf le mono- et les dichlorobenzènes) présents dans les eaux destinées à la consommation humaine, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées.

La limite de quantification du 1,2,4-Trichlorobenzène est comprise entre 1 et 10 ng/L. Les solvants d'extraction qui conviennent sont l'hexane, l'éther de pétrole et l'heptane.

TRICHLOROBENZÈNES

Interférences

La méthode est applicable aux échantillons contenant jusqu'à 0,05 g/L de matières en suspension. En présence de matière organique, de matière en suspension et de colloïde, les interférences sont plus nombreuses et les limites de détections sont donc plus élevées.

Compte tenu des très faibles concentrations habituellement présentes dans les eaux, le problème de la contamination est particulièrement important. Plus le niveau mesuré est faible, plus il faut prendre de précautions et tout particulièrement lorsque les concentrations sont inférieures à 10 ng/L.

F / Niosh 5517 - Polychlorobenzènes (1994).

Domaine d'application

Cette méthode permet de doser le 1,2,4-trichlorobenzène présent dans l'air en le piégeant sur un filtre de PTFE combiné à un support XAD2. L'analyse se fait en CG/ECD ; la désorption des supports est opérée aux ultrasons pendant 30 min après ajout de 2 mL d'hexane.

La gamme de quantification s'étend de 0,002 à 30 mg/m³ pour un volume d'air prélevé de 10 litres.

Interférences

Il n'est indiqué aucune interférence concernant le 1,2,4-trichlorobenzène.

G / NF X 43-252 (1991) : Qualité de l'air - Echantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif - Prélèvement par pompage.

Domaine d'application

Cette méthode peut être utilisée pour la vérification du respect des VLE et VME recommandées par le ministère chargé du travail. Etablie pour des substances de pureté analytique usuelle pour chromatographie, la méthode devra faire l'objet de vérifications et d'adaptation pour l'étude d'expositions réelles, en particulier dans les cas d'atmosphères complexes, de niveaux très faibles de concentration, de substances particulièrement volatiles (par exemples gazeuses à la température ordinaire), d'hygrométrie élevée, ou de la mise en œuvre de quantité réduite de charbon.

La méthode ne convient pas au suivi en temps réel de l'évolution d'une pollution ; elle fournit quand elle est applicable, une valeur moyenne de concentration sur le temps de prélèvement.

TRICHLOROBENZÈNES

Interférences

La capacité globale de fixation du charbon actif décroît avec la concentration du polluant et la présence d'autres composés.

✎ Méthode analyse

Cette norme traite plus spécifiquement de la méthode de détection par CG/FID mais toute autre méthode de détection appropriée, de performances au moins équivalentes, peut être utilisée.

✎ Méthode de désorption du charbon actif

La désorption des deux zones du charbon actif est effectuée séparément et avec leur tampon respectif. La désorption est réalisée par un volume connu du solvant adéquat et après sertissage, on ajoute l'étalon interne retenu et par une agitation mécanique d'au moins 10 min.

6.3.2 Autres méthodes

Non concerné.

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	B,F,G		
Extraction	B,C,F,G	C,D,E	A,C
Dosage	B,C,F,G	C,D,E	A,C

7. BIBLIOGRAPHIE

Abernethy S., Bobra A.M., Shiu W.Y., Wells P.G. and MacKay D. (1986) - Acute Lethal Toxicity of Hydrocarbons and Chlorinated Hydrocarbons to Two Planktonic Crustaceans: The Key Role of Organism-Water Partitioning. *Aquat Toxicol*, **8**, 3, 163-174.

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

Bayer (1980) - Trichlorobenzol. Untersuchung zur akuten oralen Toxizität an männlichen und weiblichen Wistar-Ratten. 24.11.1980.

TRICHLOROBENZÈNES

Bayer (1982) - 1,2,4-Trichlorobenzol. Untersuchung zur akuten oralen Toxizität an männlichen und weiblichen Wistar-Ratten Institut für Toxikologie. 26.01.1982.

Bio/dynamics (1987) - A two week palatability study of 1,2,4-trichlorobenzene in rats. May 1, 1987. Project n°86-3121.

Bio/dynamics (1989) - A three months dietary range-finding study of 1,2,4-trichlorobenzene in rats. January 26, 1989. Project n°86-3122.

Black W.D., Vally V.E.O., Ruddick J.A. and Villeneuve D.C. (1988) - Assessment of teratogenic potential of 1,2,3-, 1,2,4- and 1,3,5-trichlorobenzenes in rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, **41**, 719-726.

Bosma T.N.P., Van der Meer J.R., Schraa G., Tros M.E. and Zehnder A.J.B. (1988) - Reductive dechlorination of all trichloro- and dichlorobenzene isomers. *FEMS Microbiol Ecol*, **53**, (3-4), 223-229.

Brown V.K., Muir C. and Thorpe E. (1969) - The acute toxicity and skin irritant properties of 1,2,4-trichlorobenzene. *Ann Occup Hyg*, **12**, 4, 209-212.

Bruggemann R., Schwaiger J. and Negele R.D. (1995) - Applying Hasse Diagram Technique for the Evaluation of Toxicological Fish Tests. *Chemosphere*, **30**, 9, 1767-1780.

Calamari D., Galassi S., Setti F. and Vighi M. (1983) - Toxicity of Selected Chlorobenzenes to Aquatic Organisms. *Chemosphere*, **12**, 2, 253-262.

Carlson G.P. and Tardiff R.G. (1976) - Effect of chlorinated benzenes on the metabolism of foreign organic compounds. *Toxicol Appl Pharmacol*, **36**, 2, 383-394.

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

CE (2000) - Risk Assessment- 1,2,4-Trichlorobenzène European Commission , Danish Environmental Protection Agency. Danish.february 11th Ed, 2000. Draft.

Chaisuksant Y., Yu Q. and Connel D.W. (1997) - Bioconcentration of Bromo- and Chlorobenzenes by Fish (*Gambusia affinis*). *Water Res*, **31**, 1, 61-68.

CITI (1992) - Trichlorobenzene - Japan Chemical Industry Ecology - Toxicology and Information Center. Chemicals Inspection and Testing Institute.

Coate W.B., Lewis R., Busey W.M. and Schoenfisch W.H. (1977) - Chronic, inhalation exposure of rats, rabbits, and monkeys to 1,2,4-trichlorobenzene. *Arch Environ Health*, **32**, 6, 249-255.

Cote M., Chu I., Villeneuve D.C., Secours V.E. and Valli V.E. (1988) - Trichlorobenzenes: results of a thirteen week feeding study in the rat. *Drug Chem Toxicol*, **11**, 1, 11-28.

Dow Chemical (1982) - 1,2,4-trichlorobenzene (99% pure). Acute percutaneous absorption potential in rabbits. NTIS/OTS 84003A Doc. ID 878211092.

TRICHLOROBENZÈNES

Gage J.C. (1970) - The subacute inhalation toxicity of 109 industrial chemicals. *Br J Ind Med*, **27**, 1, 1-18.

Galassi S. and Calamari D. (1983) - Toxicokinetics of 1,2,3 and 1,2,4 Trichlorobenzenes in Early Life Stages of *Salmo gairdneri*. *Chemosphere*, **12**, 11-12, 1599-1603.

Galassi S., Mingazzini M., Vigano L., Cesareo D. and Tosato M.L. (1988) - Approaches to Modeling Toxic Responses of Aquatic Organisms to Aromatic Hydrocarbons. *Ecotoxicol Environ Saf*, **16**, 158-169.

Hempfling R., Doetsch P., Stubenrauch S., Mahr A., Bauer D., Koschmieder H.J. and Grünhoff D. (1997) - USM-System zur Atlantenbeurteilung - Instrumente für die Pfadübergreifende Abschätzung und Beurteilung von Atlasverdächtigen Flächen Institut Fresenius, Erlangen & Focon-Ingenieurgesellschaft, Aachen.

Hiles A.H. (1989) - 13-week toxicity study with 1,2,4-trichlorobenzene in mice. Hazelton Laboratories America. Project N° HLA6221-104.

Hodson P.V., Dixon D.G. and Kaiser K.L.E. (1984) - Measurement of Median Lethal Dose As a Rapid Indication of Contaminant Toxicity to Fish. *Environ Toxicol Chem*, **3**, 2, 243-254.

Hopf H.S. and Muller R.L. (1962) - Laboratory Breeding and Testing of *Australorbis glabratus* for Molluscicidal Screening. *Bull W.H.O.*, **27**, 783-789.

Howard P.H. (1989) - Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Washington, Lewis Publishers, vol 1, pp. 518-527.

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

INRS (1993) - Fiche toxicologique n° 151 -Trichlorobenzènes. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>.

Jan J., Zupancic-Kralj L., Kralj B. and Marsel J. (1994) - The influence of exposure time and transport routes on the pattern of organochlorines in plants from a polluted region. *Chemosphere*, **29**, 8, 1603-1610.

JOCE (2001) - Commission Directive 2001/59/EC, 28th time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

Kirk-Othmer (1978) - Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons, vol 5, pp. 799-812, 3rd Ed.

Kirk-Othmer (1983) - Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons, vol 13, p 432, 3rd Ed.

Kitchin K.T. and Ebron M.T. (1983) - Maternal hepatic and embryonic effects of 1,2,4-trichlorobenzene in the rat. *Environ Res*, **31**, 2, 362-373.

TRICHLOROBENZÈNES

Kociba R.J., Leong B.K. and Hefner R.E., Jr. (1981) - Subchronic toxicity study of 1,2,4-trichlorobenzene in the rat, rabbit and beagle dog. *Drug Chem Toxicol*, **4**, 3, 229-249.

Koelmans A.A. and Jimenez C.S. (1994) - Temperature Dependency of Chlorobenzene Bioaccumulation in Phytoplankton. *Chemosphere*, **28**, 12, 2041-2048.

Korte F. and Greim H. (1981) - Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsforschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung der E. Chem. G. Umweltforschungsplan des Umweltministeriums der Innern.

Kuhn R., Pattard M., Pernak K. and Winter A. (1989) - Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to *Daphnia magna* in the 21 Day Reproduction. *Test Water Res*, **23**, 4, 501-510.

Lauwerys R.R. (1999) - Trichlorobenzènes. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, Masson. Masson, pp. 399-400, 2nd Ed.

Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. (1990) - Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, DC. *Amer Chem Soc*, 4-9, 5-4, 5-10, 15-11 to 15-29.

Marinucci A.C. and Bartha R. (1979) - Biodegradation of 1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene in soil and in liquid enrichment culture. *Appl Environ Microbiol*, **38**, 5, 811-817.

Masunga S., Susarla S. and Yonezawa Y. (1996) - Dechlorination of chlorobenzenes in aerobic estuarine sediment. *Wat Sci Technol*, **33**, 6, 173-180.

Merck (1996) - The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and co. 12th Ed, p 1 642.

Mohtashampur E., Triebel R., Straeter H. and Norpoth K. (1987) - The bone marrow clastogenicity of eight halogenated benzenes in male NMRI mice. *Mutagenesis*, **2**, 2, 111-113.

Moore M.R. (1994a) - 104-week dietary carcinogenicity study with 1,2,4-trichlorobenzene in mice. Hazelton Washington. Rockville, Maryland. HWA 2603-102.

Moore M.R. (1994b) - 104-week dietary carcinogenicity study with 1,2,4-trichlorobenzene in mice. Hazelton Washington. Rockville, Maryland. HWA 2603-103.

OMS IPCS (1991) - Environmental Health Criteria 128, Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS). Geneva. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

OMS (1994) - Directives de qualité pour l'eau de boisson. Genève, vol 1: Recommandations. 2nd Ed.

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

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

TRICHLOROBENZÈNES

Peijnenburg W.J.G.M., Hart M.J.T., Den Hollander H.A., Van De Meent D. and Lee Wolfe N. (1992) - Reductive transformations of halogenated aromatic hydrocarbons in anaerobic water-sediment systems: kinetics, mechanisms and products. *Environ Toxicol Chem*, **11**, 3, 289-300.

Rao K.S., Johnson K.A. and Henck J.W. (1982) - Subchronic dermal toxicity study of trichlorobenzene in the rabbit. *Drug Chem Toxicol*, **5**, 3, 249-263.

Rimington C. and Ziegler G. (1963) - Experimental porphyria in rats induced by chlorinated benzenes. *Biochem Pharmacol*, **12**, 1387-1397.

Robinson K.S., Kavlock R.J., Chernoff N. and Gray L.E. (1981) - Multigeneration study of 1,2,4-trichlorobenzene in rats. *J Toxicol Environ Health*, **8**, 3, 489-500.

Roghair C.J., Buijze A., Yedema E.S.E. and Hermens J.L.M. (1994) - A QSAR for Base-Line Toxicity to the Midge *Chironomus riparius*. *Chemosphere*, **28**, 5, 989-997.

Ruddick J.A., Black W.D., Villeneuve D.C. and Valli V.E. (1983) - A teratological evaluation following oral administration of trichloro- and dichlorobenzene isomers to the rat. *Teratology*, **27**, 2, 73A.

Santé Canada (1992) - VTR Trichlorobenzène. www.hc-sc.gc.ca/francais/.

Sasmore D.P., Mitoma C., Tyson C.A. and Johnson J.S. (1983) - Subchronic inhalation toxicity of 1,3,5-trichlorobenzene. *Drug Chem Toxicol*, **6**, 3, 241-258.

Schwarzenbach R.P. and Westall J. (1981) - Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies. *Environ Sci*, **17**, 569-574.

Shiu W.Y. and Mackay D. (1997) - Henry's law constants of selected aromatic hydrocarbons, alcohols, and ketones. *J Chem Eng Data*, **42**, 1, 27-30.

STF (1991) - Soil Transport and Fate Database and Model Management System. Environmental Systems and Technologies. June 1991.

Struger J., Weseloh D.V., Hallett D.J. and Mineau P. (1985) - Organochlorine contaminants in herring gull eggs from the Detroit and Niagara Rivers and Saginaw. *J Great Lakes Res*, **11**, 3, 223-230.

Ten-Hulscher (1991) - Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem*, **11**, 1595-1603.

Ullmann (1986) - Ceramics to chlorohydrins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim (Germany), VCH. Wolfgang Gerhartz, vol A6, pp. 330-339, 5th Ed.

US EPA (1991) - Approaches for developing screening quality estimates of occupational exposure used by the US EPA's Office of Toxic Substances and their applicability to the OECD SIDS Program substances. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances. Washington. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

TRICHLOROBENZÈNES

US EPA (1992) - Dermal exposure assessment: principles and applications.

U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/8-91/011B.
<http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (1992) - Drinking water criteria document for trichlorobenzenes. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati. NTIS/PB 92-173491 (revises PB- 90215336).
<http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: Technical Background Document. U.S. Environmental Protection Agency. Washington. Publication 9355.4-17A -EPA/540/R-95/128-PB96-963502. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (IRIS) (1996) - Benzo[a]pyrene - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD).
<http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Van Hoogen G. and Opperhuizen A. (1988) - Toxicokinetics of Chlorobenzenes in Fish. *Environ Toxicol Chem*, **7**, 3, 213-219.

Van Leeuwen C.J., Adema D.M.M. and Hermens J. (1990) - Quantitative Structure-Activity Relationships for Fish Early Life Stage Toxicity. *Aquat Toxicol*, **16**, 4, 321-334.

Wang M.J. and Jones K.C. (1994) - Behavior and Fate of Chlorobenzenes in Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil. *Environ Sci Technol*, **28**, 1843-1852.

Watanabe P.G., Yakel H.O. and Kociba R.J. (1977) - Subchronic toxicity study of inhaled 1,2,4-trichlorobenzene in rats. Dow Chemical USA. NTIS/OTS 84003A Doc. ID 878221105.

Yamamoto H., Ohno Y., Nakamori K., Okuyama T., Imai S. and Tsubura Y. (1982) - Chronic toxicity and carcinogenicity test of 1,2,4-trichlorobenzene on mice by dermal painting. *J Nara Med Ass*, **33**, 132-145.

Yamamoto H., Taniguchi Y., Imai S., Ohno Y. and Tsubura Y. (1978) - Acute toxicity and local irritation tests of trichlorobenzene (TCB) on DDY mice. *J Nara Med Ass*, **29**, 569-573.