

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Dernière mise à jour : 13/07/06

RESPONSABLE DU PROGRAMME

C. BOUDET : celine.boudet@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - B. DOORNAERT - G. LACROIX - J.P. LEFEVRE -
H. MAGAUD - L. MALLERET

DOCUMENTATION

D GUILLARD

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.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	4
1.1 Identification/caractérisation	4
1.2 Principes de production	4
1.3 Utilisations	4
1.4 Principales sources d'exposition	4
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	5
2.1 Paramètres physico-chimiques	5
2.2 Comportement	7
2.3 Persistance	7
2.3.1 Dégradation abiotique	8
2.3.2 Biodégradation	8
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	8
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	9
3.1 Devenir dans l'organisme	9
3.2 Toxicologie aiguë	10
3.3 Toxicologie chronique	11
3.3.1 Effets systémiques	11
3.3.2 Effets cancérigènes	12
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	14
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	15
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	15
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	15
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	17

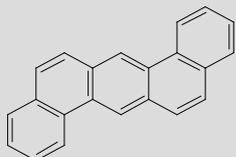
DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	17
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	17
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	17
5.1 Classification - Milieu de travail	17
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	17
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	18
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	18
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	18
5.4.2 Qualité de l'air	19
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	20
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	20
Propositions de l'INERIS	20
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	20
6.1 Familles de substances	20
6.2 Principes généraux	20
6.2.1 Eau	20
6.2.2 Air	22
6.2.3 Sols	23
6.3 Principales méthodes	24
6.3.1 Présentation des méthodes	24
6.3.2 Tableau de synthèse	32
7. BIBLIOGRAPHIE	32

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE C ₂₂ H ₁₄	53-70-3	200-181-8	1,2:5,6-dibenzanthracene DB[a,h]A DBA;1,2:5,6-	solide cristallisé sous forme de cristaux plats
				

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

1.2 Principes de production

Le dibenzo[a,h]anthracène est présent dans les combustibles fossiles et dans les effluents de combustions incomplètes, desquels il est extrait par chromatographie.

1.3 Utilisations

Excepté pour la recherche, cette substance n'est pas utilisée.

1.4 Principales sources d'exposition

Le dibenzo[a,h]anthracène est présent dans les combustibles fossiles.

Les principales sources anthropiques de dibenzo[a,h]anthracène dans l'environnement sont les fumées d'échappement des moteurs diesel. Les quantités d'aérosol de dibenzo[a,h]anthracène libéré dans l'atmosphère sont respectivement de 8,3 µg et de 0,33 µg par kilomètre parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001).

La fumée de cigarette, les échappements de moteurs à essence, la fumée des chaudières au charbon et des fours à coke, les huiles usagées et les goudrons sont également responsables de la présence de dibenzo[a,h]anthracène dans l'environnement.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 0,5 ng/m ³ ⁽¹⁾
Eau	
-eau de mer	< 0,1 ng/L ⁽²⁾
-eau de pluie	< 50 ng/L ⁽²⁾
Sols	< 10 µg/kg ⁽²⁾
Sédiments	⁽³⁾

(1) Estimé sur la base de données européennes fournies par HSDB (2001) et OMS IPCS (1998).

(2) Estimé sur la base de données européennes fournies par HSDB (2001) ATSDR (1995).

(3) Les données disponibles ne permettent pas d'effectuer une estimation correcte.

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 ppt = 11,6 ng/m ³ 1 ng/m ³ = 0,086 ppt (1)		
Seuil olfactif (ppm)	Non disponible		
Masse molaire (g/mole)	278,35 ⁽²⁾	278,33 - 278,4	ATSDR (1995), Guide de la chimie (1999), Merck (1996), Verschueren (1996)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	524		HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Verschueren (1996)
Pression de vapeur (Pa)	1,3.10 ⁻⁸ à 20 °C (3)		ATSDR (1995), HSDB (2001), Prager (1995)
Densité			
-vapeur (par rapport à l'air)	9,6 ⁽¹⁾		
-solide	1,282 ⁽⁴⁾		ATSDR (1995), HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Prager (1995)

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Tension superficielle (N/m)	Non concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non concerné		
Solubilité (mg.L ⁻¹) dans l'eau	0,5.10 ⁻³ - 0,6.10 ⁻³ à 25 - 27 °C		HSDB (2001), OMS IPCS (1998), Prager (1995)
Log Kow	6,7 ⁽⁹⁾	6,5 à 7,19	US EPA (1996), EPRI (1988), HSDB (2002), CHEMFATE (2002), ATSDR (1995), STF (1991)
Koc (L/kg)	1,4 10 ⁶ ⁽⁵⁾	0,5.10 ⁶ à 3,3.10 ⁶	US EPA (1996), CHEMFATE (2002), ATSDR (1995), Verschueren (1996), Hassett <i>et al.</i> (1980)
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	⁽⁶⁾		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	⁽⁶⁾		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	⁽⁶⁾		
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol) à 25 °C	4,8.10 ⁻³ ⁽⁷⁾	1,22.10 ⁻² à 1,49.10 ⁻³ à 25 °C	US EPA (1996), EPRI (1988), HSDB (2002), CHEMFATE (2002), ATSDR (1995)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	3,1.10 ⁻²	2,02.10 ⁻² - 4,2.10 ⁻²	US EPA (1996), EPRI (1988)
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)	4,8.10 ⁻⁶	4,5. 10 ⁻⁶ - 5,18.10 ⁻⁶	EPRI (1988), US EPA (1996)
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	Non disponible		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	2,7 ⁽⁸⁾ par défaut		US EPA (1992)

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Choix des valeurs :

- (1) Les concentrations maximales attendues dans l'atmosphère sont inférieures à 1 ppt du fait de la très basse pression de vapeur.
- (2) Valeur la plus fréquemment citée.
- (3) OMS IPCS (1998) indique la même valeur ($1,3 \cdot 10^{-8}$ Pa) pour 25 °C.
- (4) Température non précisée.
- (5) La valeur proposée est la moyenne géométrique d'une douzaine de valeurs déterminées expérimentalement sur des sols.
- (6) 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 mesures de terrain ou par défaut une valeur issue de la littérature, par exemple celle du TGD (CE, 1996), de 0,02 pour f_{oc_sol} , de 0,05 pour f_{oc_sed} , de 0,1 pour f_{oc_mes} .
- (7) Moyenne arithmétique de plusieurs valeurs.
- (8) Aucune valeur expérimentale n'est disponible, il est donc proposé, par défaut, la valeur de 2,7 cm/h, rapportée dans le document de l'US EPA (1992), correspondant à la valeur calculée à partir du log Kow du dibenzo[ah]anthracène de 6,84 retenu par l'US EPA.
- (9) Moyenne de 9 valeurs.

2.2 Comportement

Le dibenzo[a,h]anthracène est présent dans les combustibles fossiles, et est émis, généralement dans l'atmosphère, sous forme de produits de leur combustion incomplète. Sa pression de vapeur indique que cette substance n'est que rarement présente dans la phase gazeuse de l'atmosphère. La phase particulaire est physiquement soustraite de l'atmosphère sous forme de dépôts secs ou humides.

Lorsque cette substance est présente dans l'eau, les valeurs expérimentales de K_{oc} indiquent qu'elle s'adsorbe préférentiellement sur le matériel particulaire.

2.3 Persistance

Dans l'air, le dibenzo[a,h]anthracène est principalement présent dans la phase particulaire (Bidleman, 1988).

Dans l'air, le dibenzo[a,h]anthracène absorbe la lumière dans le spectre visible, ce qui laisse supposer une photolyse directe importante ; 45,3 % du dibenzo[a,h]anthracène adsorbé sur gel de silice est dégradé après 17 heures d'irradiation.

Compte tenu de la valeur élevée de son K_{oc} , le dibenzo[a,h]anthracène présent dans le sol est relativement peu mobile (Sims et Overcash, 1983).

Dans le milieu aquatique, le dibenzo[a,h]anthracène est préférentiellement associé à la phase particulaire de la colonne d'eau ou du sédiment. Sa volatilisation directe à partir de la colonne d'eau est faible (Lyman *et al.*, 1990).

Sur la base de l'estimation de la constante de Henry, la volatilisation du dibenzo[a,h]anthracène à partir de sol de surface ne constitue pas une voie de dissémination importante dans l'environnement (Meylan et Howard, 1991)

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

2.3.1 Dégradation abiotique

Les valeurs de Koc laissent supposer que lorsqu'il est présent dans le sol, le dibenzo[a,h]anthracène est relativement peu mobile. Compte tenu des valeurs de constante de Henry et de pression de vapeur, sa volatilisation à partir du sol est faible.

Le dibenzo[a,h]anthracène absorbe les radiations solaires, et ainsi, est susceptible de subir une photolyse directe dans l'environnement (Callahan *et al.*, 1979). La demi-vie du dibenzo[a,h]anthracène adsorbé sur des oxydes d'aluminium associé à la photolyse par lampe au mercure a été établie à 4,63 heures (Konig *et al.* 1985).

Les produits de dégradation par photolyse identifiés à l'issue de l'expérimentation comprennent des quinones, des dialdéhydes et des cétones. D'autres mesures de photolyse effectuées par Sanders *et al.* (1993) ont permis d'établir une demi-vie de 12 heures.

2.3.2 Biodégradation

La biodegradation dans les sols non acclimatés est faible (240 à 750 jours).

La biodégradation du dibenzo[a,h]anthracène est relativement lente dans les sols ; une demi-vie de 750 jours à 20°C a été mesurée sur un sol incubé durant 240 jours dans un sol contenant une flore bactérienne non-acclimatée (Coover et Sims, 1987). Dans des sables standards, Parks *et al.* (1990) ont mesuré des demi-vies variant de 361 et 420 jours selon le pH et le contenu en carbone organique total.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

La bioaccumulation chez les organismes aquatiques est liée au niveau d'évolution. Chez les organismes aquatiques peu évolués, des facteurs de bioconcentration ont été calculés par plusieurs auteurs. Des valeurs de 652 à 773 ont été mesurées chez la daphnie (*Daphnia magna*) (Leversee *et al.*, 1983), ce qui constitue un facteur de bioconcentration relativement élevé. La bioconcentration du dibenzo[a,h]anthracène chez les organismes est largement dépendant de leur capacité métabolique à dégrader, par l'intermédiaire de leur système enzymatique, les molécules complexes telles que les HAP. Chez les organismes plus évolués tels que les poissons en milieu aquatique, ou encore les vertébrés en milieu terrestre, de tels systèmes enzymatiques favorisent l'élimination des HAP (Santodonato *et al.*, 1981). Ainsi, des facteurs de bioconcentration de 10 ont été mesurés pour le dibenzo[a,h]anthracène chez certains poissons (Freitag *et al.*, 1985).

Chez les organismes aquatiques dépourvus de systèmes enzymatiques hydroxylase, notamment le phytoplancton, le zooplancton, les bivalves et les gastéropodes, l'accumulation des HAP est plus prononcée, et les facteurs de bioconcentration sont plus élevés. Le dibenzo[a,h]anthracène se trouvant principalement associé à la phase particulaire du milieu aquatique, notamment les sédiments, les organismes qui y sont inféodés (benthos) sont susceptibles plus que les autres d'accumuler des concentrations élevées dans leurs tissus (Malins, 1977). Cette bioaccumulation préférentielle est d'autant plus marquée chez les

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

espèces benthiques qu'elles appartiennent en général à des ordres peu évolués, qui ne disposent généralement pas d'un potentiel de dégradation enzymatique développé.

Faute de groupement fonctionnel facilement hydrolysable, le dibenzo[a,h]anthracène n'est pas soumis à hydrolyse (Lyman *et al.*, 1990). Par contre, le dibenzo[a,h]anthracène est biodégradable ; en milieu aquatique, 43 % du dibenzo[a,h]anthracène présents dans une eau souterraine ont pu être dégradés en 36 jours par une station de traitement d'eau usée utilisant des boues activées. Cependant une partie non négligeable (31 %) de la masse initiale a été adsorbée sur les boues alors que 26 % ont été rejetés par l'effluent (Smith *et al.*, 1993).

D'autres auteurs ont mis en évidence la toxicité du dibenzo[a,h]anthracène vis-à-vis de l'activité microbienne en station d'épuration fonctionnant avec des boues activées (Malaney *et al.*, 1967).

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations citées ci-dessous provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1995 ; IARC, 1983, 1987 ; US EPA (IRIS), 1994). 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.

Nous invitons le lecteur à lire le rapport INERIS 'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) : Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélange ; évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) (Doornaert et Pichard, 2006). Ce rapport est disponible sur le site Internet de l'INERIS (<http://www.ineris.fr>) et sur le portail substances chimiques (<http://chimie.ineris.fr>).

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune étude spécifique concernant le devenir dans l'organisme du dibenzo[a,h]anthracène n'est disponible.

Études chez l'animal

Chez l'animal, peu de données sont disponibles sur le devenir dans l'organisme du dibenzo[a,h]anthracène. Les données existantes concernent la voie orale.

L'absorption par voie orale du dibenzo[a,h]anthracène est importante chez des rats exposés à de fortes doses de cette substance (doses et temps d'exposition non indiqués). Ainsi, après administration, chez les rats, de 250 mg de dibenzo[a,h]anthracène présents dans la

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

nourriture ou de 200 mg de dibenzo[a,h]anthracène administré par intubation, plus de 90 % de la dose administrée sont retrouvés dans les excréments (Chang *et al.*, 1943).

Après gavage, permettant l'administration à des rats de dibenzo[a,h]anthracène marqué radioactivement, la radioactivité se distribue à de nombreux tissus. Cinq pour cent se retrouvent dans les canaux lymphatiques thoraciques dans les 24 heures avec un pic plasmatique à 3 ou 4 heures. On note un maximum de radioactivité au niveau du foie et des reins, puis au niveau des glandes surrénales, des ovaires et du sang, pas avant la 10^{ème} heure. Au bout de 3 à 4 jours, la radioactivité est détectée uniquement dans les glandes surrénales, les ovaires et la graisse (Daniel *et al.*, 1967).

Quatre vingt dix minutes après une injection intraveineuse de dibenzo[a,h]anthracène radioactif, 89 % de la radioactivité sont retrouvés dans le foie (Heidelberg et Weiss, 1951).

Aucune donnée *in vivo* ne traite du métabolisme du dibenzo[a,h]anthracène. A partir d'études *in vitro*, le métabolisme du dibenzo[a,h]anthracène implique la formation de dihydrodiols. Le 3,4-dihydrodiol est le principal métabolite identifié au niveau des microsomes du foie de rat (de 24 à 28 % du total des métabolites). Le 3,4-dihydrodiol est considéré comme le précurseur du dibenzo[a,h]anthracène diol-époxyde, composé considéré comme cancérogène ultime (Buening *et al.*, 1979 a, b ; Platt *et al.*, 1983 ; Nordqvist *et al.*, 1979 ; Wood *et al.*, 1978).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune donnée concernant l'effet induit par une exposition aiguë au dibenzo[a,h]anthracène n'est disponible.

Études chez l'animal

Chez l'animal, seules des études concernant l'effet induit par une exposition aiguë au dibenzo[a,h]anthracène par voie orale et par voie cutanée sont disponibles.

L'administration pendant 10 jours de 51,4 mg/kg/jour de dibenzo[a,h]anthracène présent dans la nourriture n'induit aucune augmentation du poids relatif du foie chez des rats mâles partiellement hépatectomisés (Gershbein, 1975).

Une application cutanée de dibenzo[a,h]anthracène (dose non indiquée) sur le dos rasé des souris Swiss induit une suppression des glandes sébacées (Bock et Mund, 1958).

Une administration par injection intrapéritonéale de 3 à 90 mg/kg/poids corporel de dibenzo[a,h]anthracène chez des jeunes rats induit une réduction de la croissance de la rate. Cet effet persiste au moins 15 jours après l'administration (Haddow *et al.*, 1937). Il faut préciser que dans cette étude, le dibenzo[a,h]anthracène est administré avec de l'huile de sésame.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Aucune étude ne permet d'évaluer spécifiquement les effets induits par le dibenzo[a,h]anthracène chez l'homme.

Études chez l'animal

Chez l'animal, aucune étude ne traite des effets pouvant être induits par une exposition chronique par voie pulmonaire au dibenzo[a,h]anthracène.

L'étude de Lee et Strickland (1993) a montré qu'aucun anticorps anti-dibenzo[a,h]anthracène n'était synthétisé chez les souris BALB/c même après exposition par voie orale à 0,5 ou à 5 mg/kg de dibenzo[a,h]anthracène, 2 fois par semaine pendant 8 semaines. L'administration *ad libitum* à des souris DBA/2 de dibenzo[a,h]anthracène (0,2 mg/mL dans une émulsion eau/huile d'olive) pendant 279 jours chez les souris mâles et 237 jours chez les souris femelles a été accompagnée d'une accélération du développement d'une péricaulite calcifiante. Cette lésion survient spontanément dans cette lignée et sa fréquence augmente avec l'âge (Snell et Stewart, 1962).

Hock-Ligiti (1941) a administré à des souris par voie sous-cutanée du dibenzo[a,h]anthracène (0,05 mL d'une solution à 0,05 % de dibenzo[a,h]anthracène dans de la gélatine) chaque semaine pendant 40 semaines. Il a constaté une augmentation du nombre des cellules des glandes lymphatiques, une diminution du nombre des cellules lymphoïdes, une dilatation des sinus lymphatiques et une diminution significative du poids de la rate. Une dégénérescence graisseuse du foie, des dépôts ferriques dans les cellules de Kupffer au niveau du cortex des surrénales et des aspects dégénératifs des tubules rénaux ont été également notés.

L'administration à des rats 5 fois par semaine de 0,278 mg de dibenzo[a,h]anthracène pendant plusieurs semaines a entraîné une extravasation de globules rouges dans les espaces lymphatiques et la présence de grandes cellules pigmentées anormales (Lasnitzki et Woodhouse, 1944).

L'injection intramusculaire de dibenzo [a,h] anthracène à des poulets (20 mg/kg) pendant 16 semaines a favorisé le développement de plaques d'artériosclérose préexistantes mais n'a pas initié la formation de nouvelles plaques (Penn et Snyder, 1988).

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Dibenzo[a,h]anthracène	Inhalation	ND*	ND*	Foie, peau, système immunologique	
	Ingestion	ND*	ND*		
	Cutanée	ND*	ND*		

ND* = Non Disponible

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne

Catégorie 2 : substance devant être assimilée à une substance cancérigène pour l'homme (JOCE, 2004).

CIRC - IARC

Groupe 2B : l'agent pourrait être cancérigène pour l'homme (IARC, 1987).

US EPA (IRIS)

Classe B2 : substance probablement cancérigène pour l'homme (US EPA (IRIS), 1994)

- Études principales

Études chez l'homme

Aucune étude spécifique au dibenzo[a,h]anthracène n'est disponible chez l'homme.

Études chez l'animal

Aucune étude concernant l'effet cancérigène du dibenzo[a,h]anthracène par voie pulmonaire n'est disponible chez l'animal.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Les études de Snell et Stewart (1962, 1963), mentionnés ci-avant (paragraphe 3.3.1), ont étudié chez les souris mâles et femelles DBA/2 l'effet de l'exposition par voie orale au dibenzo[a,h]anthracène sur l'induction des tumeurs. L'exposition moyenne des souris au dibenzo[a,h]anthracène a été estimée à 0,85 mg/j pour les souris mâles et à 0,76 mg/j pour les souris femelles. Le groupe témoin (25 mâles et 10 femelles) a reçu uniquement l'émulsion d'huile d'olive et d'eau. Il faut noter que les souris n'ont pas bien toléré cette émulsion et, dans tous les groupes étudiés, une perte de poids a été observée quelques semaines après le début de l'exposition, ainsi qu'une déshydratation. Les animaux morts spontanément ou proches de la mort ont été examinés afin de rechercher d'éventuelles tumeurs. Le temps de l'expérience est de 279 jours chez les souris mâles et de 237 jours chez les souris femelles des groupes exposés au dibenzo[a,h]anthracène et de 351 jours chez les souris mâles et de 226 jours chez les souris femelles du groupe témoin. Au jour 200, toutes les souris traitées survivantes (27) ont développé des adénomes pulmonaires (14/14 souris mâles, 13/13 souris femelles). Vingt quatre avaient un carcinome pulmonaire (14/14 souris mâles, 10/13 souris femelles), 16 avaient un hémangio-endothéliome du pancréas et des nodules lymphatiques mésentériques (10/14 souris mâles, 6/13 souris femelles). Enfin, 12 femelles sur 13 présentaient un carcinome mammaire. Chez les souris témoins, 2 adénomes pulmonaires ont été comptabilisés mais aucun carcinome.

Dans les études de Biancifiori et Caschera (1962), des carcinomes mammaires ont été observés chez les souris femelles BALB/c (1/20) et chez les souris pseudo-gestantes (accouplement des femelles vierges avec des mâles vasectomisés) BALB/c (13/24). Les souris ont été exposées par gavage 2 fois par semaine pendant 15 semaines à 0,5 % de dibenzo[a,h]anthracène dans de l'huile d'olive (dose totale 15 mg/animal). Il faut toutefois noter que des carcinomes mammaires ont été observés chez les souris pseudo-gestantes non traitées au dibenzo[a,h]anthracène (2/30 souris) et que dans une étude antérieure (Biancifiori *et al.*, 1959). Aucun carcinome mammaire n'a été constaté chez les souris femelles BALB/c vierges traitées au dibenzo[a,h]anthracène.

Enfin, une étude a montré qu'une simple dose de 1,5 mg de dibenzo[a,h]anthracène administrée par gavage dans du polyéthylène glycol induisait des papillomes du préestomac chez 2 souris mâles Swiss sur 42 étudiées, 30 semaines après l'exposition au dibenzo[a,h]anthracène (Berenblum et Haran, 1955).

Par voie cutanée, il a été montré que l'application de dibenzo[a,h]anthracène à des doses comprises entre 0,001 (0,0012 mg/kg/j) et 0,1 % sur la peau des souris Swiss entraînait des carcinomes et des papillomes sur la zone où le dibenzo[a,h]anthracène a été appliqué (Wynder et Hoffmann, 1959). Pour les doses les plus faibles, l'augmentation des papillomes et des carcinomes est dose dépendante, alors qu'à la dose la plus importante, le taux de carcinomes et de papillomes diminue, reflétant ainsi la toxicité du dibenzo[a,h]anthracène et l'augmentation du nombre d'animaux morts après le traitement.

Dans une autre étude, 50 souris femelles NMRI ont été exposées par voie cutanée (application sur le dos des souris) à différentes doses de dibenzo[a,h]anthracène (0, 136, 448 ou

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

1 358 nmol) dans de l'acétone, 3 fois par semaine pendant 112 semaines. Des papillomes ont été respectivement observés dans 6, 8 et 32 % des groupes traités (Platt *et al.*, 1990).

Une injection sous-cutanée de dibenzo[a,h]anthracène (308 nmol/animal) chez des souris NMRI adultes a entraîné la formation de fibrosarcomes au point d'injection (Platt *et al.*, 1990). Chez des souris MNRI de 2 jours, 400 nmol de dibenzo[a,h]anthracène ont été injectés par voie sous-cutanée. A 40 semaines, 92 % des souris ont développé des adénomes pulmonaires (Platt *et al.*, 1990). L'étude de Flesher *et al.* (2002) a confirmé la cancérogénicité du dibenzo[a,h]anthracène. En effet, l'injection sous cutanée de 20 doses de 1 µmol de dibenzo[a,h]anthracène, administrée à raison de 3 doses par semaine, induit chez tous les rats Sprague-Dawley femelles traités 33 semaines après l'arrêt de l'exposition des sarcomes.

Certaines études ont été réalisées afin de connaître le pouvoir initiateur ou promoteur du dibenzo[a,h]anthracène. L'application de dibenzo[a,h]anthracène suivie d'une promotion avec de l'acétate de tétradécanoyl phorbol (TPA) pendant 25 semaines induit une augmentation des tumeurs de la peau. Cette augmentation est dose dépendante et est décelée à partir de 0,028 µg de dibenzo[a,h]anthracène (Buening *et al.*, 1979a). Dans une autre étude d'initiation et de promotion, les souris femelles NMRI (50) ont été exposées par voie cutanée à 0, 300, et 600 nmol de dibenzo[a,h]anthracène. Sept jours après cette application, du TPA a été appliqué sur la peau des souris, 2 fois par semaine pendant 25 semaines. Dans cette étude, le dibenzo[a,h]anthracène est un initiateur de tumeur pour la plus forte dose testée (600 nmol).

Caractère génotoxique :

Le dibenzo[a,h]anthracène a été examiné par l'Union Européenne mais n'a pas été classé (JOCE, 2004). Une étude *in vivo* réalisée chez des hamsters chinois a montré que le dibenzo[a,h]anthracène induisait des échanges de chromatides sœurs mais pas d'aberrations chromosomiques. Par contre, la plupart des études *in vitro* montrent que le dibenzo[a,h]anthracène induit une détérioration de l'ADN et des mutations (Andrews *et al.*, 1978 ; Hermann, 1981 ; Huberman, 1975 ; Mersch-Sundermann *et al.*, 1992a, b).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union Européenne : le dibenzo [a,h] a été examiné mais non classé (JOCE, 2004).

Études chez l'homme

Chez l'homme, aucune étude ne traite de l'effet du dibenzo[a,h]anthracène sur la reproduction et le développement et ceci quelle que soit la voie d'exposition.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Études chez l'animal

Aucune étude concernant l'effet du dibenzo[a,h]anthracène par voie pulmonaire ou cutanée sur la reproduction ou le développement n'a été réalisée chez l'animal.

Chez l'animal, seul l'effet du dibenzo[a,h]anthracène par voie orale sur la reproduction et le développement a été étudié. Une étude ancienne réalisée chez le rat a montré que l'exposition par voie orale au dibenzo[a,h]anthracène pouvait avoir une incidence sur la reproduction. Ainsi, l'administration par voie orale de 5 mg/rat de dibenzo[a,h]anthracène tous les jours à partir du premier jour de gestation induit une augmentation de la mortalité chez les fœtus et du taux de résorption. Ce traitement peut également affecter la fertilité à venir des mères (Wolfe et Byran, 1939). Il faut rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats, car les auteurs soulignent le faible nombre d'animaux étudiés. Une étude, seulement rapportée sous forme de résumé, suggère que le dibenzo[a,h]anthracène ou ses métabolites peuvent traverser la barrière placentaire (Reno, 1969).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) établit une 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.

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

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

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence	Année de révision
Dibenzo[a,h]anthracène	RIVM	Orale	CR _{oral} = 5.10 ⁻⁴ mg/kg/j	2001
	OEHHA	Inhalation	ERU _i = 1,2.10 ⁻³ (µg/m ³) ⁻¹	2002
		Orale	ERU _o = 4,1 (mg/kg/j) ⁻¹	2002

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

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

Cette concentration correspond à un excès de risque cancérigène de 1 :10⁴ pour une exposition continue durant toute la vie. Elle a été calculée en multipliant le CR_{oral} établi pour le benzo[a]pyrène par le FET (facteur d'équivalence toxique) du dibenzo[a,h]anthracène. Le CR_{oral} établi pour le benzo[a]pyrène est issu des données d'une étude expérimentale par gavage au benzo[a]pyrène chez le rat (0, 3, 10 et 30 mg/kg/j durant 2 ans, 5 j/sem) (Kroese et al., 1999). Une augmentation dose-dépendante de l'incidence de tumeurs a été observée dans de nombreux organes et tissus, notamment le foie et l'estomac mais également l'œsophage, la peau, la glande mammaire, le canal auditif, la cavité orale, l'intestin grêle et les reins. Les auteurs ont conclu à un excès de risque cancérigène de 1 :10⁴ pour une exposition vie entière à 0,5 µg benzo[a]pyrène/kg/j. Le RIVM considère une valeur de 1 pour le potentiel cancérigène relatif du dibenzo[a,h]anthracène par rapport au B[a]P (FET). Ainsi, un CR_{oral} de 5.10⁻⁴ mg/kg/j a été calculé pour le dibenzo[a,h]anthracène.

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

L'OEHHA propose un ERU_i de 1,2.10⁻³ (µg/m³)⁻¹ pour une exposition par inhalation et un ERU_o de 4,1 (mg/kg/j)⁻¹ pour une exposition par voie orale (2002).

Ces valeurs ont été établies à partir d'une étude de cancérogenèse expérimentale chez la souris, exposée par voie orale via l'eau de boisson au dibenzo[a,h]anthracène (Snell et Stewart, 1962). Une augmentation de l'incidence des carcinomes alvéolaires a été notée chez les mâles (témoins : 0/25 ; dose 28,3 mg/kg/j : 14/21).

A partir de ces données, un ERU_o de 4,1 (mg/kg/j)⁻¹ a été calculé en utilisant un modèle multiétapes linéarisé. Les facteurs d'équivalence classiques (poids moyen adulte : 70 kg et volume respiratoire journalier 20 m³) ont été utilisés pour définir un risque par inhalation, en faisant l'hypothèse que l'absorption du dibenzo[a,h]anthracène et son potentiel cancérigène sont similaires par les deux voies.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce chapitre 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

Aucune donnée fiable de toxicité aiguë du dibenzo[a,h]anthracène sur organismes aquatiques ou terrestres n'a pu être trouvée dans les bases de données consultées.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

Aucune donnée fiable de toxicité chronique du dibenzo[a,h]anthracène sur organismes aquatiques ou terrestres n'a pu être trouvée dans les bases de données consultées.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Classification - Milieu de travail

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

Indications de danger : T, N

Phrases de risque : R 45 - 50/53

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

Limites de concentration

$C \geq 25 \%$	T, N; R45-50/53
$2,5 \% \leq C < 25 \%$	T, N; R45-51/53
$0,25 \% \leq C < 2,5 \%$	T; R45-52/53
$0,01 \% \leq C < 0,25 \%$	T; R45

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

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 - 1520 - 1521 - 2420 - 2521 - 2540 - 2541 - 2542

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail

Notes documentaires INRS ND 2098 "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2245-202-06 "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.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

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.

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.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

OMS

Directives de qualité pour l'air (2000).

L'OMS a établi un Excès de Risque Unitaire par inhalation (ERU_i) pour un mélange de HAPs. Cet ERU_i correspond à la probabilité de développer un cancer du poumon après une exposition vie entière à un mélange de HAPs. Les effets induits sont attribués au seul benzo[a]pyrène retenu alors comme indicateur. L'ERU_i établi par l'OMS est de $8,7 \cdot 10^{-2} / \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzo[a]pyrène.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Aucune valeur biologique n'est disponible pour le dibenzo[a,h]anthracène.

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND*
Urine	ND*
Cheveux	ND*
Placenta	ND*

*Non disponible

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

Compte tenu de l'absence de données de toxicité expérimentales fiables, aucune valeur de concentration prévisible pour l'environnement ne peut être calculée.

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

6.1 Familles de substances

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

6.2 Principes généraux

6.2.1 Eau

Prélèvement

Les échantillons d'eau sont prélevés dans des flacons en verre brun munis de bouchons en téflon. Le volume prélevé doit être de 0,5 ou 1 L. Pour les eaux du robinet, il convient de

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

laisser couler l'eau quelques minutes avant de remplir le flacon. Pour les eaux de surface, le flacon doit être immergé dans la masse d'eau et rempli en évitant de prélever la couche d'eau superficielle. Pour les échantillons d'eau chlorés, du thiosulfate doit être ajouté au moment du prélèvement. Les échantillons sont ensuite transportés et/ou stockés à environ +4 °C et à l'abri de la lumière. L'extraction doit être effectuée dans les 24 heures suivant le prélèvement. Si tel n'est pas le cas, il est conseillé d'ajouter le solvant d'extraction directement dans la bouteille de prélèvement et d'agiter les deux phases. Ce pré-traitement permet d'allonger la durée de stockage avant extraction à 72 heures.

Extraction

Les HAP contenus dans 100 à 1 000 mL d'eau sont extraits en deux étapes successives par extraction liquide/liquide avec un solvant organique apolaire à peu polaire, tels que l'hexane, le cyclohexane ou le dichlorométhane. Pour des eaux usées (eaux de station d'épuration, eaux de rejet industriel) ou fortement concentrées en HAP, il est conseillé d'effectuer l'extraction sur l'échantillon d'eau dilué avec de l'eau distillée. L'extrait est ensuite séché sur sulfate de sodium anhydre et reconcentré à l'évaporateur rotatif, puis sous flux d'azote. Si nécessaire, pour des eaux de surface ou autres échantillons d'eaux contaminées, l'extrait est purifié sur micro-colonne phase alumine/sulfate de sodium ou gel de silice. Puis, en fonction de la technique choisie pour l'analyse et le dosage des solutés, après reconcentration des extraits, les HAP sont re-dissous dans un solvant approprié.

Remarque : Les HAP étant des composés facilement adsorbés sur les matières en suspension (MES), lors de l'analyse d'eaux usées chargées en MES, la totalité de l'échantillon (i.e. eau non filtrée) doit être analysée. Dans le cas d'eaux de surface, une différenciation entre les concentrations en HAP dissout et non dissout peut s'avérer souhaitable. Ainsi pour une charge importante en matière en suspension (à titre indicatif, MES supérieures à 200 mg/L), il est recommandé de filtrer l'eau et d'extraire séparément la fraction dissoute et la fraction particulaire.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C₁₈, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe,
- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID), avec un dosage par étalonnage externe ou interne,
- Soit par chromatographie sur couche mince haute performance couplée à une détection par fluorimétrie (CCMHP/fluorimétrie).

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

6.2.2 Air

Prélèvement

Air ambiant : Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe en propulsant l'air à un débit maximal de 225 L/min à travers un filtre à particules fines (diamètre 102 mm) puis à travers un piège à sorption constitué par de la mousse polyuréthane (PUF) ou de la résine polymère en polystyrène/divinylbenzène (XAD-2). Le volume d'air prélevé ne doit pas dépasser 350 m³.

Air des lieux de travail : L'atmosphère à étudier est aspirée au moyen d'une pompe à travers un dispositif de collecte constitué par un porte filtre et un filtre (de diamètre 25 ou 37 mm). Le prélèvement est effectué sur une durée de 4 heures ou plus à un débit généralement de 1 à 1,09 L/min.

Émission de sources fixes : Un échantillon d'air est prélevé de manière isocinétique (avec ou sans division de débit) ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre (choisi en fonction de la température et de la nature physico-chimique des gaz échantillonnés), la fraction gazeuse est piégée dans un piège à vapeur par condensation et adsorption sur support solide constitué de résine polymère de polystyrène/divinylbenzène (XAD-2) ou tout autre support de performance équivalente.

Extraction

Les filtres et les cartouches d'adsorbant sont extraits par un solvant organique, généralement le dichlorométhane, dans un extracteur de type soxhlet ou bien dans des cuves à ultrasons. L'extrait est ensuite concentré soit par Kuderna-Danish, soit à l'évaporateur rotatif, puis sous flux d'azote. Avant l'analyse, l'extrait est éventuellement purifié sur micro-colonne de silice ou bien par lavage à l'eau suivi d'une ré-extraction des analytes par un solvant.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C₁₈, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe,
- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID) ou à un spectromètre de masse (CPG/SM), avec un dosage par étalonnage externe ou interne (utilisation de HAP deutériés ou d'hydrocarbures paraffiniques ou polyaromatiques comme étalons internes).

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

6.2.3 Sols

Prélèvement

Les échantillons de sols doivent être prélevés dans des bocaux hermétiques en verre, puis transportés et conservés à l'obscurité et au froid (4 ± 2 °C). Pour la recherche de HAP peu volatils, tel que le dibenzo[a,h]anthracène, les échantillons peuvent être séchés et broyés avant extraction.

Extraction

Selon la technique d'analyse utilisée par la suite et selon le degré de pollution de l'échantillon étudié, les HAP contenus dans un sol sont extraits :

- Par un solvant d'extraction polaire (solution à base de méthanol ou acétone puis éther de pétrole) sous l'effet d'une agitation mécanique. Après filtration ou décantation, l'extrait est analysé. Ce type d'extraction convient pour des dosages immunoenzymatiques ou pour des sols faiblement pollués analysés ensuite par chromatographie en phase liquide. Dans ce dernier cas, préalablement à l'analyse, l'extrait est purifié (lavage à l'eau, séchage et reconcentration de la phase organique avant une éventuelle purification complémentaire sur micro-colonne) ;
- Par un solvant d'extraction faiblement polaire (toluène) dans un extracteur de type soxhlet pendant 4 à 8 heures, pour des sols fortement pollués analysés par la suite en chromatographie en phase liquide ;
- Par extraction thermique directe opérée par chauffage de l'échantillon à 340°C pendant 3 min dans une chambre d'extraction thermique, les composés étant ensuite piégés par cryogénie en tête de colonne analytique puis analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Dosage

L'analyse et le dosage des HAP sont effectués :

- Soit par chromatographie en phase liquide (sur phase inverse, colonne greffée C₁₈, phase mobile méthanol ou acétonitrile/eau en isocratique ou en gradient) couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe,
- Soit par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM), avec un dosage par étalonnage interne,
- Soit par dosage immunoenzymatique.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

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

Domaine d'application

La présente norme internationale spécifie les procédures de prélèvement, d'extraction et d'analyse permettant de déterminer la concentration, dans l'air ambiant, de 22 HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène. Elle décrit le prélèvement des phases gazeuse et particulaire de manière séparée puis leur analyse simultanée. Elle s'applique à l'étude de volume important d'échantillon (100 à 250 L/min) et permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,5 ng/m³ pour un volume de prélèvement de 350 m³. Des tests de validation ont été conduits pour des périodes d'échantillonnage de 24 h (fidélité ± 25 %, incertitude globale ± 50 %).

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, la phase particulaire étant retenue sur des filtres et la phase gazeuse piégée sur des supports solides. Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet. Après reconcentration, l'extrait est analysé par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (étalons internes : 5 composés deutériés). La concentration combinée de HAP dans l'air répartis en phase gazeuse et en phase particulaire est ainsi mesurée.

Interférences

Les interférences susceptibles de perturber les performances de la méthode peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie et également à la matrice étudiée (co-extraction d'impuretés). Certains composés, tels que les HAP alkylés (notamment problème de coélution de l'acénaphène méthylique avec le fluorène) ou les HAP hétéroatomiques (quinoléine par exemple), peuvent plus particulièrement être gênants. L'exposition des échantillons à la chaleur, à l'ozone, au dioxyde d'azote ou aux rayonnements ultraviolets, à une étape quelconque du prélèvement, du stockage et de l'analyse, peut entraîner une dégradation des HAP recherchés. La fumée de tabac dans le laboratoire ou dans des parties contiguës peut être la cause d'une contamination des échantillons.

B/ US EPA Method TO-13A (janvier 1999) - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Domaine d'application

Cette méthode spécifie les procédures de prélèvement, d'extraction et d'analyse permettant de déterminer la concentration, dans l'air ambiant, de 19 HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène. Elle décrit le prélèvement des phases gazeuse et particulaire de manière séparée puis leur analyse simultanée. L'utilisation de techniques de prélèvement de grand volume (0,22 m³/min) est préconisée. Classiquement, le volume et la durée de prélèvement sont respectivement de 300 m³ et 24 heures.

Principe

Un échantillon d'air est directement prélevé à l'aide d'une pompe, la phase particulaire étant retenue sur un filtre et la phase gazeuse piégée sur un support solide (cartouche en mousse de polyuréthane). Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet. Après reconcentration et purification sur micro-colonne de gel de silice, l'extrait est à nouveau reconcentré puis analysé par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (utilisation de HAP deutériés comme étalons internes). La concentration combinée de HAP dans l'air répartis en phase gazeuse et en phase particulaire est ainsi mesurée.

Interférences

Les interférences susceptibles de perturber les performances de la méthode peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie et également à la matrice étudiée (co-extraction d'impuretés pouvant rendre nécessaire la purification supplémentaire de l'extrait). L'exposition des échantillons à la chaleur, à l'ozone, au dioxyde d'azote ou aux rayonnements ultraviolets, à une étape quelconque du prélèvement, du stockage et de l'analyse, peut entraîner une dégradation des HAP recherchés.

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

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer une valeur moyenne de concentration sur un temps donné de prélèvement. Elle est applicable à la vérification du respect des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME). En revanche, elle ne permet pas de faire le suivi des variations instantanées d'une pollution. La limite de détection mentionnée est de 1 ng/m³.

Principe

L'atmosphère à étudier est prélevée sur un filtre, qui est ensuite extrait au dichlorométhane dans un extracteur de type Soxhlet. L'extrait est concentré, puis éventuellement purifié et repris dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie, qui peut être, soit la CLHP/UV et fluorimétrie, soit la CPG/FID.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Interférences

Non mentionnées.

D/ XP X 43-329 (avril 1995) : Émission des sources fixes - Prélèvement et mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et des goudrons à l'émission.

Domaine d'application

Cette méthode permet la détermination des HAP dont le dibenzo[a,h]anthracène émis par les sources canalisées. Elle s'applique aux effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et en goudrons et peut être employée pour des niveaux de concentrations supérieurs à 0,1 µg/m³.

Principe

L'échantillon d'air est prélevé de manière isocinétique (avec ou sans division de débit) ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre et la fraction gazeuse est piégée sur un support solide. Le filtre et la cartouche d'adsorbant sont extraits simultanément dans un extracteur de type Soxhlet ou aux ultrasons. L'extrait est concentré, puis éventuellement purifié et repris dans un solvant adapté à la technique d'analyse choisie, qui peut être, soit la CLHP/fluorimétrie, soit la CPG/FID.

Interférences

Non mentionnées.

E/ NF ISO DIS 17993 (version de février 2000) : Qualité de l'eau - Détermination des 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par CLHP avec détection fluorescence.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 15 HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène, dans les eaux potables et les eaux de surface. Elle peut être étendue à l'analyse d'autres HAP si des essais au laboratoire permettent de démontrer son applicabilité à ces composés supplémentaires. Les limites de détection mentionnées sont de 0,005 µg/L et de 0,01 µg/L, respectivement pour les eaux potables et pour les eaux de surface.

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide à l'hexane. Après séchage, reconcentration et éventuellement purification sur micro-colonne de silice, le solvant est échangé par du méthanol ou de l'acétonitrile et l'extrait est analysé par CLHP/fluorimétrie.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Pour des eaux usées (STEP, eaux de rejet industriel) ou fortement concentrées en HAP, l'extraction est effectuée sur l'échantillon dilué au 1/2 avec de l'eau distillée.

Interférences

Les interférences peuvent être liées à l'échantillonnage et à l'extraction. Les récipients d'échantillonnage et de stockage doivent être constitués de matériaux inertes tels que verre ou acier. Il est recommandé de ne pas utiliser de matières plastiques ou toutes autres matières organiques à cause de leur capacité d'adsorption générant des pertes en HAP. De même pour les échantillonneurs automatiques, il convient d'éviter l'emploi de tubes en silicone ou en caoutchouc. L'évaporation à sec des extraits peut générer des pertes sévères en HAP à 2 ou 3 noyaux.

D'autres interférences peuvent résulter de l'analyse par CLHP. Ainsi tout composé donnant lieu ou atténuant la fluorescence et ayant des propriétés chromatographiques similaires à celles des HAP recherchés peut interférer. En particulier, on signalera des interférences liées à la présence d'autres HAP : problème de séparation pour le naphthalène et le phénanthrène et pour le dibenzo[ah]anthracène et l'indéno[1, 2, 3-cd]pyrène, pics incomplètement résolus. De même, le pérylène est incomplètement résolu du benzo[b]fluoranthène, mais à une longueur d'onde adéquate le pic du pérylène peut être supprimé. Les résidus de solvants employés pour le prétraitement de l'échantillon (hexane, acétone, dichlorométhane) interfèrent sur la qualité de la séparation chromatographique (pic plus large, voire dédoublement de pics) surtout pour les HAP à 2 à 3 noyaux). La présence d'oxygène dissous dans la phase mobile ou éluant peut réduire l'intensité de fluorescence de certains HAP ; il faut donc maintenir la teneur en oxygène dissous la plus faible et la plus constante possible en dégazant l'éluant avec de l'hélium ou sous vide.

Enfin, au cours du prélèvement, de l'extraction et de l'analyse, les échantillons doivent être protégés de l'exposition à la lumière directe du soleil, qui peut entraîner la dégradation des HAP.

F/ US EPA method 610 - Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater : Polynuclear aromatic hydrocarbons.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 16 HAP, dont le dibenz[a,h]anthracène, dans les eaux de rejet municipales ou industrielles. Pour le diben[a,h]anthracène, le rendement de la méthode est de l'ordre de 41 %, la limite de détection est de 30 ng/L. L'analyse par CPG/FID ne permet pas d'obtenir une résolution adéquate pour la séparation de l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène et du dibenzo[a,h]anthracène.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Principe

Les HAP sont extraits de l'eau par extraction liquide/liquide au dichlorométhane, les extraits sont ensuite séchés puis reconcentrés. L'analyse est effectuée soit par CLHP/UV et fluorimétrie, soit par CPG/FID. En fonction des échantillons étudiés, une procédure de purification des extraits sur gel de silice est également décrite.

Interférences

Des interférences peuvent être liées aux réactifs, aux solvants ou à la verrerie. La matrice étudiée peut également être source d'interférence. De plus, même si les méthodes chromatographiques ont été optimisées pour la détection des HAP, des problèmes d'interférences ou de co-élution peuvent être rencontrés lors de l'analyse de certains échantillons.

G/ US EPA method 8100 (septembre 1986) - Polynuclear aromatic hydrocarbons.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse de 24 HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène, à des concentrations de l'ordre du µg/L, dans les eaux et les sols.

Principe

La méthode décrit la séparation et l'analyse des HAP par CPG/FID. Cette analyse requiert la mise en œuvre préalable d'une étape d'extraction appropriée (US EPA method 3510 ou 3520 pour les eaux et method 3540 ou 3550 pour les sols). Avant dosage, il est recommandé de confirmer l'identité des composés détectés par CPG/SM.

Interférences

Des problèmes d'interférences peuvent être dus aux solvants, aux réactifs ou à la verrerie. Les réactifs et solvants doivent être de haute pureté. Il peut être nécessaire de distiller les solvants pour les purifier. Il convient de montrer par l'analyse de blanc de verrerie que tout le matériel utilisé est exempt d'interférence.

Des interférences peuvent également provenir de la matrice particulière analysée. Il est alors possible de recourir à une purification complémentaire soit classique soit spécifique en fonction du problème rencontré.

H/ US EPA method 8310 (septembre 1986) - Polynuclear aromatic hydrocarbons.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à l'analyse, dans les eaux et les sols, de 16 HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène, à des limites de concentrations variant de la dizaine de ng/L à la dizaine de µg/L selon la matrice (eau de boisson ou souterraine, sol). Des essais interlaboratoires sur des eaux de référence, des eaux potables, des eaux de surface et des eaux de rejet industriel ont montré que la précision et la justesse de la méthode étaient davantage dépendantes du niveau de concentration analysé sur une gamme variant de 0,1 à 500 µg/L que de la matrice testée.

Principe

La méthode décrit la séparation et l'analyse des HAP par CLHP/UV et fluorimétrie. Cette analyse requiert la mise en œuvre préalable d'une étape d'extraction appropriée (US EPA method 3510 ou 3520 pour les eaux et méthode 3540 ou 3550 pour les sols).

Interférences

Des problèmes d'interférences peuvent être dus aux solvants, aux réactifs ou à la verrerie. Les réactifs et solvants doivent être de haute pureté. Il peut être nécessaire de distiller les solvants pour les purifier. Il convient de montrer par l'analyse de blanc de verrerie que tout le matériel utilisé est exempt d'interférence.

Des interférences peuvent également provenir de la matrice particulière analysée. Il est alors possible de recourir à une purification complémentaire soit classique soit spécifique en fonction du problème rencontré. Les autres HAP présents ainsi que les artéfacts liés à la matrice peuvent interférer sur l'analyse.

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

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination des 16 HAP de la liste US EPA, dont le dibenzo[a,h]anthracène, dans des échantillons de sols. Il s'agit d'une méthode de criblage rapide sur le terrain afin de positionner les échantillons relativement à un ou plusieurs seuils préétablis (par rapport au bas de gamme qui est 1 mg/kg et en général également par rapport à des concentrations de 10 et 100 mg/kg). Cette technique constitue donc un indicateur rapide de la présence éventuelle de HAP dans un sol. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs et doivent être par la suite confirmés ou précisés par des analyses plus fines en laboratoire.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Principe

La méthode décrit la collecte des échantillons, puis leur extraction par agitation dans une solution d'extraction (solution à base de méthanol) suivie d'une filtration et d'une dilution. La concentration en HAP dans les échantillons est ensuite évaluée par dosage immunoenzymatique (double réaction immunologique et enzymatique). Le dosage se fait en comparant la réponse obtenue pour l'échantillon à celle donnée par des étalons de HAP. Le résultat s'exprime en référence à un intervalle de concentrations défini en fonction des étalons.

Interférences

Parmi les interférences signalées figurent les acides humiques, le fer, le pH, les matières en suspension. La probabilité d'avoir de faux résultats négatifs est non négligeable car l'étape d'extraction est parfois limitante du fait d'une faible efficacité. A l'inverse, de faux résultats positifs peuvent aussi être obtenus en fonction de la plus ou moins grande spécificité des kits et de leur affinité notamment pour des HAP substitués ou des composés aromatiques chlorés. Aucune information n'est disponible sur l'affinité de ces kits vis à vis des intermédiaires de dégradation biologique des HAP.

J/ US EPA method 4035 (décembre 1996) - Soil screening for polynuclear aromatic hydrocarbons by immunoassay.

Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination des 16 HAP de la liste US EPA, dont le dibenzo[a,h]anthracène, dans des échantillons de sols. Il s'agit d'une méthode de criblage rapide sur le terrain permettant de déterminer rapidement si la concentration en HAP est supérieure ou inférieure à 1 mg/kg.

Principe

La méthode décrit la collecte des échantillons, puis leur extraction et le dosage immunoenzymatique (double réaction immunologique et enzymatique) des HAP par comparaison de la réponse obtenue pour l'échantillon à celle donnée par des étalons de HAP.

Interférences

Tout composé ayant une structure chimique proche de celle des HAP (alkyl HAP, HAP halogénés, HAP substitués) est susceptible d'interférer dans la mesure. Les alkyl HAP, les composés aromatiques chlorés ainsi que d'autres composés aromatiques interagissent aussi sur les anticorps et contribuent donc à générer des faux résultats positifs. Les kits sont optimisés pour réagir avec les HAP à 3 à 4 noyaux. La sensibilité des kits vis à vis des autres HAP est assez variable.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

K/ US EPA method 8275A (décembre 1996) - Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS).

Domaine d'application

Il s'agit d'une méthode de détermination quantitative rapide des HAP, dont le dibenzo[a,h]anthracène, contenus dans un sol. La limite de quantification est estimée à 1 mg/kg et la limite de détection est de l'ordre de 0,01 à 0,5 mg/kg.

Principe

La méthode consiste en une extraction thermique directe des HAP contenus dans le sol suivie d'un piégeage cryogénique et d'une analyse par CPG/SM. Le dosage est effectué par étalonnage interne (utilisation de HAP deutériés ou marqués au ¹³C comme étalons).

Interférences

Il convient de vérifier l'absence d'interférence dans les blancs, les échantillons, les standards et les étalons internes. L'analyse d'échantillons de haute concentration peut entraîner l'apparition de pics fantômes (contamination du système) par saturation de la colonne analytique. Dans ce cas, il est nécessaire de reconditionner la colonne analytique et d'analyser à nouveau des blancs.

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

Domaine d'application

Cette norme décrit deux méthodes de détermination quantitative des HAP contenus dans un sol selon que l'échantillon est faiblement ou fortement pollué. La gamme de concentration couverte est de l'ordre de 1 à 100 voire 1 000 mg/kg.

Principe

Pour les échantillons faiblement pollués, l'extraction est effectuée sur sol humide par mise en contact de celui-ci avec un solvant d'extraction polaire (ajout en deux étapes d'acétone puis d'éther de pétrole) sous agitation mécanique. Après décantation les composés polaires et l'acétone sont éliminés par lavage de l'extrait à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium et reconcentrée, éventuellement une purification complémentaire sur phase alumine est opérée. L'éluat est concentré et l'éther de pétrole est totalement échangé avec de l'acétonitrile. Pour les échantillons fortement pollués, l'extraction est effectuée sur sol séché, avec du toluène, dans un extracteur de type soxhlet pendant 4 à 8 heures. Dans les deux cas, l'analyse et le dosage sont réalisés par CLHP/UV ou fluorimétrie. Le dosage est réalisé par étalonnage externe.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Interférences

Les performances de l'extraction peuvent être diminuées pour des sols contenant une quantité élevée de matières organiques. En fonction de la matrice, des interférences chromatographiques peuvent également apparaître. Il convient d'optimiser les conditions de séparation au cas par cas en fonction des échantillons analysés et de ne pas se fier uniquement à la qualité de la séparation obtenue pour l'analyse d'étalons.

6.3.2 Tableau de synthèse

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

7. BIBLIOGRAPHIE

Andrews A.W., Thibault L.H. and Lijinsky W. (1978) - The relationship between carcinogenicity and mutagenicity of some polynuclear hydrocarbons. *Mutat Res*, **51**, 3, 311-318.

ATSDR (1995) - Toxicological Profiles for substance - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

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, Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu. report 711 701 025.

Berenblum I. and Haran H. (1955) - The influence of croton oil and of polyethylene glycol-400 on carcinogenesis in the forestomach of the mouse. *Cancer Res*, **15**, 510.

Biancifiori C., Bonser G.M. and Caschera F. (1959) - The influence of pseudo-pregnancy on the induction of mammary tumors by methylcholanthrene in mice of BALB/c strain. *Br J Cancer*, **13**, 662-668.

Biancifiori C. and Caschera F. (1962) - The relation between pseudopregnancy and the chemical induction by four carcinogens of mammary and ovarian tumors in BALB/c mice. *Br J Cancer*, **16**, 722-730.

Bidleman T. (1988) - Processus atmosphériques. Le dépôt sec et humide des composés organiques sont commandés par leur division vapeur-article. *Sci Technol*, **22**, 361-367.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

Bock F.G. and Mund R. (1958) - A survey of compounds for activity in the suppression of mouse sebaceous glands. *Cancer Res*, **18**, 887-892.

Buening M.K., Levin W., Wood A.W., Chang R.L., Yagi H., Karle J.M., Jerina D.M. and Conney A.H. (1979a) - Tumorigenicity of the dihydrodiols of dibenzo[a,h]anthracene on mouse skin and in newborn mice. *Cancer Res*, **39**, 4, 1310-1314.

Buening M.K., Levin W., Karle J.M., Yagi H., Jerina D.M. and Conney A.H. (1979b) - Tumorigenicity of bay-region epoxides and other derivatives of chrysene and phenanthrene in newborn mice. *Cancer Res*, **39**, 12, 5063-5068.

Callahan M.A., Slimak M.W., Gabel N.W., May I.P. and Fowler C.F. (1979) - Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol II. Halogenated aliphatic hydrocarbons, halogenated ethers, monocyclic aromatics, phthalate esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrosamines and miscellaneous compounds. US Environmental Protection Agency. Washington DC673. EPA-440/4-79-029b;PB80 204381, 673pp.

C E (1996) - Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (European Commission) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for Official European Commission. Luxemburg.

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

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

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

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

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

CHEMFATE (2002) - Environmental Fate Data Base: Dibenz[a,h]anthracene. <http://esc.syrres.com/efdb.htm>.

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

Daniel P.M., Pratt O.E. and Prichard M.M. (1967) - Metabolism of labelled carcinogenic hydrocarbons in rats. *Nature*, **215**, 106, 1142-1146.

Doornaert B. and Pichard A. (2003) - HAPs - Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Verneuil en Halatte.64 pp.

EPRI (1988) - Chemical data for predicting the fate of organic compounds in water. Database In : Anonymous California: Tetra Techn.Inc. vol 2.

Flesher J.W., Horn J. and Lehner A.F. (2002) - Comparative carcinogenicity of picene and dibenz[a,h]anthracene in the rat. *Biochem Biophys Res Commun*, **290**, 275-279.

Freitag D., Ballhorn L., Geyer H. and Korte F. (1985) - Environmental Hazard Profile of Organic Chemicals. *Chemosphere*, **14**, 1589-1616.

Gershbein L.L. (1975) - Liver regeneration as influenced by the structure of aromatic and heterocyclic compounds. *Res Commun Chem Pathol Pharm*, **11**, 3, 445-466.

Guide de la chimie (1999) - Dibenz[a,h]anthracène. Paris, CHIMEDIT.

Haddow A., Scott C.M. and Scott J.D. (1937) - The influence of certain carcinogenic and other hydrocarbons on body growth in the rats. *Proc. R. Soc., London Ser. B*, **122**, 477-507.

Hassett J.J., J.C. M., Banwart W.L. and Wood S.G. (1980) - Sorption Properties of Sediments and Energy Related Pollutants Office of Research and Development, Athens, Georgia, 133pp. EPA-600/3-80-041.

Heidelberger C. and Weiss S.M. (1951) - The distribution of radioactivity in mice following administration of 3,4-benzpyrene-5-C¹⁴ and 1,2,5,6-dibenzanthracene-9,10-C¹⁴. *Cancer Res.*, **11**, 885-891.

Hermann M. (1981) - Synergistic effects of individual polycyclic aromatic hydrocarbons on the mutagenicity of their mixtures. *Mutat Res*, **90**, 4, 399-409.

Hoch-Ligeti C. (1941) - Studies on the changes in the lymphoid tissue of mice treated with carcinogenic and noncarcinogenic hydrocarbons. *Cancer Res.*, **1**, 484-488.

HSDB (2001) - Dibenz[a,h]anthracene. Hazardous Substances Data Bank National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002) - Dibenz[a,h]anthracene. Hazardous Substances Data Bank National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Huberman E. (1975) - Mammalian cell transformation and cell-mediated mutagenesis by carcinogenic polycyclic hydrocarbons. *Mutat Res*, **29**, 2, 285-291.

IARC (1983) - Polynuclear Aromatic Compounds Part1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, International Agency for Research on Cancer, vol 32, p 299.

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, p 61.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

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

Konig J. *et al.*, (1985) - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism. M. Cooke and A. J. Dennis. Columbus, Battelle Press, 739-749.

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

Lasnitzki A. and Woodhouse D.L. (1944) - The effect of 1,2,5,6-dibenzanthracene on the lymph-nodes of the rat. *J Anat*, **78**, 121-129.

Lee B.M. and Strickland P.T. (1993) - Antibodies to carcinogen-DNA adducts in mice chronically exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Immunol Lett*, **36**, 2, 117-123.

Leversee G.J., Landrum P.F., Giesy J.P. and Fannin T. (1983) - Humic acids reduce bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Can J Fish Aquatic Sci*, **40**, 63-69, 63-69.

Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. (1990) - Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, American Chemical Society, pp. 4-9, 5-4, 5-10, 17-14, 17-15, 15-11 to 15-29

Malins C. (1977) - Metabolism of aromatic hydrocarbons in marine organisms - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Health and Welfare Canada. *Ann NY Acad Sci*, **298**, 482-496.

Malaney G.W., Lutin P.A., Chibulka J.J. and Hickerson L.H. (1967) - Resistance of carcinogenic organic compounds to oxidation by activated sludge. *J Water Pollut Contr Fed*, **39**, 12, 2020-2029.

Merck (1996) - Dibenz[a,h]anthracene. 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 305, 12th Ed.

Mersch-Sundermann V., Mochayed S. and Kevekordes S. (1992a) - Genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Escherichia coli* PQ37. *Mutation Research*, **278**, 1, 1-9.

Mersch-Sundermann V., Rosenkranz H.S. and Klopman G. (1992b) - Structural basis of the genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutagenesis*, **7**, 3, 211-218.

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

Nordqvist M., Thakker D.R., Levin W., Yagi H., Ryan D.E., Thomas P.E., Conney A.H. and Jerina D.M. (1979) - The highly tumorigenic 3,4-dihydrodiol is a principal metabolite formed from dibenzo[a,h]anthracene by liver enzymes. *Mol Pharmacol*, **16**, 643-655.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

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

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

OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria 202 - Selected non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org>.

Platt K.L., Pfeiffer E.H., Glatt H.R. and Oesch F. (1983) - Bacterial mutagenicity and carcinogenicity of potential metabolites of dibenzo[a,h]anthracene. *J Cancer Res Clin Oncol*, **105**, A23.

Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R., Doucette W.J. and Matthews J.E. (1990) - Fate of PAHs compounds in two soils types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ Toxicol Chem*, **9**, 187-195.

Penn A. and Snyder C. (1988) - Arteriosclerotic plaque development is 'promoted' by polynuclear aromatic hydrocarbons. *Carcinogenesis*, **9**, 2185-2189.

Platt K.L., Pfeiffer E., Petrovic P., Friesel H., Beermann D., Hecker E. and Oesch F. (1990) - Comparative tumorigenicity of picene and dibenz[a,h]anthracene in the mouse. *Carcinogenesis*, **11**, 10, 1721-1726. .

Prager J.C. (1995) - Dibenz[a,h]anthracene. Environmental contaminant Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, vol 1, pp. 588-590

Reno F.E. (1969) - Toxic effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in chicken embryos and mice. *Diss Abstr Int*, **B**, **29**, 4777.

Sanders G., Hamilton-Taylor J. and Kevin C.J. (1996) - PCB and PAH dynamics in a small rural lake. *Environ Sci Technol*, **30**, 2958-2966.

Santodonato J., Howard P. and Basu D. (1981) - Health and Ecological Assessment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Park Forest South, Illinois, Pathotox Publ. S. D. Lee and L. Grant, vol 5, p364.

Sims R.C. and Overcash M.R. (1983) - Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Res Rev*, **88**, 1-68.

Smith J.R. et al., (1993) - Treatment of organically contaminated groundwaters in municipal activated sludge systems. *Water Environ Res*, **65**, 804-818.

Snell K.C. and Stewart H.L. (1962) - Pulmonary adenomatosis induced in DBA/2 mice by oral administration of dibenz[a,h]anthracene. *J Natl Cancer Inst.*, **28**, 1043.

Snell K.C. and Stewart H.L. (1963) - Induction of pulmonary adenomatoses in DBA/2 mice in the orale admistration of dibenz[a,h]anthracene. *Acta Un Int Cancer.*, **19**, 692-694.

DIBENZO[a,h]ANTHRACÈNE

STF (1991) - Dibenzo[ah]anthracene Database (Soil Transport and Fate Database and Model Management System), Environmental Systems and Technologies. CD - vers 2.0.

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

US EPA (1996) - Soil Screening Guidance: Technical Background Document US Environmental Protection Agency. Washington, may 1996 167. Publication 9355.4-17A -EPA/540/R-95/128-PB96-963502. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

US EPA (IRIS) (1994) - Dibenz[a,h]anthracene - Reference dose for chronic oral exposure (RfD) - ERU_{eau}. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Verschueren K. (1996) - Dibenz[a,h]anthracene. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, pp. 683-6, 3rd Ed.

Wolfe J.M. and Byran W.R. (1939) - Effects induced in pregnant rats by injection of chemically pure carcinogenic agents. *Am J Cancer*, **36**, 359-368.

Wood A.W., Levin W., Thomas P.E., R.D., Karle J.M., Yagi H. and Jerina D.M. (1978) - Metabolic activation of dibenzo[a,h]anthracene and its dihydrodiols to bacterial mutagens. *Cancer Res.*, **38**, 1967-1973.

Wynder E.L. and Hoffmann D. (1959) - A study of tobacco carcinogenesis : VII. The role of higher polycyclic hydrocarbons. *Cancer*, **12**, 1079-1086.