

Caractéristiques physico-chimiques & propriétés des PCB

Marc BABUT

Cemagref, UR « Biologie des
Écosystèmes aquatiques » -
Laboratoire d'écotoxicologie



Sommaire

- Un peu de chimie
- Usages des PCB
- Toxicologie et écotoxicologie des PCB
- Risques (normes de qualité)
- Discussion

Un peu de chimie (2)

- grande stabilité chimique et physique – faible réactivité
 - Stabilité thermique jusqu'à 1300°C environ
 - Excellentes propriétés diélectriques
 - Capacité adhésive / plastifiante
- peu solubles dans l'eau (solubilité de 1 mg.l⁻¹ à 0.0001 mg.l⁻¹)
 - log K_{OW} 4.3 (mono-CB) à 8.26 (déca-CB)
[Mackay, 1980]
- Semi-volatils

Brève histoire industrielle des PCB

- Synthèse décrite en 1881 ; production industrielle à partir de 1929
 - *Aroclor* (Monsanto, USA), *Clophen* (Bayer, D), *Phénoclor* ou *Pyralène* (Prodelec, F), *Kaneclor* (Kanegafuchi, J), *Fenclor* (Caffaro, I), *Sovol* (Caffaro, URSS), *Pyroclor* (Monsanto, UK) et *Delor* (Chemo, CZ)
 - Prod. cumulée $1.2 - 1.5 * 10^6$ tonnes [Breivik & al., 2002]
- Usages restreints aux systèmes clos après 1970, production arrêtée après 1985 et +

Usages des PCB (1)

1. Systèmes clos contrôlables
 - transformateurs et condensateurs
2. Systèmes clos non contrôlables
 - Fluides caloporteurs, liquides hydrauliques, pompes à vide
3. Systèmes ouverts non contrôlables
 - additifs stabilisants ou ignifugeants dans l'encre, la peinture, les matières plastiques
 - Joints de construction
 - ...

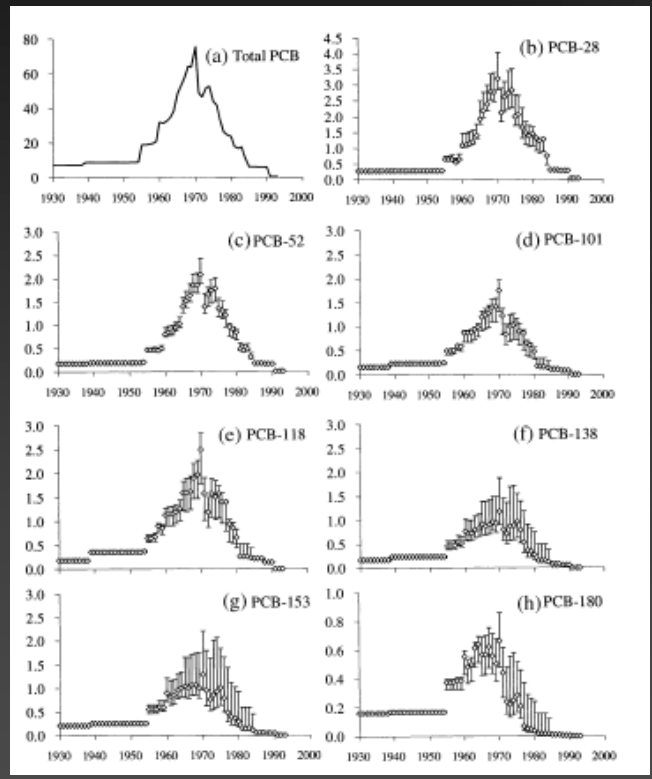
Usages des PCB (2)

France, 1973 – 1984 ; en tonnes

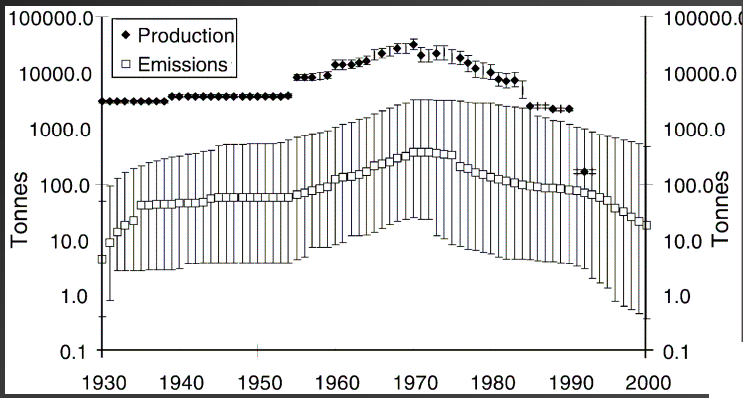
	1973	1976	1981	1984
Agents diélectriques : - transformateurs	2940	2286	989	732
- condensateurs	1300	429	327	34
Fluides caloporteurs et hydrauliques	150	5	0	0
Huiles de lubrification et de coupe	222	0	0	0
Plastifiants	557	0	0	0
Autres usages	115	0	0	0
TOTAL	5284	2720	1316	766

[source : OCDE]

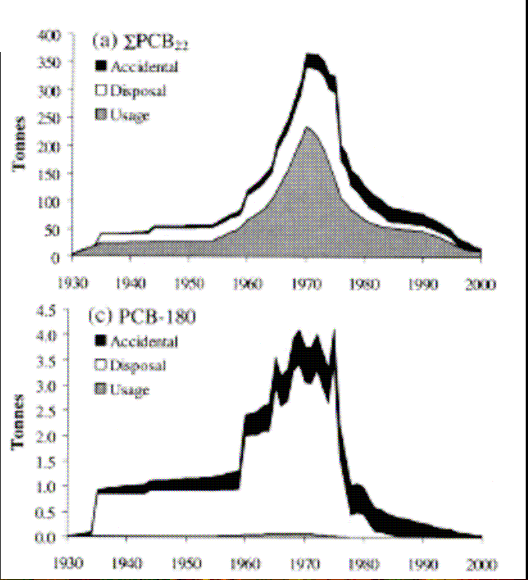
Estimation production / émissions



[Breivik et al. 2002a]



[Breivik et al. 2002b]

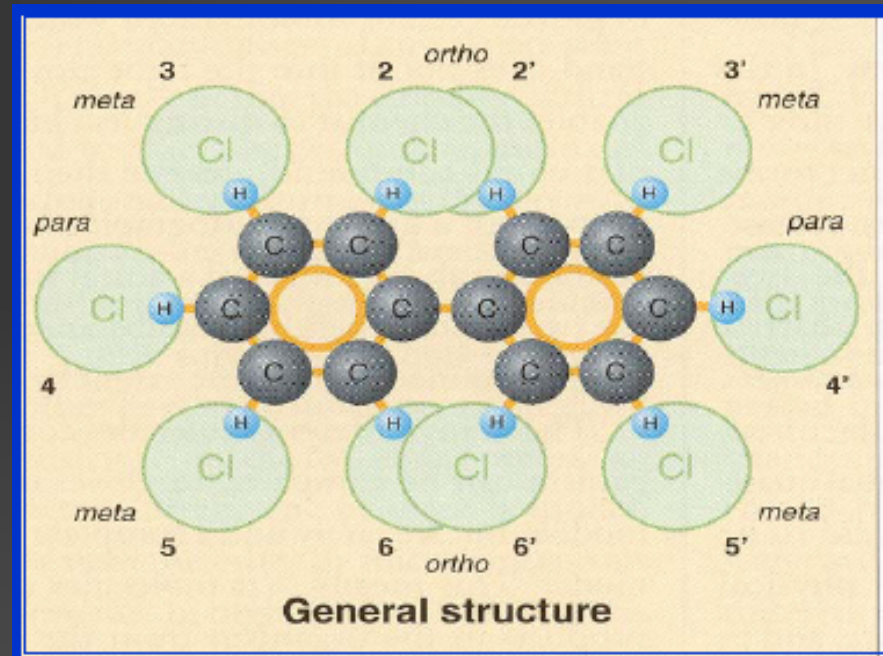


Vers la fin de l'histoire (industrielle) : réglementation

- Europe : interdiction des usages ouverts en 1979
 - France : interdiction / production et utilisation en 1987
 - Dérogation ⇒ transformateurs électriques, condensateurs mis en service avant 1987
 - Fin d'élimination programmée en 2010 – en centres agréés
- USA : production / usage interdit en 1985, ordonnance / élimination en 1995
- Certains pays n'ont pas de réglementation

Toxicologie (1)

- Propriétés liées au nombre et à la position des atomes Cl \Rightarrow induction du cytochrome P450
- Affinité décroissante au récepteur Ah
 - Méta + para
 - Mono-ortho
 - Di-ortho
- $\frac{1}{2}$ vie 1 – 6 ans



Toxicologie (2) - effets

- Coplanaires = “dioxin-like”:
 - Repro-toxicité, en particulier effet anti-œstrogénique
 - Immunotoxicité (lymphocytes)
 - Cancérogénèse
- Non co-planaires = “phenobarbital-like”:
 - Neuro-toxicité / Troubles du comportement
 - Perturbation endocrine (thyroïde)
 - Promotion de cancérogénèse

Écotoxicologie des PCB

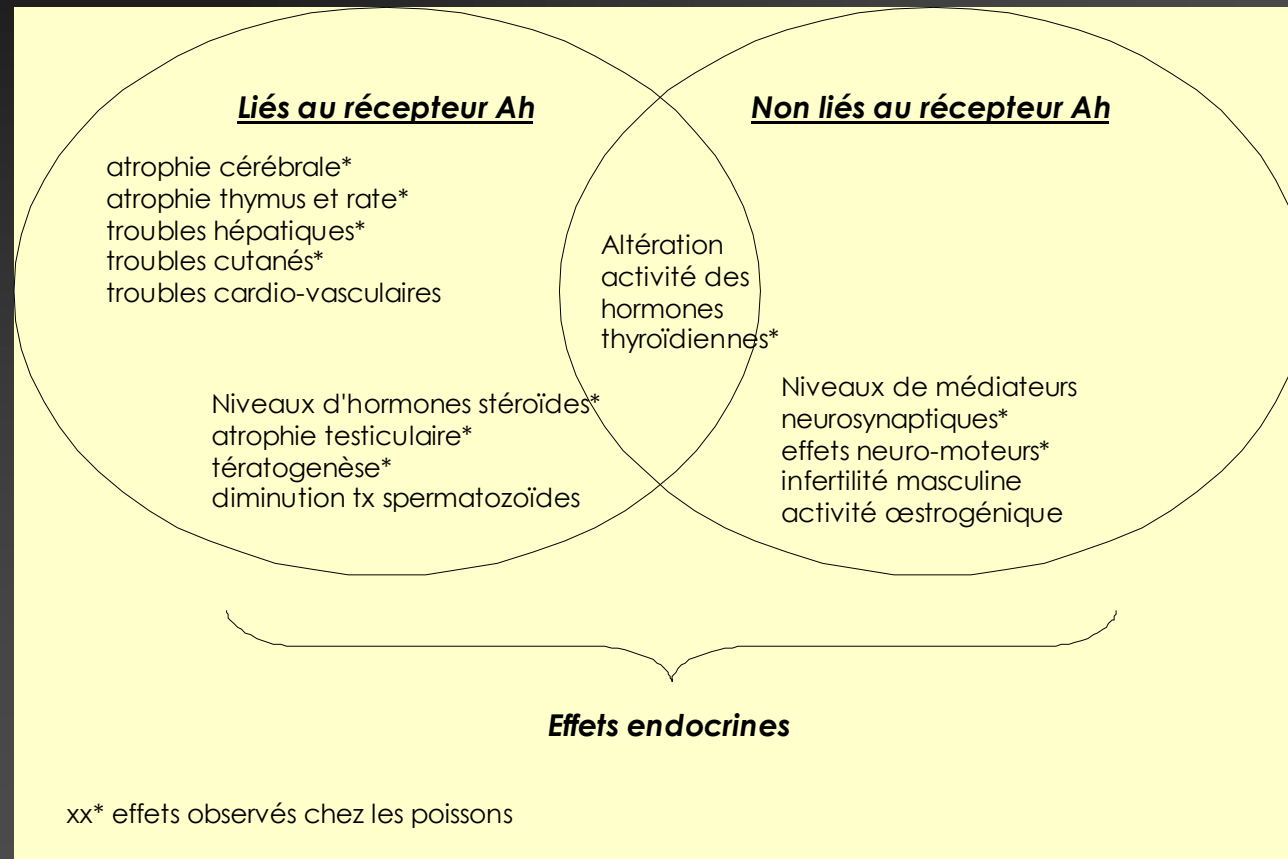
- Bioaccumulation – bioamplification
 - K_{OW} (log entre 3 et ≥ 7)
 - Facteur de bioconcentration (BCF), de bioaccumulation (BAF, BSAF)
 - Élimination diminue selon chloration
- Toxicité :
 - Invertébrés
 - Vertébrés (poissons, oiseaux)
 - Vertébrés (mammifères)

Écotoxicologie des PCB : poissons

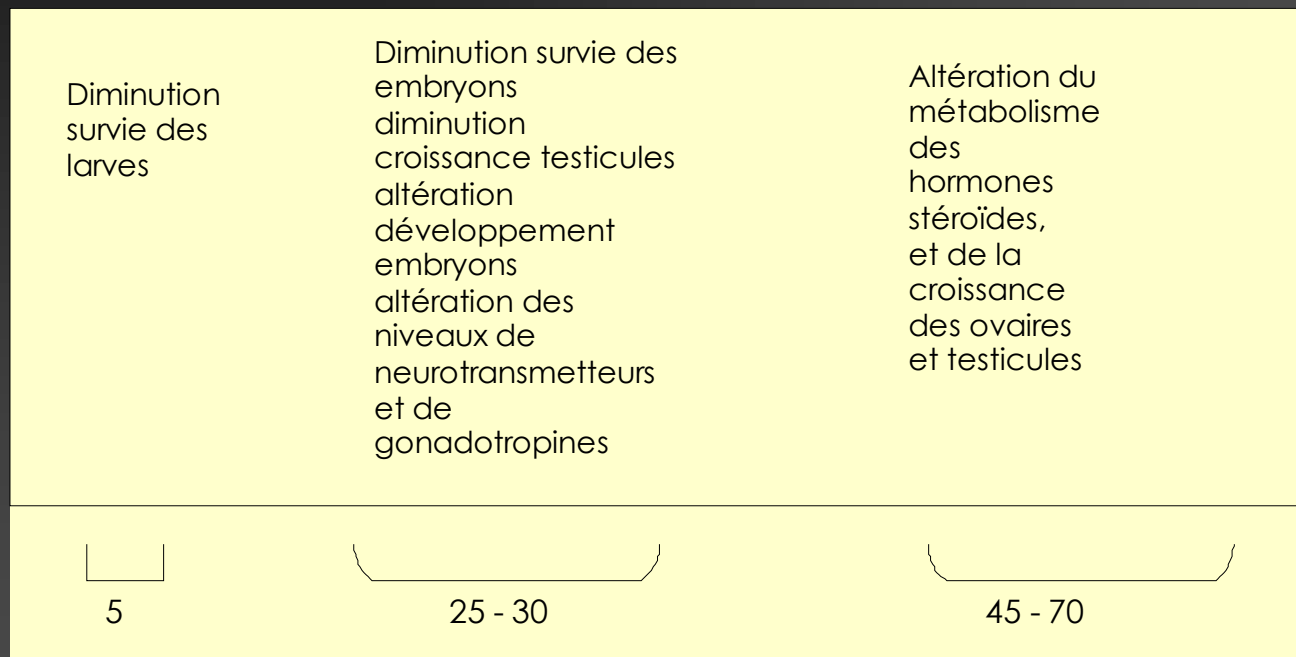
- [Monosson, 1999] des effets sur le développement, la reproduction, sont-ils possibles in situ ?
 - Synthèse bibliographique sur études *in vitro*
 - Conversion des doses testées \Rightarrow concentrations dans le foie
 - Effets / reproduction $\geq 25 \text{ mg.kg}^{-1}$; croissance $\geq 5 \text{ mg.kg}^{-1}$
- [Meador, 2002] seuils similaires
- [Barnthouse, 2003] pas d'effet relevé chez femelles bar rayé dans la rivière Hudson entre 1976 et 1997



Modes d'action endocrine des PCB



Relation dose – effet / poissons



En mg.kg⁻¹ poids frais, foie ou organisme entier)
[Monosson, 1999]

Écotoxicologie des PCB : 2 études de cas (mammifères)

- Visons des Grands Lacs, loutres
 - Reprotoxicité
 - [Brunström, 2001; Harding, 1999]
- Phoques de la Mer du Nord [Brouwer & al., 1989]
 - Déplétion vit. A
 - Baisse T4
 - Immunodéficience



Risque / santé humaine

- Exposition à des mélanges
- Intensité variable des effets
- Toxicité DL :
 - TEF = toxic equivalency factor
 - TEQ = toxic equivalency quantity

Non-ortho PCB-DL	
77 (3,3',4,4'-tetrachlorobiphényl)	0,0001
81 (3,4,4',5'-tetrachlorobiphényl)	0,0001
126 (3,3',4,4',5-pentachlorobiphényl)	0,1
169 (3,3',4,4,5,5'-hexachlorobiphényl)	0,01
Mono-ortho PCB-DL	
105 (2,3,3',4,4'-pentachlorobiphényl)	0,0001
114 (2,3,4,4',5-pentachlorobiphényl)	0,0005
118 (2,3',4,4',5'-pentachlorobiphényl)	0,0001
123 (2',3,4,4',5-pentachlorobiphényl)	0,0001
156 (2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényl)	0,0005
157 (2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényl)	0,0005
167 (2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényl)	0,00001
189 (2,3,3'4,4',5,5'-heptachlorobiphényl)	0,00001

[OMS (1998) cité par AFSSA (2005)]

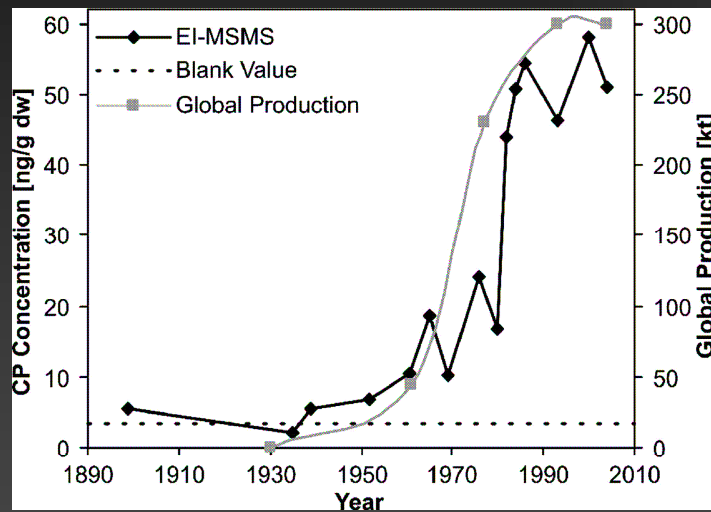
$$TEQ_{tot} = \sum (C_i \times TEF_i)$$

Risque / santé humaine \Rightarrow doses de référence (dioxines et DL)

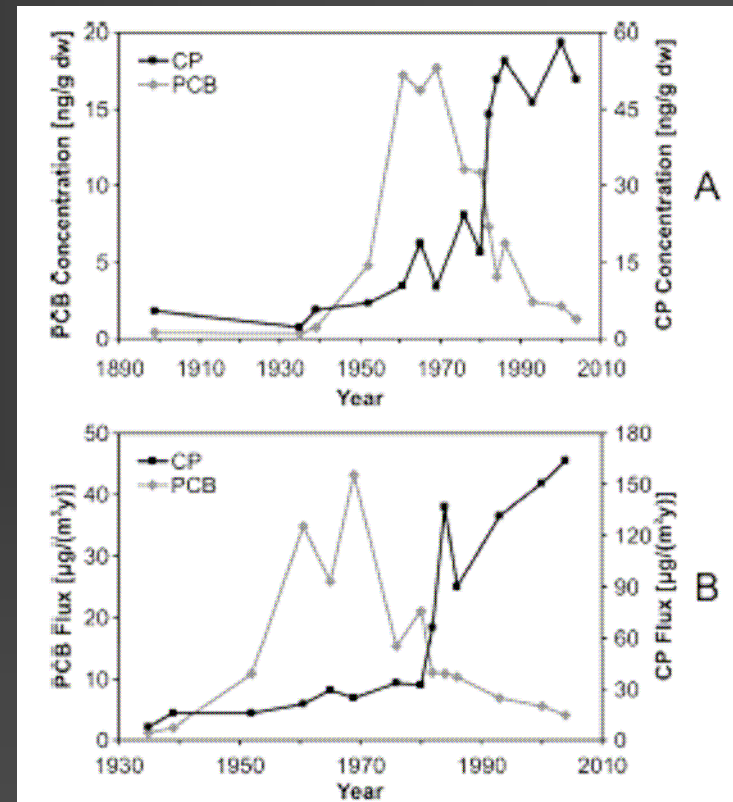
Source	Valeur de référence
OMS, 1990 (*)	10 pg TEQ _{OTAN} /kg p.c./j
CSHPF, 1991 (*)	1 pg TEQ _{OTAN} /kg p.c./j (nouveaux-nés) 5 pg TEQ _{OTAN} /kg p.c./j (adultes)
OMS, 1998 (*)	4 pg TEQ _{OMS} /kg p.c./j. (max ; cible = 1)
SCF, 2001 (*)	2 pg TEQ _{OMS} /kg p.c./j (DHTP = 14)
JECFA, 2001 (*)	2,3 pg TEQ _{OMS} /kg p.c./j (DMTP = 70)
Directive UE, 2006 (‡)	8,0 pg.g ⁻¹ TEQ _{OMS} (ANG = 12)

(*)[AFSSA (2005)] - (‡)[Règlement 199/2006 CE]

Discussion – tendances PCB



- Baisse des PCBs, mais ...
 - Chloro-paraffines !?
 - ... ?



[Iozza (2008)]

Bibliographie

- AFSSA (2005) Dioxines, furanes et PCB de type dioxine: Évaluation de l'exposition de la population française, Maisons-Alfort. 57 p.
- Barnthouse L.W., D. Glaser, et al. (2003). "Effects of historic PCB exposures on the reproductive success of the Hudson River striped bass population." *Environ. Sci. Technol.* 37(2): 223-228
- Bhavsar SP, Fletcher R, Hayton A, Reiner EJ, Jackson DA. 2007. Composition of Dioxin-like PCBs in Fish: An Application for Risk Assessment. *Environ Sci Technol*: 41, 3096-3102
- Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. 2002a. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners: a mass balance approach: 1. Global production and consumption *Sci. Tot. Environ.* 290, 181-198
- Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. 2002b. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners: a mass balance approach: 1. Global production and consumption *Sci. Tot. Environ.* 290, 199-224
- Brouwer A, Reijnders PJH, Koeman JH. 1989. Polychlorinated biphenyl (PCB)-contaminated fish induces vitamin A and thyroid hormone deficiency in the common seal (*Phoca vitulina*). *Aquatic Toxicology* 15:99-106
- Brunström B, Lund BO, Bergman A, Asplund L, Athanassiadis I, Athanasiadou M, Jensen S, Örberg J. 2001. Reproductive toxicity in mink (*Mustela vison*) chronically exposed to environmentally relevant polychlorinated biphenyl concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* 20:2318

Bibliographie (2)

- Harding LE, Harris ML, Stephen CR, Elliott JE. 1999. Reproductive and morphological condition of wild mink (*Mustela vison*) and river otters (*Lutra canadensis*) in relation to chlorinated hydrocarbon contamination. *Environ. Health Persp.* 107:141
- Koppe J.G., Keys J. (2001) PCBs and the precautionary principle in *Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896–2000* – Harremoës P., Gee D., MacGarvin M., Stirling A., Keys J., Wynne B., Guedes Vaz S. eds EEA, Issue report n°22, pp 64-75
- Iozza S, Müller CE, Schmid P, Bogdal C, Oehme M. 2008. Historical Profiles of Chlorinated Paraffins and Polychlorinated Biphenyls in a Dated Sediment Core from Lake Thun (Switzerland). *Environ Sci Technol.* 42, 1045-1050
- Mackay & al. (1980) Solubility, partition coefficients, volatility and evaporation rates. *The handbook of environmental chemistry*. Volume 2, part A. Reactions and processes, 1980: p. 31
- Meador, J. P., T. K. Collier, et al. (2002). "Use of tissue and sediment-based threshold concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) to protect juvenile salmonids listed under the US Endangered Species Act." *Aquatic Conservation-Marine And Freshwater Ecosystems* 12(5): 493-516
- Monosson, E. (1999). "Reproductive and developmental effects of PCBs in fish: A synthesis of laboratory and field studies." *Reviews in Toxicology* 3(1-4): 25-75.
- USEPA, USACE, TAMS Consultants I, Menzie-Cura & Associates I. 1999. Baseline Ecological Risk Assessment - Hudson river PCBs reassessment RI/FS. USEPA, New-York (USA)

Impact sur les écosystèmes (1)

- Déterminé par taux de chloration
 - Hydrophobicité :
 - Adsorption sur les particules
 - Faible dégradabilité

