

Contamination de l'environnement et de la faune par des polluants industriels : les diphényles polychlorés (P.C.B.)

par L. RICHOU-BAC *, G. CUMONT *, M. F. MOLLET *
et J. PANTALÉON *

Les phénomènes de pollution sont aujourd'hui, incontestablement, la cause d'une certaine anxiété dans le grand public hautement sensibilisé à tous les problèmes qui touchent l'environnement.

Il faut reconnaître que la liste des polluants, de toutes origines, ne fait que s'allonger au fil du temps : depuis les radioéléments des retombées nucléaires en 1950, jusqu'aux résidus de pesticides, de métaux toxiques, de polluants chimiques industriels de l'air et de l'eau qui sont actuellement les plus préoccupants.

Parmi ces derniers polluants, les diphényles polychlorés ou P. C. B. (polychlorobiphényl's aux U. S. A.) sont le modèle même de contaminants d'origine assez ancienne (40 ans environ — ils sont commercialisés depuis 1930) dont la présence dans la faune ou l'environnement n'a été constatée récemment que grâce au perfectionnement continu des méthodes de détection.

C'est, en effet, en 1966 seulement, que JENSEN, chercheur Suédois, a rapporté la présence de résidus des P. C. B. dans le poisson et le gibier (1). Puis il se présenta une grave intoxication humaine survenue au Japon en 1968, où 1.000 habitants de Yusho furent contaminés par de l'huile de riz contenant 2.000 à 3.000 ppm de P. C. B. Les deux tiers des personnes atteintes présentèrent des symptômes caractéristiques de l'intoxication (pigmentation cutanée-acné-ictère), cinq en moururent.

Par la suite, ces composés ont été successivement mis en évidence dans la faune terrestre ou aquatique Européenne (HOLMES et coll., 1967 (2), JENSEN et coll., 1969 (3), KOEMAN et coll.,

* Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires, 22, rue Pierre-Curie, 94 - Maisons-Alfort.

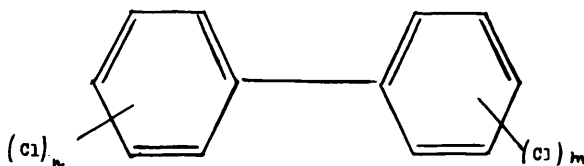
1969 (4), PRESST et coll., 1970 (5)) ou Nord-Américaine (Risebrough et coll., 1968 (6), BAGLEY et coll., 1970 (7), DUKE et coll., 1970 (8), ZITKO et CHOI, 1972 (9)).

Les P. C. B. ont été récemment détectés dans un grand nombre de denrées alimentaires, en Suède notamment (WESTOO et coll., 1970 (10)), dans le lait humain (ACKER, SCHULTE, 1970 (11), WESTOO et coll., 1970 (10)) et les tissus adipeux humains (GUSTAFSON, 1970 (12)). PLATONOW et coll., 1971 (13) étudient, de leur côté, le métabolisme des P. C. B. et leur accumulation dans le lait et les tissus de bovins contaminés.

De plus, aux Etats-Unis, des saisies importantes ont été effectuées sur des lots de poulets (100.000 dans le district de New York, 90.000 dans les Carolines du Nord) de dindons (50.000 dans le Michigan) et même d'œufs (60.000 dans les Carolines du Nord) contaminés par les P. C. B.

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les diphényles polychlorés présentent un certain nombre de similitudes physico-chimiques et pharmacodynamiques avec les pesticides organochlorés du groupe des D. D. T.



Ce sont des composés chlorés à basse pression de vapeur, très inertes, lipophiles, donc des poisons cumulatifs qui se concentrent progressivement le long de la chaîne alimentaire (JENSEN et coll., 1969) (3).

Les P. C. B. sont fabriqués surtout aux Etats-Unis (Aroclors) ainsi que dans six autres pays dont la France.

Ils sont essentiellement utilisés dans l'industrie électrique (isolants dans les condensateurs, transformateurs), mécanique (huile de coupe, transfert des calories), chimique (lubrifiants, vernis, laques, encres d'imprimerie) (*voir tableau I*).

Ils ont été employés comme solvants pour certains insecticides (lindane-D. D. T.). Précisons qu'en France, la quantité fabriquée est de l'ordre de 8.000 t par an.

Notons également que dans certains lots de fabrication cou-

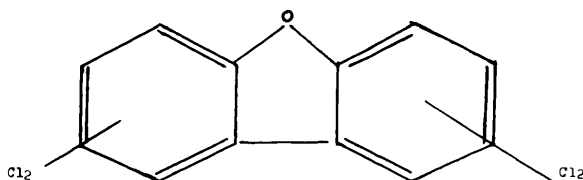
TABLEAU I

Utilisations industrielles des diphényles polychlorés (PCB)

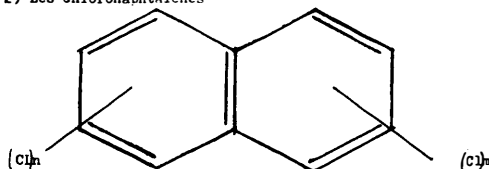
Matériaux contenant des PCB	Spécialité p. 100	Emploi-qualité
<i>Etats-Unis.</i>		
Chlorure de polyvinyle.	Aroclors 1248-54-60 (7 à 8 p. 100).	Plastifiant secondaire, haute résistance chimique.
Acétate de polyvinyle.	Aroclors 1221-32-42 (11 p. 100).	Industrie textile.
Laques à la nitrocellulose.	Aroclors 1262 (7 p. 100).	Coplastifiant, haute résistance chimique.
Résines époxydes et polyesters.	Aroclors 1221-48-60 (10 à 20 p. 100)	Améliore la résistance aux oxydations.
Polystyrènes, Néoprène.	Aroclors 1221-68 (2 à 40 p. 100).	Plastifiant, moulage par injection, résistant à la chaleur.
Caoutchouc chloré.	Aroclors 1254 (5 à 10 p. 100)	Améliore la résistance et le pouvoir isolant.
Vernis. Cires.	Aroclors 1242-60 (5 à 25 p. 100)	Haute résistance à l'eau et aux alcalis.
Condensateurs et transformateurs.		Fluide diélectrique.
Fluides industriels.		{ fluide hydraulique. fluide échangeur de chauffage.
Encres d'imprimerie.		Améliore l'action insecticide.
Solvants pour pesticides organo-chlorés (dieldrine, chlordane).		
<i>Allemagne.</i>		
Peintures à l'huile et aux résines alkylés, caoutchouc chloré.	Clophen A 60 (20 à 60 p. 100).	Plastifiant insaponifiable, haute résistance aux agents chimiques
<i>France.</i>		
Peintures, vernis, matières plastiques, caoutchouc, fluide industriel.	Phénoclor DP 3, DP 4.	Plastifiant secondaire hautement résistant aux agents chimiques.
Peintures, vernis, matières plastiques, caoutchouc.	Phénoclor DP 5, DP 6. Pyrallène	Fluide échangeur de chauffage. Plastifiant secondaire, haute résistance chimique.

rante, ont été mis en évidence deux sortes d'impuretés douées d'une certaine toxicité : (Vos et coll., 1970) (14).

1) Les chlorodibenzofuranes.



2) Les Chloronaphtalènes



Ces composés seraient, selon certains auteurs, les seuls responsables de l'activité toxique des diphényles polychlorés.

MÉTHODES ANALYTIQUES

La confirmation analytique de la présence de résidus de diphényles polychlorés dans la chaîne alimentaire et l'environnement a été réalisée par spectrométrie de masse en 1969. La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée dès 1967 (détecteur à capture d'électrons).

Avec cette forme de chromatographie hautement sensible, les méthodes d'évaluation quantitative se sont heurtées, dès le début aux difficultés provenant, en tout premier lieu, de la présence simultanée des nombreux isomères des P. C. B.

Certains pics de référence (parmi les plus importants) ont été pris dans les premières analyses comme « référence standard ».

En fait, il semble qu'il est préférable de comptabiliser tous les isomères apparents, c'est-à-dire de tenir compte de tous les composés commercialisés.

C'est ainsi que nous avons étudié la procédure de J. W. ROTE et P. G. MURPHY (15), que nous avons adaptée aux diphényles polychlorés de fabrication française.

La méthode repose sur l'évaluation du rapport semilogarithmique existant entre la réponse du détecteur à capture d'électron (16 ng/surface totale) et le taux chloré moyen pour chaque composé standard (voir fig. 1).

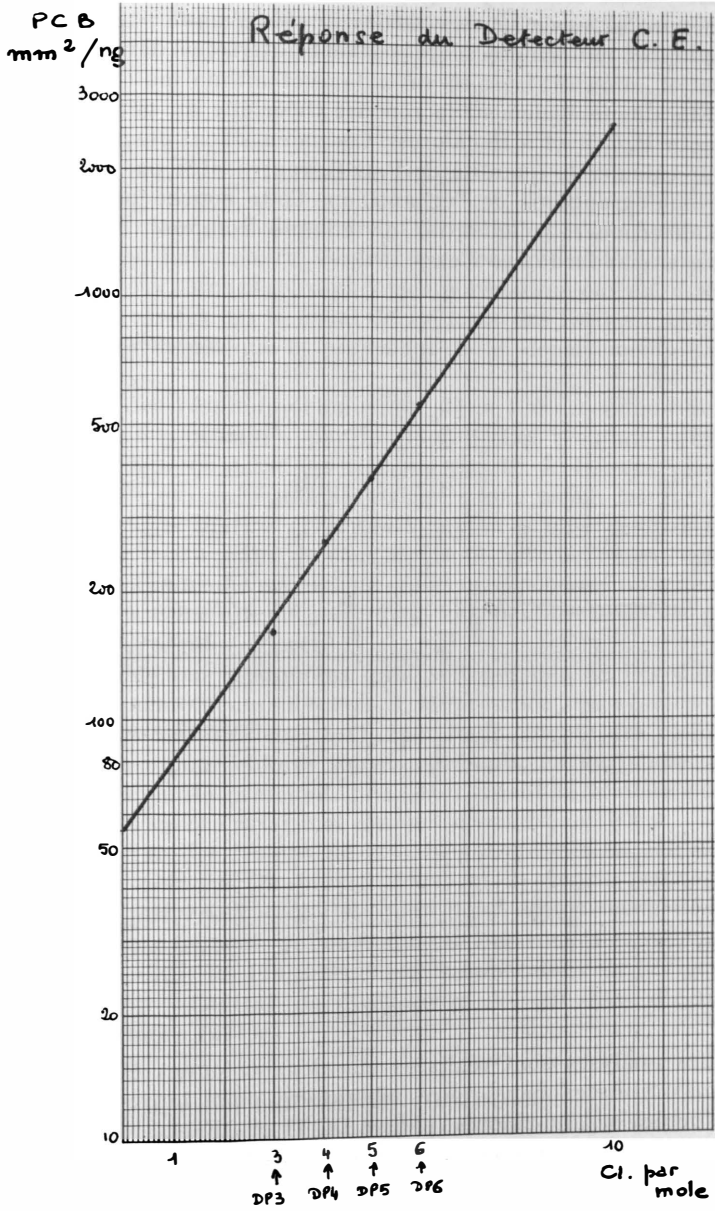


FIG. 1

La courbe de référence permet en particulier de tenir compte des sensibilités de réponse différentes de chaque isomère et des impuretés non chlorées qui peuvent interférer dans les résultats.

Elle donne également la réponse théorique du détecteur pour chaque P. C. B. (1 à 10 chlores). Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer la quantité de P. C. B. représentée par chaque pic chromatographique de l'échantillon. Cette courbe permet enfin de déterminer la quantité de chaque composé chloré dans chaque standard (fig. 2 et 3).

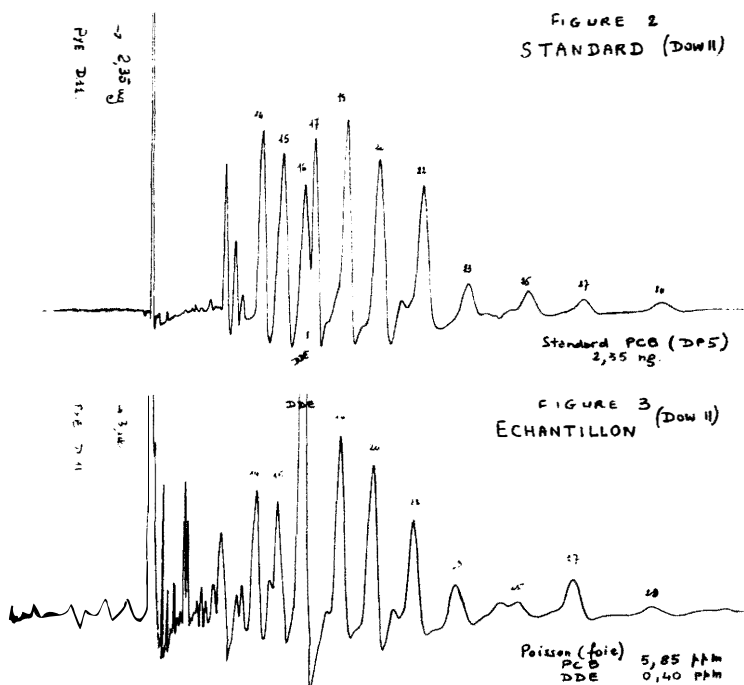


FIG. 2 et 3

Les analyses sont réalisées sur deux colonnes chromatographiques utilisées dans notre laboratoire pour la recherche des pesticides organo-chlorés (phases DC 11 et QF 1).

Conditions opératoires : colonnes 1/4 inch, 6 pieds, verre pyrex remplies DC 11 (ou QF 1) 5 p. 100 sur Varaport 30, 80/100 mesh. Température injecteur : 250 °C ; température colonne : 195 °C. Température détecteur : 270 °C (nickel 63).

Précisons que le D. D. E., métabolite principal du D. D. T., fréquemment retrouvé chez le poisson (ou les oiseaux) peut être séparé des P. C. B. (si ces derniers sont en quantité $\leq 20 \mu\text{g}$ dans l'échantillon) par chromatographie sur silicagel (ARMOUR, BURKE, 1970) (16).

RÉSULTATS

En liaison avec le Laboratoire d'Ecopathologie des Systèmes Piscicoles du Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires d'Alfort, les recherches de diphényles polychlorés ont été essentiellement réalisées dès le début de 1971 sur des truites atteintes du syndrome mycosique et provenant de 26 départements (*voir tableau II*).

Il ressort des résultats obtenus que 39 p. 100 des échantillons analysés sont contaminés par les P. C. B. Ces résultats sont à rapprocher des constatations relevées par D. J. HANSEN et ses collaborateurs qui ont étudié la toxicité à long terme des P. C. B. sur des poissons marins (17). Les symptômes observés par ces auteurs sont très voisins de ceux qui sont habituellement constatés dans le syndrome mycosique et ne correspondant nullement, par contre, à ceux qui se présentent lors des intoxications par les pesticides organo-chlorés.

Il ne semble pas néanmoins qu'il soit possible de lier directement les phénomènes observés à la présence des résidus de P. C. B. Précisons d'ailleurs qu'il faut tenir compte des résidus de pesticides organo-chlorés souvent présents, en particulier du D. D. E., métabolite principal du D. D. T., dont la toxicité pour le poisson est encore assez mal connue (*voir tableau III*).

Ajoutons que des résidus de P. C. B. ont été mis en évidence sur 2 canes col-vert (en janvier 1971) et 2 canards sauvages (mai 1971) provenant tous les quatre du département de la Somme. Ce sont les seuls animaux qui ont été trouvés contaminés par les P. C. B. sur les 114 fournis par le Laboratoire de la chasse du Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires d'Alfort (février-décembre 1971).

MÉTABOLISME. ASPECT TOXICOLOGIQUE

Il est évident que l'intoxication du Japon en 1968, a déterminé la mise en œuvre de recherches importantes de résidus de P. C. B. dans les tissus humains, particulièrement aux Etats-Unis. C'est ainsi que l'on s'aperçut que presque la moitié des sujets hospi-

TABLEAU II. — *Résidus de diphényles polychlorés. Poissons d'eau douce*
janvier 1971-mars 1972 — en mg/kg poids frais

Départements	Nombre d'échantillons	Espèces	Résidus non décelables	Résidus traces 0,10 ppm	Résidus Gamme	Dosables moyenne
01, 10, 15, 17, 21, 25, 27, 38, 39, 51, 54, 58, 63, 65, 66, 68, 69, 70, 73, 74, 77, 80, 84, 86, 88,89.	144	Truites fario T. arc-en-ciel Lotte Gardon Brochet	87	34	0,50-11,50	3,50
			61 p. 100		39 p. 100	

TABLEAU III. — *Résidus de composés organo-chlorés. Poissons d'eau douce*
janvier 1971-mars 1972 — en mg/kg poids frais

Composés	Résidus non décelables	Résidus traces	Résidus dosables		
			Nombre	Gamme	Moyenne
Diphényles polychlorés	87	34	23	0 50-11,50	3,50
Pesticides organo-chlorés					
HCB	70	24	50	0,01-1,70	0,09
DDE	58	8	78	0,02-1,75	0,26
DDD	118	4	22	0,03-0,53	0,11
DDT	116	8	20	0,03-1,61	0,30
HCH $\alpha + \beta + \gamma$	62	48	34	0,01-0,80	0,21
Epoxyde de l'heptachlore	résidus exceptionnellement rencontrés (traces \leq 0,01 ppm)				
Dieldrine					

Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires
Service de Physique, Chimie, Toxicologie
Service d'Ecopathologie des Systèmes Piscicoles

talisés dans certains états (Michigan, par exemple) étaient contaminés par les diphényles polychlorés.

Cependant, l'action toxique, à moyen ou à long terme, chez l'homme, est inconnue.

Chez l'animal, les observations faites sur les oiseaux ichthyophages d'une part, les expérimentations réalisées sur le faisan, les cailles, les pigeons d'autre part, autorisent les conclusions suivantes :

1) Les isomères les moins chlorés (jusqu'à 3, 4 chlores) sont pratiquement métabolisés et ceci rapidement chez l'animal.

2) Les isomères les plus chlorés sont responsables de l'action biologique.

3) Cette action biologique se traduit par une induction du système microsomal hépatique : l'effet étant plus prononcé sur l'accroissement du taux de cytochrome P 450 que sur celui des protéines microsomales, même à des taux résiduels assez bas (< 1 ppm).

Comme pour les pesticides organo-chlorés, il semble encore que l'action toxique des P. C. B., à long terme, touche les phénomènes de la reproduction, particulièrement chez les oiseaux ou les poissons. L'embryotoxicité, sur les pigeons par exemple, est très élevée à la seconde génération (malgré l'arrêt de la contamination dès la première génération).

MESURES DE PRÉVENTION

Depuis 1970, les industriels ont sensiblement diminué la production des diphényles polychlorés. En particulier, la firme Monsanto, aux Etats-Unis, a réduit de moitié sa fabrication (qui était alors de 35.000 t/an).

Mais surtout, de plus en plus, les utilisations en « circuit fermé » seront seules autorisées (en particulier dans l'industrie électrique).

Il n'existe pas, en France, de tolérance pour les résidus de P. C. B. dans les aliments. Aux Etats-Unis, la F. D. A. a établi les tolérances temporaires suivantes : lait (M. G.) 2,5 ppm, produits laitiers (M. G.) 2,5 ppm, volaille (M. G.) 5,0 ppm, œufs 0,5 ppm, aliments pour animaux (y compris farine de poisson : 5,0 ppm, poisson 5,0 ppm).

CONCLUSION

Les diphényles polychlorés, polluants d'origine industrielle particulièrement stables, ont été mis en évidence dans un grand nombre de denrées d'origine animale depuis 1966.

Une étude réalisée sur 144 poissons de rivière originaires de 26 départements et atteints du syndrome mycosique, a permis de constater un pourcentage de contamination élevé (39 p. 100). Cette contamination paraît plus faible sur le gibier.

Le mode d'action biochimique, inconnu chez l'homme, est proche chez l'oiseau ou le poisson, de celui des pesticides organochlorés. Par contre, les lésions observées sont d'un aspect assez différent.

Les mesures de prévention comportent d'une part une réduction de la diffusion industrielle des P. C. B. (utilisation en circuit fermé), d'autre part l'établissement de Normes de tolérances comme celles déjà en vigueur, par exemple, aux Etats-Unis.

BIBLIOGRAPHIE

1. JENSEN (S.). — *New Scient.*, 1966, 32, p. 612.
2. HOLMES (D. C.), SIMMONS (J. H.), TATTON (J. O.). — *Nature*, 1967, 216, p. 227.
3. JENSEN (S.), JOHNELS (A. G.), OLSSON (M.), OTTERLIND (G.). — *Nature*, 1969, 224, p. 247.
4. KOEMAN (J. H.), TEN NOEVER DE BRAUW (M. C.), DE VOS (R. H.). — *Nature*, 1969, 221, p. 1126.
5. PRESST (I.), JEFFERIES (D. J.), MOORE (N. W.). — *Environ. Pollution*, 1970, 1, p. 3.
6. RISEBROUGH (R. W.), RIECHE (P.), HERMAN (J. G.), PEAKALL (D. B.), KIRVEN (M. N.). — *Nature*, 1968, 220, p. 1098.
7. BAGLEY (G. E.), REICHEL (W. L.), CROMARTIE (E.). — *J. of the A. O. A. C.*, 1970, 53, p. 251.
8. DUKE (T. W.), LOWE (J. I.), WILSON (A. J.). — *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.*, 1970, 5, p. 171.
9. ZITKO (V.), CHOI (P. M. K.). — *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.*, 1972, 7, p. 63.
10. WESTOO (G.), NOREN (K.), ANDERSSON (M.). — *Var foda.*, 1970, 2, 3, p. 10.
11. ACKER (L.), SCHULTE (E.). — *Naturwissenschaften*, 1970, 57, p. 497.
12. GUSTAFSON (C. G.). — *Environ. Sci. Technol.*, 1970, 4, p. 814.
13. PLATONOW (N. S.), FUNNELL (H. S.), BULLOCK (D. H.), ARNOTT (D. R.), SASCHENBRECKER (P. W.), GRIEVE (D. G.). — *J. of Dairy Sci.*, 1971, 54, p. 1305.
14. VOS (J. G.), KOEMAN (J. H.), VANDERMAAS (H. L.), TEN NOEVER DE BRAUN (M. C.), DE VOS (R. H.). — *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 1970, 8, p. 265.

-
15. ROTE (J. W.), MURPHY (P. G.). — *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.*, 1971, 6, p. 377.
 16. ARMOUR (J. A.), BURKE (J. A.). — *J. of the A. O. A. C.*, 1970, vol. 53, p. 761.
 17. HANSEN (D. J.), PARRISH (P. R.), LOWE (J. I.), WILSON, Jr (A. J.), WILSON (P. D.). — *Bull. of Environ. Contam. Toxicol.*, 1971, 6, p. 113.
-