

CHIMIE

Techniciens - Ingénieurs

# PCB, environnement et santé

Jean-Claude Amiard,  
Thierry Meunier, Marc Babut  
*coordonnateurs*

- Une synthèse de référence
- Toutes les données scientifiques, techniques et réglementaires
- Des études de cas détaillées et de nombreux exemples

**L**avoisier  
TEC & DOC



# *Introduction*

*Jean-Claude Amiard, Thierry Meunier, Marc Babut*

## **1. ■ Des molécules performantes**

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des molécules synthétisées par l'homme pour la première fois en 1881. Leur production en masse commença en 1929. Ce sont des composés aromatiques chlorés constitués d'un noyau biphényle comportant sur chaque phényle de un jusqu'à cinq atomes de chlore en substitution des hydrogènes. Il existe théoriquement 209 congénères selon la fixation des atomes de chlore sur les deux anneaux aromatiques mais, en réalité, environ 130 composés ont été synthétisés dans les mélanges industriels (Neumeier, 1998).

Les mélanges de PCB ont reçu des noms commerciaux très variés, dont certains largement connus sont passés dans le langage courant. C'est par exemple le cas de l'Aroclor qui était commercialisé par Monsanto aux États-Unis ou du pyralène en France qui était commercialisé par Prodelec. Les mélanges commerciaux ont différé par leur degré moyen de chloration.

Les utilisations des PCB furent très nombreuses du fait de leurs propriétés remarquables et de leur faible coût de production. Ils ont été employés comme isolants diélectriques, en mélange avec des trichlorobenzènes, dans les transformateurs et les condensateurs électriques industriels. Ils ont également été utilisés comme fluides hydrauliques, comme composant dans les peintures, les vernis, les plastiques et pour une quantité considérable de produits de consommation courante.

## **2. ■ Les PCB, un problème de santé historique**

L'Agence européenne de l'environnement a publié en 2001 et en 2013 (EEA, 2001, 2013) deux synthèses sur les signaux précoces et les leçons tardives que l'on peut tirer des connaissances acquises de 1896 à nos jours sur les molécules,

ou groupes de molécules, extrêmement toxiques et persistantes pouvant entraîner des risques sanitaires importants. Pourquoi, malgré ces connaissances, les décideurs ont ignoré ces signaux et n'ont pris des décisions et des mesures de gestion adéquates que très tardivement ? Dans son premier volume, parmi les molécules recensées figurent les PCB (Koppe et Keys, 2001).

Dès 1899, soit 18 ans après la première synthèse des PCB, la chloracné avait été constatée chez les travailleurs de l'industrie des composés organiques chlorés. En 1936, soit 7 ans après le début de leur production en masse, aux États-Unis, beaucoup de travailleurs dans l'industrie des PCB sont atteints de chloracné et présentent des dommages au foie (Koppe et Keys, 2001). En 1937, une première expérience de contamination de rats par des PCB avait entraîné les mêmes symptômes, mais à la fois les médecins du travail et les industriels ont réfuté ces signaux d'alerte (Drinker *et al.*, 1937).

En 1966, Jensen découvre des molécules inconnues chez des aigles vivant en Suède. Ce n'est qu'en 1969 que ces molécules seront identifiées comme des PCB. En 1968, 1 800 Japonais ingèrent de l'huile de riz contaminée par des PCB et déclarent une maladie qui sera appelée la maladie de Yusho (Masuda, 1994). C'est la première alerte des dommages causés à la population générale par les PCB (Kimburgh, 1987). Dans les années 1970, des concentrations élevées de PCB dans les phoques sont constatées dans trois zones de la mer Baltique (Jensen *et al.*, 1969).

En 1979, 2 000 personnes sont intoxiquées par de l'huile de riz contaminée par des PCB à Taiwan. Un quart des enfants nés des mères empoisonnées meurent avant l'âge de 4 ans (Guo, 1999). Dans les années 1980, la contamination du lait maternel par les PCB est évidente dans les pays industrialisés (Dessens *et al.*, 1998). Dans les années 1990, les enfants exposés *in utero* montrent un quotient intellectuel plus faible et des anomalies du cerveau (Jacobson et Jacobson, 1996). Tous ces exemples mettent en évidence le fait que la toxicité aiguë des PCB était connue dès leur production massive, du moins chez les travailleurs. Ces effets toxiques aigus se sont révélés assez tôt du fait de leur utilisation massive, y compris dans le cadre de processus de fabrication alimentaire. Les effets chroniques ont été suspectés dès les années 1980 et, depuis cette date, de nombreuses publications scientifiques accréditent les effets des PCB, y compris à faible concentration.

### **3. ■ Des molécules persistantes et néfastes**

L'utilisation massive des PCB pendant les années 1950 à 1970 a induit leur très large dispersion dans tous les compartiments de l'environnement et pas seulement dans les pays industrialisés. Une fois introduits dans l'environnement, leur persistance et leur diffusion s'expliquent par leurs propriétés physico-chimiques car ce sont des composés semi-volatils, hydrophobes et non dégradables, du moins pour les congénères les plus chlorés. On notera à cet égard que le degré et la nature des substitutions des atomes de chlore sur le noyau biphenyle induisent des comportements diversifiés des congénères une fois dans l'environnement.

Plus particulièrement, les PCB présentent une grande affinité pour les graisses. Ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire, se concentrant dans les tissus gras des animaux. Plusieurs exemples de bioamplification de divers congénères de PCB sont fournis par Schwarzenbach *et al.* (2003). En conséquence, les aliments les plus riches en PCB sont les aliments d'origine animale, riches en graisses, tels que les poissons, mais aussi le lait et les produits laitiers ou les œufs. L'alimentation constitue donc logiquement la principale voie de contamination de la population générale (plus de 90 % de l'exposition totale).

Les effets toxicologiques des PCB varient également beaucoup selon les congénères. Trois catégories de PCB peuvent être distinguées du point de vue toxique. La première catégorie rassemble les congénères faiblement chlorés responsables de la production d'adduits avec les protéines et l'ADN, et de l'induction de mécanismes de stress oxydant. La seconde catégorie regroupe les congénères plus fortement chlorés non ortho et mono-ortho substitués ayant une certaine affinité pour le récepteur *AhR*, qui induisent des effets toxiques comparables à ceux des dioxines et furannes. La dernière catégorie rassemble les congénères très fortement chlorés, majoritairement di-ortho substitués ; ils sont peu métabolisés et se lient à un autre récepteur (*CAR*) impliqué dans l'induction du cytochrome *CYP2B* ; ce sont des promoteurs de cancérogenèse et des inducteurs d'effets neurotoxiques, neurocomportementaux et hormonaux (Amiard, 2011).

En face de cette nocivité à l'égard de l'homme, des limitations de l'utilisation des PCB seront prises par divers pays à la fin du XX<sup>e</sup> siècle. En 1972, la Suède bannit l'utilisation des PCB dans les produits de consommation courante, y compris les peintures et vernis industriels. En 1976, les États-Unis édictent le *Toxic Substances Control Act* qui impose d'utiliser les PCB seulement en milieux totalement clos.

## 4. ■ Les objectifs de l'ouvrage

Cet ouvrage a pour ambition d'aborder l'ensemble des spécificités liées aux PCB au titre de molécule emblématique du progrès industriel, devenue quelques dizaines d'années plus tard l'une des substances à bannir en priorité de notre environnement. Rédigé à titre collectif, il tente d'établir des synthèses de référence en ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques de cette famille de molécules, leur fabrication, leurs usages, la façon de les caractériser, leurs mécanismes de dispersion, les occurrences historiques et contemporaines, les sources de contamination encore actives, les principes d'action toxique et écotoxique, plusieurs cas concrets, sans oublier les possibilités techniques, la réglementation, les moyens de s'en débarrasser ou les évolutions dans la gestion du risque qu'ils représentent. Cet ouvrage se décline donc en cinq parties.

La première partie est consacrée aux généralités sur les PCB détaillant les formulations et les usages de ces molécules, leur fabrication et leurs utilisations, leur nomenclature et leurs caractéristiques physico-chimiques avec en particulier

leurs propriétés importantes pour l'environnement. Sont également passées en revue, la réglementation des PCB en France, leur caractérisation, leur détection et leur quantification.

La deuxième partie traite des PCB dans l'environnement avec, pour débiter, leurs occurrences et les niveaux de concentration dans les êtres vivants, homme inclus, puis les sources de contamination historiques et contemporaines. Cette partie se termine en évoquant le comportement, le devenir et le transfert des PCB dans l'environnement.

La troisième partie est consacrée aux expositions aux PCB et leurs effets sur les êtres vivants. Elle explique l'écotoxicité des PCB à l'égard de la faune et de la flore, et la toxicité vis-à-vis de l'homme. Un chapitre détaille les expositions des animaux à rente, un autre les expositions de l'homme.

La quatrième partie regroupe diverses études de cas : les PCB dans le Rhône, dans la Seine, ainsi que dans divers estuaires de la façade atlantique. Le cas des PCB dans les milieux marins français et dans les Grands Lacs américains est également abordé ainsi que les divers cas de contaminations des environnements terrestres.

La dernière partie traite de l'évaluation et de la gestion du risque PCB, propose quelques perspectives dont l'importance des réseaux de surveillance, et conclut sur les possibilités de destruction des déchets ou de dépollution des matériaux contaminés.

La conclusion évoque les polémiques qui se sont développées au sujet des PCB. Nous proposons d'en tirer les principaux enseignements sans oublier de fermer les débats erronés et de gérer une histoire qui relève aujourd'hui plus du passé, sans ignorer une éventuelle remise en actualité.

## Références bibliographiques

- Amiard JC (2011). *Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes*. Lavoisier Tec&Doc, Paris, 820 p.
- Dessens A, Cohen-Kettenis P, Mellenbergh G, van de Poll N, Koppe J, Boer K (1998). Prenatal exposure to anticonvulsant drugs and spatial ability in adulthood. *Acta Neurol. Exp.*, **58** : 221-225.
- Drinker CK, Warren MF, Bennett GA (1937). The problem of possible systemic effects from certain chlorinated hydrocarbons. *J. Industrial Hyg. Toxicol.*, **19** : 283-311.
- EEA (2001). Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896-2000. Report No. Issue Report n° 22, European Environment Agency.
- EEA (2013). Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation. Report No. EEA report n° 1/2013, European Environment Agency, Copenhagen (DK).
- Guo LY (1999). Human health effects from PCBs and dioxin-like chemicals in the rice-oil poisonings as compared with other exposure episodes. *Organohalogen Compounds*, **42** : 241-243.
- Jacobson JL, Jacobson S (1996). Intellectual impairment in children exposed to polychlorinated biphenyls in utero. *N. Engl. J. Med.*, **335** : 783-789.

- Jensen S (1966). Report of a New Chemical Hazard. *New Scientist*, **32** : 612.
- Jensen S, Johnels AG, Olsson M, Otterlind G (1969). DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature*, **224** : 247-250.
- Kimburgh RD (1987). Human health effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs). *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **27** : 87-111.
- Koppe JG, Keys J (2001). PCBs and the precautionary principle. *In: Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896-2000*. AEE, Copenhagen, Chapter 6, 64-75.
- Masuda Y (1994). The Yusho rice oil poisoning incident. *In: Schecter A (ed.). Dioxins and health*. Plenum Press, New York and London, 633-659.
- Neumeier G (1998). Présenté au : Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Kranjska Gora, Slovenia, May 1998 ; The technical life-cycle of PCBs.
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM (2003). *Environmental organic chemistry*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, 1313 p.



## Généralités sur les PCB

<b>Chapitre 1</b>	
Fabrications, usages et stratégies de substitution des PCB	9
<b>Chapitre 2</b>	
Nomenclature des PCB et expression des résultats . . . . .	31
<b>Chapitre 3</b>	
Caractéristiques physico-chimiques des PCB. . . . .	73
<b>Chapitre 4</b>	
Réglementation des PCB en France . . . . .	89
<b>Chapitre 5</b>	
Analyse chimique des PCB. Passé, présent, futur . . . . .	155

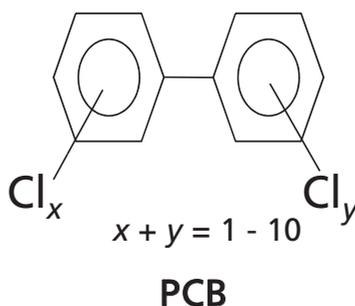


## *Fabrications, usages et stratégies de substitution des PCB*

*Thierry Meunier, Christine Bazin*

Le terme « PCB » est l'acronyme de « **P**oly**C**hloro**B**iphényles ». Il désigne une famille de composés organochlorés de haut poids moléculaire (de 189 pour les monochlorobiphényles à 499 pour le décachlorobiphényle) formés de deux atomes de benzène substitués par des atomes de chlore.

Leur structure générale correspond à celle du diphenyle  $C_6H_5-C_6H_5$  substitué par un nombre variable d'atomes de chlore (1 à 10) (figure 1.1).



**Figure 1.1.** Structure chimique des PCB.

Leur consistance varie d'une fluidité type huile légère à une grande viscosité semblable à celle de cires. Le décachlorobiphényle est assimilable à un vernis ou à une résine.

Leur formule brute est  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  avec  $n = 1-10$  (et principalement  $n = 2$  à  $7$ ).

En France, depuis 1975, les PCB ne peuvent être utilisés que dans des systèmes dits « fermés » type transformateurs électriques. Aux États-Unis, la production de PCB est interdite depuis 1977, en République fédérale d'Allemagne

depuis 1983. En Europe, l'utilisation des PCB dans des applications ouvertes telles que les encres et adhésifs a été interdite en 1979. En France, les PCB ont été totalement interdits mais assez tardivement, c'est-à-dire en 1987. Quelques usages ont cependant perduré, dans le cadre de recyclages d'huiles à « faible » concentration, c'est-à-dire à moins de 50 ppm.

Ce chapitre expose les mécanismes de formation intentionnelle et non intentionnelle des PCB, les impuretés pouvant éventuellement résulter du mode de fabrication, l'immense diversité des usages des PCB dans les années 1960 et 1970, ainsi que les tentatives de produits de substitution.

## 1. ■ Formation des PCB

### 1.1. Synthèse industrielle

Les PCB sont obtenus à partir du biphenyle ( $C_6H_5-C_6H_5$ ) par substitution partielle d'atomes de chlore à certains atomes d'hydrogène. Le biphenyle est initialement obtenu industriellement par condensation du benzène à haute température (700 à 800 °C) sous l'action catalytique de métaux (fer, plomb). La chloration des biphenyles sous l'effet catalyseur du fer et du chlorure de fer donne naissance à un mélange de congénères qui est ensuite soumis à distillation. La synthèse des premiers PCB a été réalisée par Schmidt et Schulz en 1881 (Perrier, 2001).

Cette réaction de synthèse est donc simple. Elle met en jeu des composés assez courants et des conditions réactionnelles peu sophistiquées, ce qui est attesté par le faible coût qui a toujours entouré la fabrication de ce produit « miracle ». Le détail de la réaction est repris dans la partie consacrée à la nomenclature des PCB, dans la mesure où les conditions de chloration ont généré des mélanges de natures différentes.

Du fait de la simplicité de la réaction, on ne s'étonnera donc pas que les PCB puissent également résulter de phénomènes de coproduction involontaires dans le cadre de la chimie du chlore ou de l'incinération des ordures ménagères jusqu'avant les années 1990. On parle alors de « néoformation ».

Les PCB ont été produits industriellement à partir de 1929 aux États-Unis et jusqu'au début des années 1980 dans différents pays. Certains auteurs retracent cette fabrication industrielle entre 1925 et 1975. Les PCB ont été interdits à la vente dans la Communauté européenne en juin 1986.

Les pays ayant fabriqué les PCB sont l'Autriche, la Chine, la Tchécoslovaquie, la France, l'Allemagne, l'Italie, le Japon, la Fédération de Russie, l'Espagne, le Royaume-Uni et les États-Unis (Fiedler, 1997 ; Jakobi, 1996 ; Environnement Canada, 1985 cités dans PNUE, 1999). De 1929 (début de l'utilisation commerciale) à 1989, la production mondiale (hors ex-URSS) est estimée à 1,5 million de tonnes (Bianco et Valter, 2002 ; PNUE, 1998), soit une moyenne d'environ 26 000 tonnes par an. Même après que les États-Unis eurent interdit la fabrication,

la vente et la distribution des PCB, hormis dans les systèmes « entièrement scellés » en 1976, la production mondiale a continué à un rythme de 16 000 tonnes par an, des années 1980 à 1984 et de 10 000 tonnes par an de 1984 à 1989.

En France, il y avait en 1979 deux usines de fabrication de PCB, Atochem et Progyl ou Prodelec (AIF Services SA, 1986), toutes les deux à Pont de Claix et Jarrie dans l'Isère (38). La première rejetait ses effluents dans la Romanche, affluent du Drac, et la seconde dans le Drac, affluent de l'Isère (Brodhag, 1989). La production a varié selon les époques de 300 à 45 000 tonnes par an (tableau 1.I).

**Tableau 1.I.** Production française de 1945 à 1984.

Année	Production	Références
1945-1949	300 t	OCDE (1982) in Marchand (1989)
1950-1954	2 540 t	Bletchly (1984) in Marchand (1989)
1955-1969	17 000 t	
1970-1974	45 000 t	
1975-1979	37 000 t	
1980-1984	21 500 t	

Ainsi, selon le tableau 1.I, la France aurait produit près de 120 000 tonnes de PCB en 40 ans, sur une seule zone géographique. Le tableau 1.II complète le précédent et montre que l'Allemagne, comme la France, était un des producteurs significatifs de PCB.

**Tableau 1.II.** Exemples de production annuelle de PCB dans les années 1980 (d'après données fiche INERIS, 2005).

Pays (année)	Production	Références primaires
Allemagne (1980)	7 400 t	BMI (1985)
Allemagne (depuis 1983)	Pas de production	BMI (1985)
France (1980)	6 500 t	Lorenz et Neumeier (1983)
Espagne (1980)	1 250 t	Lorenz et Neumeier (1983)

L'essentiel de la production mondiale semble se concentrer dans les années 1970. À partir de 1975, elle a été profondément ralentie. Les plus gros producteurs ont été les États-Unis qui auraient arrêté leur production en 1980. La France semble l'un des seuls pays à avoir poursuivi cette production dans les années 1980, jusqu'en 1984 (figure 1.2).

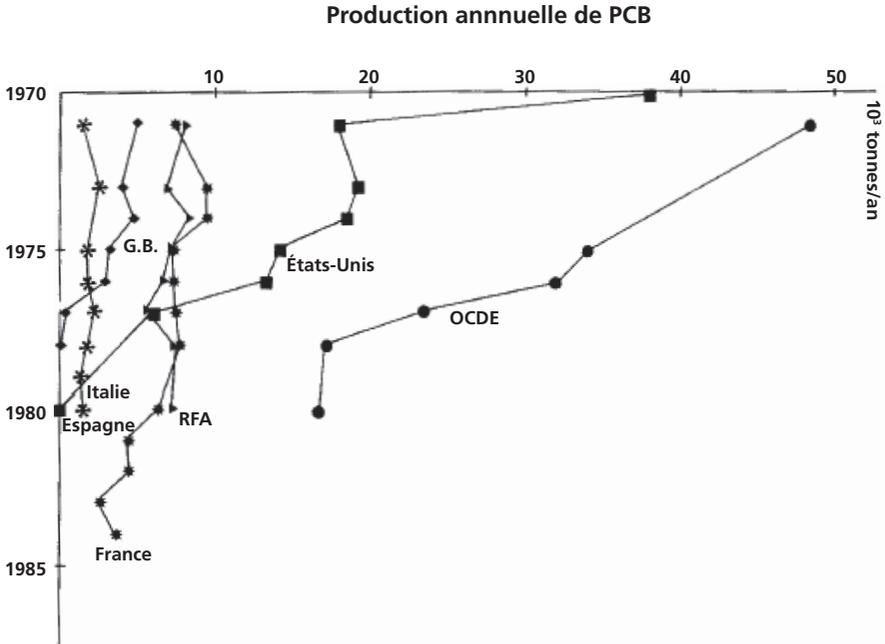


Figure 1.2. Productions annuelles de PCB entre 1970 et 1985 (d'après Marchand, 1989).

## 1.2. La « néoformation » des PCB

Selon Wikström et Marklund (2001), les PCB pourraient également provenir de « néoformations » issues de l'incinération des ordures ménagères, du charbon, de la lignite et des aciéries. La néoformation des PCB expliquerait également certaines teneurs très significatives observées il y a quelques années dans des effluents issus de la chimie du chlore.

Dans les processus de fabrication des chlorobenzènes et des chlorophénols, il est possible que des noyaux benzéniques s'assemblent et que la température des processus induise l'addition de chlore, et donc conduisent, même de manière marginale, à la fabrication de molécules de PCB. Une illustration de ces phénomènes est donnée dans le mémoire de fin d'études de Clapé (1986) qui constatait des teneurs de plusieurs  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans les rejets en sortie d'usines spécialisées dans la chimie organique du chlore, ce qui conduisait par extrapolation à des rejets de l'ordre d'une demi-tonne par an.

Avant les années 1990, les bouteilles plastiques étaient majoritairement composées de PVC (polychlorure de vinyle). Le PVC a été depuis remplacé par le PET dans les années 1990, justement pour limiter en fin de vie des emballages des quantités intempestives de chlore surtout si destinés à l'incinération. Lorsque les ordures ménagères étaient incinérées dans les années 1970 et 1980, la décomposition du PVC fournissait des quantités de chlore très significatives, suffisantes pour se recombinaison avec des noyaux benzéniques présents ou néoformés. La présence de fer facilitait la catalyse et au final la formation, même marginale,

de PCB. On rajoutera qu'à cette époque les ordures ménagères n'étaient également et certainement pas indemnes de PCB du fait de leur utilisation très large dans les années précédentes. Ces caractéristiques expliquent pourquoi au cours de cette période (1980-1990) des quantités importantes de PCB ont été retrouvées dans l'atmosphère ou dans les eaux de lavage des fumées des incinérateurs d'ordures ménagères. Une illustration de ces phénomènes est donnée dans la thèse de Monod (1983) qui s'étonnait que les sédiments de la Drance en aval de la station d'épuration de la ville de Thonon étaient très contaminés en PCB ( $930 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MB). Il suspectait déjà le fait que l'usine d'incinération était reliée à la station d'épuration (dont le rendement ne pouvait dépasser 80 % vis-à-vis des PCB). Cette hypothèse est également soulignée par C. Ramseier en 1983.

Selon Laurence Perrier (2001) qui cite Robbat (1988), il est montré que des PCB sont produits involontairement et en proportions différentes durant la combustion de déchets chlorés dans les incinérateurs ou durant la synthèse de colorants, de paraffines chlorées ou de résines phénoliques.

### 1.3. Les impuretés dans les mélanges PCB commercialisés

Le principe même de la fabrication des PCB laisse envisager que d'autres produits de chloration puissent être générés même en faible proportion. C'est particulièrement le cas des furannes. Par ailleurs, les propriétés intrinsèques des PCB ne les rendaient pas pour autant suffisamment fluides, c'est la raison pour laquelle, et particulièrement pour leur usage diélectrique, ils ont été mélangés à des solvants dont le principal est un mélange de trichlorobenzènes.

#### 1.3.1. Trichlorobenzènes

Les produits et articles industriels contenant des PCB ont été commercialisés plus pour leurs propriétés techniques que chimiques. Ils contenaient donc certaines impuretés et étaient souvent mélangés à des solvants. Pour l'usage diélectrique, ils ont été principalement mélangés aux trichlorobenzènes, voire aux tétrachlorobenzènes.

Les pyralènes pour transformateurs (PCB1467 et 1470) contenaient ainsi 60 % de PCB et 40 % environ de polychlorobenzènes, tandis que les pyralènes pour condensateurs et jeux de barre (PCB3000, 3010, 3011, 4000, 1499, 1500, 1501, 1460) ne contenaient pas, en principe, de polychlorobenzènes (AIF Services SA, 1986).

Les diluants d'appoint les plus sûrs pour les PCB ont été les tri- et tétrachlorobenzènes (TTCB) dans tous les Askarels de transformateurs. Afin d'assurer une bonne marge de sécurité, il était recommandé de n'utiliser le TTCB que pour un tiers du volume original d'Askarel dans tout transformateur utilisé à l'extérieur. Cette dilution avec le TTCB ne devait théoriquement pas présenter de problème, étant donné que les transformateurs ont rarement besoin de plus de 30 % de fluide d'appoint au cours de toute leur vie utile.

### 1.3.2. *Furannes et naphthalènes chlorés*

Plusieurs auteurs citent comme impuretés des PCB commerciaux des dibenzofurannes chlorés (PCDF) et des naphthalènes chlorés (AIF Services SA, 1986 ; Verschuren, 2001 ; PISSC, 1992 cité par PNUE, 2006), et dans une moindre mesure des dioxines. Des études ont ainsi mis en évidence de 0,8 à 40 mg.kg<sup>-1</sup> de PCDF dans les préparations commerciales.

Le dossier ADEME-IRH (1995) reprend ces informations et signale que les impuretés des mélanges de PCB commerciaux sont en particulier les tétra- et pentachlorodibenzofurannes. Ces composés pourraient expliquer la toxicité éventuellement attribuée aux seuls PCB, si tant est qu'à l'occasion d'expérimentations, ce soit des mélanges commerciaux qui aient été utilisés.

## 2. ■ Utilisations commerciales et industrielles

Les noyaux benzéniques sont des molécules hautement inflammables, mais la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de chlore confère aux PCB une très grande résistance au feu. Ils sont très stables, non corrosifs, difficilement inflammables, insolubles dans l'eau mais solubles dans les huiles lourdes comme dans les benzènes chlorés et dotés d'excellentes propriétés diélectriques et thermiques. Ainsi, les huiles contenant des PCB ont été longtemps considérées comme des isolants de choix pour les transformateurs et les condensateurs (de puissance, de l'électroménager, de l'éclairage). On parle alors de « systèmes fermés ». Ils présentent également, entre autres, des propriétés adhésives et plastifiantes. C'est la raison pour laquelle ils ont été très largement utilisés pour des centaines d'applications industrielles et domestiques. On parle alors d'utilisations en « systèmes ouverts ».

Si les PCB ont été très tôt pressentis comme de très bons isolants électriques, leurs propriétés d'inflammabilité, leur stabilité physique et biologique, leur plasticité, leur insolubilité comme leur innocuité relative (du moins à court terme et pour l'époque) et leur faible coût en ont fait un « produit miracle » qui a accompagné les grandes années du développement industriel occidental.

À côté des applications diélectriques, les PCB étaient présents dans de nombreuses autres applications mais rarement utilisés purs. Ils étaient ajoutés en petites quantités à des encres, matières plastiques, peintures ou papiers carbone par exemple, ou utilisés dans des formulations à 70 % de PCB dans des fluides hydrauliques, fluides pour transformateurs ou fluides thermiques.

De nombreux équipements ne contenant pas initialement de PCB ont, par ailleurs, pu être contaminés car des huiles usagées de transformateurs contenant des PCB ont souvent été mélangées par le passé avec des huiles minérales, dans le cadre d'opérations de recyclage.

Nous passerons en revue les principales utilisations industrielles de PCB dans des systèmes fermés puis ouverts.

## 2.1. Les applications en tant qu'isolants électriques (systèmes fermés)

Au début du  $xx^e$  siècle, devant la multiplication des réseaux électriques et l'accroissement des puissances installées, les transformateurs secs (ventilés) deviennent énormes. Pour réduire leur volume, l'emploi de l'huile minérale se généralise dès 1905. En 1917, on réalise le premier câble à conducteur creux et huile fluide et, en 1918, des condensateurs à l'huile minérale. En France, la première ligne de distribution d'énergie électrique à 70 kV date de 1921, le réseau en 220 kV date de 1932 et celui à 400 kV de 1960 (Vuarchex, 1986).

Au début du  $xx^e$  siècle, Monsanto fabrique des PCB dans les villes d'East Saint Louis (Illinois) et Times Beach (Missouri). La compagnie assure que le PCB « est sans danger » et le présente comme un produit révolutionnaire en matière d'isolation électrique et de stabilité thermique (Vuarchex, 1986). Les PCB n'ont effectivement pas de point de feu et sont ininflammables. Leur température d'auto-inflammation est supérieure à 650 °C. Leur inertie chimique et leur ininflammabilité, couplées à leurs bonnes propriétés diélectriques et leur haut point d'ébullition, ont conduit à utiliser ces composés comme fluides diélectriques dans les transformateurs et les condensateurs, les fluides caloporteurs ou isolants, et ce jusqu'au début des années 1980. Une huile de PCB peut en effet absorber de rapides changements de champs électriques avec une très faible perte d'énergie par dégagement de chaleur.

En 1940, la General Electric Company dépose le brevet de fabrication de nouveaux produits isolants ininflammables sous l'action d'un arc électrique, les Askarels (en grec, *Askarel*, signifie « qui ne brûle pas »). En France, depuis 1948, sous la marque déposée « Pyralène », la société Prodelec, filiale de Rhône Poulenc, a fabriqué et commercialisé des diélectriques ininflammables de la famille des Askarels (AIF Services SA, 1986). P.-J. Vuarchex (1986) signale que le marché intérieur français pour ces huiles était de 25 000 à 30 000 t.an<sup>-1</sup>.

On a longtemps considéré que les transformateurs électriques aux PCB constituaient un progrès considérable par rapport aux autres transformateurs à huile susceptibles de risques d'incendie. C'est pour cette raison que les PCB ont été largement prescrits. D'ailleurs les compagnies d'assurances contre l'incendie et les risques électriques accordaient dans les années 1970, en France, un rabais de l'ordre de 10 % lorsque le transformateur installé contenait des PCB. La réglementation des ERP (établissement recevant du public) et IGH (immeuble de grande hauteur) interdisait l'emploi de diélectriques inflammables tels que les huiles sans PCB. C'est la raison pour laquelle on trouve encore de nombreux transformateurs dans les hôpitaux, les établissements de soins ou les tours comme celles qui ont été construites dans les années 1970 dans les stations de sport d'hiver... Les transformateurs au pyralène permettaient de réaliser des installations plus économiques : absence de murs pare-feu, pas d'installation fixe d'extinction, diminution du prix des câbles électriques et des pertes électriques en ligne, car le transformateur au pyralène pouvait être installé au plus près de l'utilisation avec

réduction en conséquence de la longueur des lignes basse tension (AIF Services SA, 1986) (cas des blocs-opérateurs).

Jusqu'en 1972, aucun marquage particulier n'indiquait les précautions à prendre vis-à-vis des PCB (Brodhag, 1989).

Les volumes de PCB contenus dans les systèmes clos varient de moins d'un litre pour les condensateurs individuels à plusieurs dizaines de milliers de litres pour les transformateurs de puissance (Vuarchex, 1986). Le poids moyen total d'un transformateur électrique était cependant, en France, de 1,5 tonne dont un tiers de la masse était constitué du mélange diélectrique (huile) et deux tiers par les masses métalliques (statistiques internes TREDI, communication personnelle T. Meunier).

Toujours en ce qui concerne les applications diélectriques, on notera que les PCB ont été largement utilisés pour des ballasts, lampes, starters de néons et de très nombreux appareils électriques nécessitant à chaque fois des éléments d'isolation (électroménager...).

## **2.2. Utilisations dans l'industrie ou les techniques industrielles : lubrifiant, fluide hydraulique, agent caloporteur et réfrigérant**

Parmi les utilisations en systèmes ouverts signalons :

- les lubrifiants d'origine ;
- les liquides d'immersion pour microscopie (1929-1983) (Bianco et Valter, 2002 ; Ozone, 2013) ;
- les liquides de commande de plaquettes de freins (Bianco et Valter, 2002 ; Ozone, 2013) ;
- les huiles de coupe et d'usinage de métaux (1929-1980) (Bianco et Valter, 2002 ; Ozone, 2013) ;
- les huiles lubrifiantes haute pression (Bianco et Valter, 2002) ;
- les huiles moteurs du fait du recyclage d'huiles usagées (1956-1983) (Ozone, 2013 ; Brodhag, 1989) ;
- les huiles de décoffrage pour le bâtiment. Dans les années 2000, plusieurs sociétés étaient encore spécialisées dans la fourniture d'huiles dites « vertes » pour décoffrage. Ces huiles ont souvent résulté de la collecte et du traitement d'huiles de toutes natures et plus particulièrement des huiles contenant moins de 50 ppm de PCB.

Les systèmes hydrauliques contenaient des PCB (INERIS, 2005), notamment dans les circuits semi-ouverts pour l'extraction minière (ADEME-IRH, 1995), les fluides d'expansion pour des thermostats industriels (Monsanto, 1962), les huiles pour compresseurs (pipeline de gaz naturel) (1929-1980) (Ozone, 2013), les lubrifiants sous immersion (ex. piles de pont) du fait de leur densité supérieure à l'eau et de leur insolubilité (Monsanto, 1962), les additifs dans les lubrifiants pour les turbines et les pompes (AIF Services SA, 1986), les huiles pour pompes

à vide (Plan national PCB, 2003). D'autres auteurs signalent leur utilisation dans les systèmes hydrauliques des ascenseurs (1956-1983) (Ozone, 2013).

De nombreux agents et fluides caloporteurs et réfrigérants ont contenu des PCB (Plan national PCB, 2003 ; INERIS, 2005). À titre d'exemple, le 26 mai 2009, le Comité français de suivi du plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant du PCB a fait état d'une étude de l'ADEME montrant que les radiateurs électriques à bain d'huile pouvaient contenir jusqu'à 560 mg de PCB par litre d'huile (la contenance moyenne d'un radiateur est de 6 à 7 litres). Selon Monsanto (1962), les Aroclors ont été utilisés depuis 1941 (au moins aux États-Unis) comme fluides caloporteurs (jusqu'à plus de 315 °C) dans toutes les applications nécessitant des systèmes de chauffage indirect telles que la cuisson alimentaire, la fabrication de pommes de terre chips, la déshydratation d'aliments... Les Aroclors ont été également utilisés dans toutes les applications thermiques qui nécessitaient un changement brutal de température (Monsanto, 1962).

#### Remarque

Les deux orthographes « Aroclor » et « Arochlor » ont été utilisées au titre d'appellations commerciales de mélanges (mixture) de PCB plus ou moins chlorés, fabriqués entre 1930 et les années 1980.

Ces appellations étaient parfois suivies de chiffres indiquant le degré de chloration ou les spécificités de formulation du mélange.

Le nom le plus largement utilisé semble cependant, et d'après l'EPA, avoir été Aroclor (<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/aroclor.htm>). Cette orthographe sera donc retenue dans tout cet ouvrage.

### 2.3. Utilisation dans le monde de la construction et du bâtiment : isolant, imperméabilisant et ignifugeant, vernis, peintures, mastics

Les PCB sont présents dans les matériaux isolants (INERIS, 2005) et les anciens isolants en mélange avec de l'amiante (Monsanto, 1962).

Ils ont servi d'imperméabilisant dans les bâches (Plan national PCB, 2003), les papiers et textiles (Plan national PCB, 2003), pour les bois intérieurs et extérieurs (de 1929 à 1983) (Ozone, 2013) et pour les baignoires et piscines (Ozone, 2013), comme pour les peintures des installations d'eaux (JORF, 1975 ; arrêté du 8 juillet 1975). L'étanchéité est réalisée *via* des matériaux contenant des PCB du fait de joints d'étanchéité (eau, vapeurs, gaz) (Plan national PCB, 2003), de l'ensimage de fils (Plan national PCB, 2003), de produits de calfatage (GIP Seine-Aval, 2007), de peintures et autres matériaux pour canalisations, réservoirs, citernes (Bianco et Valter, 2002). Des peintures et des apprêts textiles contenant des PCB ont également été utilisés dans ce sens (Bianco et Valter, 2002).

De nombreux adhésifs, résines, cires, joints et mastics ont contenu des PCB (1929-1983) (Ozone, 2013) comme les adhésifs pour imperméabilisation des revêtements muraux (PNUE, 1999 ; Bianco et Valter, 2002). Les PCB ont également été utilisés comme additif des adhésifs à chaud de la mécanique (Néoprène, Hycar, Koroseal...) (1956-1973) (Monsanto, 1962 ; Ozone, 2013), les formulations d'adhésifs chlorés à chaud pour étiquettes (Aroclor 1254 et 5460) (Monsanto, 1962), les adhésifs pour enveloppes et timbres (Monsanto, 1962), les adhésifs permanents en rubans (type « Scotch<sup>®</sup> ») et sur les étiquettes (Monsanto, 1962) (de 1929 à 1983), les films auto-adhésifs (de 1929 à 1983) (Ozone, 2013), les formulations d'adhésifs pour flochage à base de résine polyuréthane (Aroclor 1254), pour résines époxy (Aroclor 4455) (Monsanto, 1962), les additifs dans la formulation d'émulsions adhésives à base d'acétate de polyvinyle (Aroclor 1221, 1232 et 1242) (Monsanto, 1962), les formulations de mastics et de produits de scellement de l'industrie automobile (Monsanto, 1962), l'augmentation de l'adhérence de tous les matériaux de revêtement sous forme de films (peintures, vernis, laques...) (Monsanto, 1962), les mastics et joints d'étanchéité pour doubles vitrages (de 1967 à 1980 et possiblement à partir de 1950) (Ozone, 2013), les joints de construction (Bianco et Valter, 2002), les joints étanches et de longue durée de vie pour les entrées de câbles dans les bâtiments (de 1956 à 1973) (Ozone, 2013), les joints d'étanchéité (bâtiments, industries, bateaux, structures offshore...) (1960-1978) (Ozone, 2013), les joints d'étanchéité des bassins tels que les réservoirs (d'eau potable) et les piscines (1960-1978) (Ozone, 2013), les joints de construction pour les structures souples en béton (éléments de béton, éléments de béton allégé, éléments de façades, murs et escaliers en béton) (de 1950 à 1978) (Ozone, 2013), tout joint et scellement devant résister à de hautes pressions (Monsanto, 1962), les joints de scellement des instruments de mesure (1929-1983) (Ozone, 2013) et les résines entrant dans la fabrication du contreplaqué (1929-1983) (Ozone, 2013).

Beaucoup de mastics ont contenu des PCB comme les mastics pour joints de béton (Bianco et Valter, 2002), les agents assouplissants pour joints – et joints PVC – dans les dalles flottantes, les aires de stockage, les cuisines industrielles... (1958-1973) (Ozone, 2013), les joints en caoutchouc pour orifices et portes et fenêtres (Bianco et Valter, 2002), les agents assouplissants et liants pour les joints des pièces humides (salles de bains...), pour l'étanchéification des murs (peut être retrouvé dans toutes les pièces des bâtiments) (1929-1983) (Ozone, 2013) et les joints dans les pièces humides (entre les éléments d'une salle de bains, joints de carrelages, dans les angles...) (1960-1978) (Ozone, 2013). Selon Bianco et Valter (2002), les quantités utilisées en Suisse ont été estimées à 100 ou 300 tonnes rien que pour les garnitures de joints. En Allemagne, les PCB émis par les joints de mastic pour la période 1994-1995 sont estimés dans cette étude à 16 tonnes. 70 % des bâtiments suisses construits entre 1955 et 1975 seraient concernés. Il n'y a pas de données officielles pour la France.

Les mastics pour les canalisations et pipelines (jusqu'en 1977) (Ozone, 2013) et les additifs aux mortiers résistants à l'eau et de grande longévité utilisés entre les briques et les dalles de carrelage (entre 1960 et 1972, peut-être avant 1960) (Ozone, 2013) ont également contenu des PCB.

#### **2.4. Utilisation dans la vie courante : encres, papiers et peintures, plastifiants**

De nombreuses encres, vernis et peintures ont contenu des PCB comme les teintures, les encres d'impression (Bianco et Valter, 2002), les encres et teintures de l'industrie graphique (1929-1983) (Ozone, 2013) ou les peintures époxy (jusqu'à 1975) (Ozone, 2013). Dans le cadre de l'amélioration des propriétés des matériaux de revêtement sous forme de films (peintures, vernis, laques...), le type d'Aroclor utilisé en mélange pouvait différer : flexibilité pour les plus fluides, résistance pour les plus résineux (Monsanto, 1962). Les peintures extérieures des bâtiments, des pièces humides, des bassins (ex. piscines, etc.) et de toute structure exposée à des conditions climatiques difficiles ont été également concernées (de 1950 à 1974). Les PCB ont été également employés dans les milieux de broyage et de dispersion pour les pigments (Monsanto, 1962). Les Aroclors 4465 et 5460 (30 % à 50 %) étaient connus pour augmenter la rapidité de séchage, la résistance et la flexibilité des peintures, laques et vernis (Monsanto, 1962), dont les vernis des planchers, du bois des bateaux (de 1929 à 1983) (Ozone, 2013).

Selon Bianco et Valter (2002), une quantité de PCB estimée en Suisse à 500 tonnes aurait été utilisée dès les premières années de leur production (1930) jusqu'aux années 1994, sur les structures métalliques, les ouvrages d'art tels que les ponts, les viaducs, afin de les recouvrir et de les protéger contre la corrosion. Toujours selon ce document, jusque dans les années 1970, non seulement les ponts mais également les conduites d'eau à haute pression et autres aménagements hydrauliques ont été traités en Suisse avec des produits anticorrosion pour une quantité estimée entre 150 et 300 tonnes de PCB. En 2002, les auteurs estiment qu'il en resterait encore environ 100 tonnes dans ou sur les ouvrages.

Certains papiers ou textiles, tels que le papier autocopiant sensible à la pression (INERIS, 2005) (de 1929 à 1983) (Ramseier, 1983 ; Ozone, 2013 ; Monsanto, 1962) ont été imprégnés de PCB. Les PCB ont été l'agent de laminage des papiers industriels (de 1929 à 1983) (Ozone, 2013). Ils ont également été utilisés en mélange avec des polybutènes dans le traitement du papier pour le rendre transparent (papier cristal, fenêtre d'enveloppe) (Aroclor 5460 à 30 %) (Monsanto, 1962).

Les PCB ont servi de plastifiants et/ou d'adhésifs pour les revêtements de surface (peintures, laques, vernis...) (Plan national PCB, 2003) et comme plastifiant de finition du béton (murs, planchers, escaliers) (de 1960 à 1972) (Ozone, 2013). Ils sont aussi rentrés dans la composition des PVC (Bianco et Valter, 2002) et des matières synthétiques comme le néoprène (Bianco et Valter, 2002). Les Aroclors

ont une très grande affinité pour les résines époxy, les plus fluides augmentent la flexibilité et les plus résineux renforcent le matériau (Monsanto, 1962). Enfin, les PCB constituaient un revêtement imperméable de choix pour les vêtements et les papiers (Aroclor 1260) (Monsanto, 1962).

## 2.5. Utilisation dans le monde de l'automobile

Certains carburants auraient contenu des PCB au titre d'additifs « *antifouling* » (antisalissures). Ce fut le cas de kérosènes pour les avions à réaction (Brodhag, 1989) ou les additifs des essences. Perrier (2001) cite les retombées des fumées de véhicules qui participent (ou auraient participé) aux PCB retrouvés dans les eaux de ruissellement autoroutiers puis dans les sédiments.

Dans le cadre des refus de broyages automobiles (RBA), il n'est pas rare d'observer des teneurs en PCB supérieures à 50 ppm. Ces concentrations illustrent parfaitement l'utilisation massive et généralisée des PCB dans les circuits électriques des anciennes voitures ou en tant que mastics ou vernis, en plus des quantités utilisées dans les joints ou additifs aux liquides de freins.

Les PCB sont également entrés dans la fabrication de plaquettes de freins (Bianco et Valter, 2002) et dans la composition des pneumatiques (FAO, 1976).

## 2.6. Utilisation dans le monde agricole

Les PCB ont été présents dans des produits phytosanitaires en tant qu'additifs pour pesticides (Monsanto, 1962 ; Service vétérinaire d'hygiène alimentaire, 1985 ; Brodhag, 1989 ; PNUE, 1999 ; GIP Seine-Aval, 2007) de 1929 à 1975 (Ozone, 2013). Ils ont été utilisés par exemple comme adjuvants dans certaines préparations phytosanitaires afin de limiter la volatilisation des principes actifs (Mouvet *et al.*, 1993). Monsanto, en 1962, indiquait que les PCB servaient aux rubans collants destinés au piégeage des insectes.

La présence conjointe des PCB avec le DDT accréditait dès les années 1970 le fait que la dispersion environnementale des PCB a certainement d'abord été la résultante de l'emploi simultané des deux substances. Les PCB étaient additionnés aux insecticides chlorés comme « produit synergisant » (Ramade, 1976). Selon le même auteur, en 1976, s'appuyant sur les travaux de Mestres *et al.* (1972), « l'usage d'insecticides organochlorés, et dans une moindre mesure du parathion, dans les luzernières, les vignobles et les rizières, se traduit par une pollution significative des canaux du Vaccarès et des étangs inférieurs. La présence de PCB est due à l'emploi en riziculture d'une préparation de DDT et d'hexachlorocyclohexane en mélange, synergisés par du penta et de l'octachlorobiphényle ». La pollution des étangs s'était à l'époque traduite par une concentration de ces substances dans les chaînes trophiques avec, à titre d'exemple, 2 ppm de PCB dans la chair d'une carpe et 23 ppm de PCB dans l'œuf d'une mouette renfermant un embryon non éclos.

Selon plusieurs communications personnelles d'anciens directeurs de sites de réparation et de réhabilitation de transformateurs, dans les années 1970 et 1980, certains opérateurs n'auraient pas hésité à sortir quelques litres d'huiles vidangées pour désherber les allées de leurs jardins. C'était une pratique courante qui aurait également été attestée dans les mines. L'effet herbicide, également constaté lors d'incidents d'explosion de transformateurs en milieu rural, serait cependant lié aux seuls effets des trichlorobenzènes contenus dans ces huiles et non pas aux PCB.

Certains matériaux d'usages agricoles (Service vétérinaire d'hygiène alimentaire, 1985) ont également contenu des PCB. C'était le cas de « l'ensilage » des ficelles de sisal destinées au bottelage des foin et des pailles, des huiles de récupération contaminées utilisées parfois dans les pompes à vide de l'installation de traite, les toiles ou sacs réparés avec des colles contaminées et les bâches plastiques traitées aux PCB, utilisées pour les silos d'ensilage. Ces utilisations non intentionnelles (excepté l'ensilage des ficelles) ont abouti dans quelques cas à une contamination significative des produits laitiers, cas connus et décrits par les services vétérinaires de l'État depuis les années 1980.

## 2.7. Utilisation dans le cadre du petit appareillage électrique

La présence de PCB est attestée dans les petits appareils électriques, au travers des condensateurs tels que les ballasts de lampes, les commutateurs, les relais, les câbles, les électro-aimants, les moteurs et autres matériels électriques (GIP Seine-Aval, 2007) ou les starters de néons ( $1,74 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (essai interne TREDI Saint-Vulbas, communication personnelle T. Meunier).

Il en est de même pour les fils et les câbles (Plan national PCB, 2003). Selon AIF Services SA (1986) et le communiqué de presse du ministère de l'Environnement du 10 octobre 2007, les PCB sont susceptibles d'être retrouvés dans tous les appareils électriques industriels : redresseurs, rhéostats, résistances, bobines d'inductance...

Le PNUE (1999) signale la présence de PCB dans les condensateurs de démarrage dans les réfrigérateurs, les systèmes de séchage, la climatisation, les sèche-cheveux, les moteurs pour puits, les condensateurs dans les équipements électroniques, y compris les postes de télévision et les fours à micro-ondes.

## 2.8. Usages interlopes ou divers

Les PCB ont fait l'objet de nombreuses et diverses applications plus ou moins documentées, plus ou moins originales. Ils ont servi à l'imitation de feuille d'or par fixation de poudre de bronze sur du papier traité à chaud avec de l'Aroclor 4465 (Monsanto, 1962). Ils ont été également utilisés dans les additifs des soudures, dans les matrices de transfert des pigments utilisés dans l'industrie du verre et de la céramique (Aroclor 1254 et 4465) (Monsanto, 1962), les mastics

pour empreintes dentaires (Monsanto, 1962), les chewing-gums (Brodhag, 1989), peut-être même dans les rouges à lèvres des années 1980, les papiers recyclés divers dont les papiers hygiéniques (à base d'anciens journaux dont l'encre était imprégnée de PCB) (Ramseier, 1983) et les vernis à ongles. Ils ont servi à l'imprégnation des couchettes des wagons-lits et de leurs courroies de fixation pour en améliorer la résistance (de 1950 à 1974) (Ozone, 2013). Les PCB sont entrés dans la fabrication d'asphalte avec des huiles recyclées (1929-1983) (Ozone, 2013).

Les PCB ont servi dans les coulages industriels comme cire de dessin pour coulées de précision (PNUE, 1999 ; Bianco et Valter, 2002) ou agent de coulée (1929-1983) (Ozone, 2013).

Les PCB ont été utilisés comme agent ignifugeant de matières plastiques (INERIS, 2005) ou comme retardateur de flamme dans les tissus, moquettes, mousses polyuréthanes (GIP Seine-Aval, 2007), pour les meubles, murs, carreaux pour plafonds (PNUE, 1999), pour le traitement anti-feu des fibres des plafonds dans les écoles (jusqu'en 1972) (Ozone, 2013), pour les tuiles, les carrelages, les planchers, les murs et autres structures (de 1950 à 1974) (Ozone, 2013). L'Aroclor 5460 en mélange à 20 % aux polyéthylènes faible densité les rend anti-feu (« *self-extinguishing* ») (Monsanto, 1962). En mélange à 30 %, il rend l'asphalte anti-feu (Monsanto, 1962).

Les PCB sont aussi de bons agents dépoussiérants. Ils ont servi pour le traitement des filtres à air ou à gaz, ou encore comme liant dans les abrasifs (en particulier les Aroclors 1260 et 5460) (Monsanto, 1962).

En matière de mélanges, les principales utilisations connues des Aroclors (mélanges commerciaux de PCB – voir plus loin) dans des systèmes ouverts sont récapitulées dans le tableau 1.III.

**Tableau 1.III.** Types d'Aroclors utilisés pour des applications en systèmes ouverts (d'après Gallissot, 1988 ; Mouvet et al., 1993).

Utilisation	Aroclor
Adhésif	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Plastifiant des caoutchoucs	1231, 1232, 1242, 1248, 1254, 1264
Plastifiant pour encaustiques	1242, 1254, 1268
Anti-poussières, antistatique	1242, 1254, 1268
Adjuvant des encres	1254
Adjuvant des huiles de coupe	1254
Adjuvant des huiles de moteur	1260
Adjuvant de produits phytosanitaires	1254, 1260
Photocopies au carbone	1242
Huile à immersion pour microscopes	1260
Plastifiant pour résine synthétique	1248, 1254, 1260, 1262, 1268

## 2.9. Usages actuels autorisés

Les paragraphes précédents traduisent une utilisation « débridée » des PCB pendant plus de 50 ans. Il convient cependant de nuancer l'importance relative de chacune de ces utilisations. Si l'utilisation en tant que mastic pour empreintes dentaires peut être tenue pour anecdotique, certains auteurs indiquent par exemple que les ponts, les ouvrages d'art et les canalisations ont fait l'objet en Suisse de l'application, au total, de plus de 500 tonnes de PCB, ce qui traduit bien des applications oubliées qui n'en étaient pas moins considérables. En matière d'impacts, on s'étonnera des applications qui ont consisté à mettre les PCB directement en contact avec l'eau et les écosystèmes aquatiques, et plus particulièrement le graissage des turbines, le calfatage des bateaux ou les revêtements des ponts, canalisations et réservoirs.

Bien entendu, cette liste, aussi étendue soit-elle, ne prend pas en compte l'importance relative de chacune de ces applications ni les périodes pendant lesquelles ces utilisations ont été conduites. Quoiqu'il en soit, il n'est pas surprenant, comme de nombreux auteurs l'ont indiqué depuis les années 1970-1980 (Ramade, 1976 ; Marchand, 1989), que ces molécules aient finalement envahi tous les compartiments du milieu naturel et se soient concentrées de manière privilégiée au travers de certaines chaînes trophiques.

On ne s'étonnera donc pas de retrouver des PCB, présents de façon non intentionnelle, dans des produits commerciaux issus d'opérations de recyclage. On citera par exemple (PNUE, 1999) les papiers et cartons recyclés (y compris pour emballages alimentaires), le savon noir réalisé à partir d'huiles usagées ou encore les remblais issus de la démolition de bâtiments et les résidus de broyages automobiles.

De la même façon, mais cette fois-ci de manière intentionnelle, on retrouve encore des PCB dans les huiles dites « vertes », c'est-à-dire contenant moins de 50 ppm de PCB. Ces huiles échappent depuis des années à la réglementation. Elles sont encore utilisées dans le bâtiment à des fins de décoffrage, sinon incinérées en co-incinération en cimenterie.

## 2.10. Estimation des quantités de PCB qui ont été en circulation

Au niveau de la CEE, la DGXI a estimé en 1994 qu'il restait 200 000 tonnes (liquide) en Europe des 15, essentiellement dans des transformateurs et condensateurs à détruire. Selon cette estimation, la France, en raison de sa forte électrification et nucléarisation, puis l'Italie et l'Allemagne en détenaient la plus grande quantité, avec respectivement 45 000 t, 45 000 t et 30 000 t, alors que la Grèce, le Portugal et l'Irlande semblaient disposer des plus petites quantités (PNUE, 2001). Environnement Canada a pour sa part estimé en 1993 que le Canada disposait de

172 722 tonnes de matériaux contenant des PCB, dont 95 718 tonnes de terres polluées et 6 265 tonnes de PCB liquides (Environnement Canada, 1995).

Toujours selon PNUE (2001), le tableau 1.IV montre la répartition des quantités de PCB liquides, encore contenus dans les transformateurs et les condensateurs, par État européen, en 1994.

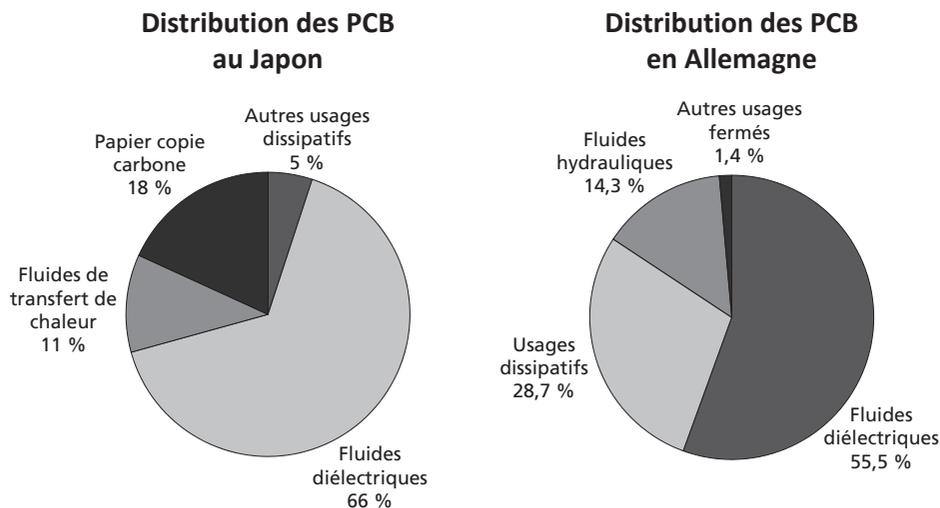
**Tableau 1.IV.** Quantité de PCB liquides contenus dans les transformateurs et les condensateurs par pays en 1994 (d'après PNUE, 2001).

Pays	Transformateurs	Condensateurs
Belgique	10 000	< 2 000
France	45 000	> 2 500
Allemagne	30 000	12 000
Royaume-Uni	3 000	< 6 000
Irlande	100	< 250
Espagne	22 000	3 000
Portugal	2 500	500
Italie	45 000	< 7 000
Grèce	2 500	500
TOTAL	>> 160 000	>> 33 000
<b>Quantité totale de liquides : 200 000 tonnes</b>		
<b>Quantité totale de solides : 400 000 tonnes</b>		

La figure 1.3 indique les répartitions représentatives des utilisations des PCB fabriqués en Allemagne et au Japon.

Les PCB ont été vendus à des fabricants d'équipement divers, et certains produits contenant des PCB ont été exportés vers les pays développés comme en voie de développement. Dans ces deux catégories de pays, les ventes pour des applications en tant que diélectriques (surtout dans les transformateurs et condensateurs) ont représenté plus de la moitié de toutes les applications des PCB (Dobson et van Esch, 1993 ; Neumeier, 1998).

Les données sur les utilisations des PCB aux États-Unis fournissent des résultats similaires. En 1970, 56 % des PCB fabriqués aux États-Unis étaient utilisés dans les fluides diélectriques. L'application principale suivante en importance était celle des plastifiants (principalement pour les papiers autocopiants) à raison de 30 %, suivie des fluides hydrauliques et lubrifiants pour 12 %. Jusqu'en 1971, les ventes de PCB aux États-Unis pour les diélectriques avaient atteint un niveau de 77 %, ceci étant la conséquence de restrictions volontaires sur les ventes pour les applications dissipatives (PNUE, 1999).



**Figure 1.3.** Répartition historique des utilisations de PCB parmi les producteurs de l'Allemagne et du Japon (d'après Dobson et van Esch, 1993 ; Neumeier, 1998).

### 3. ■ Les fluides de remplacement

Consécutivement à l'interdiction progressive de l'utilisation puis de toute fabrication des PCB, plusieurs substances ont été recherchées en vue de les substituer dans les transformateurs électriques et les condensateurs.

Les produits de substitution ont été indispensables pour que les appareils électriques, dont les transformateurs de puissance étant donné leur coût et leur longue durée d'usage, puissent continuer à fonctionner au service du développement industriel et des populations. Il faut également porter attention au besoin d'ajouter régulièrement de l'huile isolante dans la cuve d'un transformateur afin de compenser les pertes dues aux fuites, à l'échantillonnage ou à la volatilisation partielle du liquide diélectrique. Il est enfin nécessaire de renouveler régulièrement le parc des transformateurs et autres condensateurs électriques, et les nouveaux appareils depuis la fin des années 1980 ne pouvaient plus être remplis d'huiles PCB.

L'huile de remplacement doit cependant posséder un certain nombre de propriétés, notamment :

- une faible dégradation au cours d'une période d'utilisation raisonnable ;
- une compatibilité avec les autres matériaux du transformateur ;
- un point d'éclair élevé ;
- une résistance diélectrique élevée ( $> 30$  kV) ;
- une forte résistance aux étincelles produites à l'intérieur de l'appareil par des arcs électriques ;
- une faible pression de vapeur ;
- un coefficient de dilatation thermique peu élevé ;
- un point d'écoulement bas pour la mise en marche à froid de l'appareil ;

Après avoir été fabriqués massivement et utilisés pour des applications extrêmement diversifiées jusqu'à diffuser dans tous les écosystèmes de la planète, les polychlorobiphényles (PCB) sont interdits depuis plus de 30 ans. Leur persistance dans l'environnement, leur (éco)toxicité chronique et leur difficulté de destruction ont engendré depuis les années 1970 un problème majeur à la fois environnemental et de santé publique, dont la gestion est délicate.

Cet ouvrage de référence propose une synthèse complète des connaissances actuelles sur les PCB, leur comportement au sein des différents compartiments physiques de l'environnement et leur impact vis-à-vis des organismes vivants. Il aborde :

- **les spécificités des PCB** : fabrication et usages, nomenclature, caractéristiques physico-chimiques, détection et quantification, réglementation ;
- **les PCB dans l'environnement** : occurrences et niveaux d'imprégnation, sources et vecteurs de contamination, comportement, devenir et transfert dans l'environnement ;
- **les expositions aux PCB et leurs effets sur les êtres vivants** : écotoxicité à l'égard de la faune et de la flore, toxicité vis-à-vis de l'homme ;
- **des études de cas** : PCB dans les grands fleuves français (Rhône, Seine, Gironde, Loire), dans les milieux marins littoraux, dans les Grands Lacs américains ainsi qu'en environnement terrestre (Saint Cyprien) ;
- **la gestion du risque PCB** : évaluation, réseaux de surveillance et moyens de décontamination.

Croisant des expertises universitaires, opérationnelles et industrielles, cet ouvrage convoque de nombreuses disciplines telles que la chimie, la biochimie, la physique, l'(éco)toxicologie, l'épidémiologie, la médecine clinique...

**PCB, environnement et santé** s'adresse à tous les ingénieurs, techniciens et industriels concernés par la prévention, l'évaluation et la gestion des polluants ainsi qu'aux gestionnaires, décideurs et autorités impliqués dans les problématiques de risque sanitaire et d'impact environnemental. Il intéressera également les enseignants et les étudiants de troisième cycle.

**Jean-Claude Amiard** est directeur de recherche émérite au CNRS et ancien professeur au Québec.

**Thierry Meunier** est ingénieur en Agriculture et directeur Santé, Sécurité et Écoresponsabilité du groupe Séché Environnement (spécialiste reconnu du traitement des déchets dangereux et des PCB).

**Marc Babut** est écotoxicologue et chercheur à l'IRSTEA (Institut de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture).