

I

Dioxines
et environnement

1

Physicochimie des PCDD et PCDF

Les dioxines rassemblent deux familles de composés très proches par leur structure moléculaire et leurs propriétés physicochimiques, les polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF). Ce sont des composés aromatiques polycycliques oxygénés qui dérivent du benzène, représentant caractéristique des hydrocarbures aromatiques (figure 1.1).

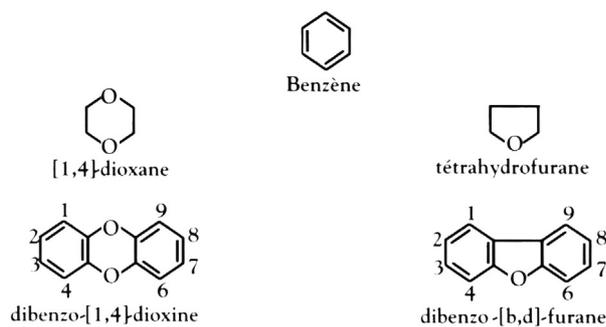


Figure 1.1 : Structures chimiques et numérotation des dioxines

Les PCDD appartiennent au groupe de la dibenzo[1,4]dioxine ou dibenzo-*para*-dioxine (dibenzo-*p*-dioxine) dont la structure renferme deux atomes d'oxygène formant un hétérocycle de type 1,4-dioxane. Les PCDF sont eux rattachés au dibenzo[*b-d*]furane, dont la structure présente un enchaînement hétérocyclique ne comportant qu'un seul atome d'oxygène de type tétrahydrofurane.

Les positions numérotées sur les structures peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou des halogènes et plus particulièrement des atomes de chlore qui, au nombre maximum de huit, définissent par leur position le nombre d'isomères de chaque groupe.

Il existe ainsi 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF, le nombre de congénères pour les PCDF étant plus important du fait de la dissymétrie du noyau furanique (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Nomenclature des PCDD et des PCDF

Nombre de chlores	1	2	3	4	5	6	7	8
	M1	D2	T3	T4	P5	H6	H7	O8
Préfixe	mono	di	tri	tétra	penta	hexa	hepta	octa
	M	D	Tr	T	Pe	Hx	Hp	O
Nombre d'isomères PCDD	2	10	14	22 75 congénères	14	10	2	1
Nombre d'isomères PCDF	4	16	28	38 135 congénères	28	16	4	1

Les PCDD et les PCDF sont, sans aucun doute, parmi les composés aromatiques, ceux qui actuellement suscitent le plus de débats en tant que polluants de l'environnement. En effet, se retrouve dans ce groupe une molécule tristement célèbre depuis l'accident de l'usine ICMESA à Seveso en 1976, la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD), dite dioxine de Seveso.

Des dérivés polybromés (2,3,7,8-TBDD et 2,3,7,8-TBDF) et polychlorobromés sont également retrouvés en très faible quantité dans les fumées d'incinération (Heinbuch et Stieglitz, 1993). Ils peuvent se former à partir de la combustion de dérivés bromés utilisés par exemple comme ignifugeants (Weber et Greim, 1997). Ces dérivés ont fait l'objet d'une monographie récente de l'Organisation mondiale de la Santé (IPCS, 1998). Peu d'informations sont aujourd'hui disponibles quant au mécanisme toxique et au niveau de l'exposition humaine à ces composés, qui sont possiblement dotés d'un potentiel toxique et cumulatif similaire à celui de leurs homologues chlorés.

Des dérivés polyfluorés et polychlorofluorés sont signalés à l'état de traces dans les fumées de la métallurgie de l'aluminium (Weber et Greim, 1997). Des dibenzothiophènes, composés de type PCDF dans lesquels l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, sont également retrouvés dans les processus de combustion (Buser et coll., 1991).

Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés de type polychlorobiphényles (PCB) adoptent une structure plane proche de celle des dioxines : il s'agit des PCB portant un ou plusieurs atomes de chlore en position non-ortho, ainsi que des PCB portant un atome de chlore en position ortho (mono ortho). Ces PCB coplanaires présentent une activité semblable à celle des dioxines, et sont donc appelés PCB « *dioxin-like* ».

Caractéristiques physicochimiques

Du fait de leur toxicité, les PCDD et les PCDF sont des molécules généralement synthétisées en quantité si faible qu'il est difficile d'obtenir des données sur leurs caractéristiques. Les données expérimentales sur les propriétés physicochimiques des dioxines sont donc rares (tableau 1.II), ce qui donne un grand intérêt aux valeurs obtenues à l'aide de méthodes prédictives basées sur la modélisation assistée par ordinateur. Les caractéristiques physicochimiques des PCDF et des PCDF sont étroitement liées au degré de chloration des structures aromatiques.

Tableau 1.II : Caractéristiques physicochimiques des dioxines polychlorées

Produits	CAS RN*	PM**	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur (Pa, à 25 °C)	Solubilité dans l'eau (mg/l, à 25 °C)	Constante de Henry (Pa × m ³ /mol)	log P***
Dibenzo- <i>p</i> -dioxine	262-23-4	184,2	122-123	$5,5 \times 10^{-2}$	0,87	11,70	4,30
2,7-DCDD	33857-26-0	253,0	209-210	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-3}$	8,10	5,75
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	321,98	305-306	$2,0 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-5}$	3,34	6,80
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	356,42	240-241	$5,8 \times 10^{-8}$	-	-	6,64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	390,87	273-275	$5,1 \times 10^{-9}$	$4,42 \times 10^{-6}$	1,08	7,80
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	390,87	285-286	$4,8 \times 10^{-9}$	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	390,87	243-244	$6,5 \times 10^{-9}$	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	425,31	264-265	$7,5 \times 10^{-10}$	$2,40 \times 10^{-6}$	1,27	8,00
OCDD	3268-87-9	460,76	325-326	$1,1 \times 10^{-10}$	$0,74 \times 10^{-7}$	0,68	8,20

* CAS RN : Numéro *chemical abstract* ; ** PM : Poids moléculaire ; *** log P : logarithme du coefficient de partage octanol/eau

Parmi les PCDD et les PCDF qui attirent le plus l'attention, se trouvent les congénères chlorés en position latérale (2,3,7,8) car ce sont les plus toxiques. La potentialité toxique de ces 17 congénères peut être exprimée en référence au composé ayant la plus grande toxicité, par l'intermédiaire du concept d'équivalent toxique (TEF, *toxic equivalent factor*). Celui-ci a été développé à partir de 1977 pour donner une valeur toxicologique à un mélange de composés chimiquement proches et ayant le même mécanisme d'action, c'est-à-dire actifs sur le même récepteur. Défini à partir de résultats *in vitro* modulés par les données *in vivo*, le TEF est réévalué fréquemment par l'Organisation mondiale de la santé en fonction de l'évolution des connaissances. Ce concept a d'abord été appliqué aux PCDD/PCDF puis étendu à d'autres membres de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés (HAPH), dont les 12 PCB *dioxin-like* (tableau 1.III, réévaluation de 1997).

Tableau 1.III : Facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) des PCDD, PCDF et PCB dioxin-like (Van den Berg et coll., 1998)

Congénères	TEF
PCDD	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0001
PCDF	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8,-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8,-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,0001
OCDF	
PCB	
<i>Non ortho</i>	
3,3',4,4'-TCB	0,0001
3,3',4',5'-TCB	0,0001
3,3',4,4',5-PeCB	0,1
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0,01
<i>Mono ortho</i>	
2,3,3',4,4'-PeCB	0,0001
2,3,4,4',5-PeCB	0,0005
2,3',4,4',5-PeCB	0,0001
2',3,4,4',5-PeCB	0,0001
2,3,3',4,4',5-HxCB	0,0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0,00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0,0001

Températures de fusion

Les températures de fusion augmentent avec le nombre d'atomes de chlore, de 122-123 °C pour la dibenzo-*p*-dioxine, à 325-326 °C pour l'octachlorodibenzo-*p*-dioxine (OCDD).

Adsorption particulaire

L'adsorption de molécules sur des particules est corrélée à la teneur en matières organiques ou au contenu en carbone de ces particules. Le coefficient d'adsorption par unité de carbone organique (Koc) est étroitement lié aux autres coefficients de partage qui déterminent la distribution des molécules organiques entre les composants eau/air/sol et dont dépend la répartition dans l'environnement.

Les PCDD et les PCDF s'adsorbent fortement sur les particules dans l'air, le sol et l'eau. L'adsorption est d'autant plus forte que les congénères sont plus chlorés et ainsi limite le processus de biodégradation. Comme la désorption est difficile, ces polluants sont persistants dans l'environnement. La distribution sol/air montre cependant des variations saisonnières et journalières car elle dépend de la température. Ces variations concernent essentiellement les dérivés ayant moins de 6 atomes de chlore (Cleverly et coll., 1999).

Volatilité

La capacité d'un produit chimique à se volatiliser est liée à sa pression de vapeur. Quelques valeurs expérimentales sont disponibles pour une dizaine de congénères. Les pressions de vapeur de l'ensemble des congénères peuvent néanmoins être calculées.

Les PCDD et les PCDF sont des composés peu volatils. Ils ont des valeurs de tension de vapeur d'autant plus faibles que le degré de chloration est élevé. Ceci rend négligeable leur dispersion sous forme gazeuse, mais n'exclut pas leur dispersion par voie aérienne en cas d'adsorption sur des particules.

La distribution d'un produit chimique entre l'air et l'eau est décrite par la loi de Henry. Elle permet d'évaluer le potentiel d'évaporation d'un composé à partir d'une solution aqueuse. Pour les dioxines, les valeurs sont inversement proportionnelles au degré de chloration.

Solubilité en milieu aqueux et dans les solvants

Les dioxines présentent une très faible solubilité dans l'eau. L'hydrophobie de ces molécules est proportionnelle au nombre d'atomes de chlore. Elle se traduit par des valeurs élevées du log P (logarithme des coefficients de partage octanol/eau compris entre 4,3 et 8,2). Une évaluation mathématique des coefficients de partage pour l'ensemble des congénères de PCDD et de PCDF a été publiée (Govers et coll., 1996).

La modélisation assistée par ordinateur et des programmes de calculs complexes permettent d'évaluer certaines propriétés physicochimiques de nouvelles molécules en l'absence de données expérimentales (Analusis, 1999). Ainsi la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine peut être représentée avec son « nuage lipophile » grâce à un programme de calcul du « potentiel de lipophilie moléculaire » (PLM).

La lipophilie de ces composés organochlorés leur permet de traverser les biomembranes cellulaires et de s'accumuler dans l'organisme (tissus adipeux, foie...). Ce comportement explique aussi la forte tendance de ces molécules à se concentrer dans les matières grasses tout au long de la chaîne alimentaire.

La 2,3,7,8-TCDD est légèrement soluble dans les solvants chlorés (tableau 1.IV) (Crummett et Stehl, 1973).

Tableau 1.IV : Solubilité de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine dans différents solvants chlorés et non chlorés

Solvant	Solubilité à 25 °C	
	g/l	g/kg
1,2 dichlorobenzène	1,8	1,4
Chlorobenzène	0,8	0,72
Tétrachloroéthylène	0,68	0,48
Chloroforme	0,55	0,37
Benzène	0,47	0,57
Acétone	0,09	0,11
Méthanol	0,01	0,01
Eau *	2×10^{-7}	2×10^{-7}

* la valeur de la solubilité dans l'eau est aujourd'hui établie à 2×10^{-8} g/l

Stabilité thermique et chimique

Les PCDD et les PCDF sont stables jusqu'à 800 °C. De ce fait, leur destruction par incinération devra s'effectuer à des températures supérieures et avec un temps minimum de contact de 2 secondes. La destruction des dioxines n'est totale qu'à 1 300 °C, température obtenue dans les torchères à plasma utilisées pour la vitrification de différents types de déchets.

La stabilité chimique des PCDF et des PCDF est tout à fait remarquable. Quel que soit le type de réactif utilisé (acide, base, réducteur ou oxydant), leur dégradation ne peut être obtenue que dans des conditions drastiques. Ces dérivés chlorés peuvent être chimiquement dégradés en présence d'hydroxyde de potassium (potasse) en solution dans le polyéthylèneglycol (Peterson et Milicic, 1992) ou bien dans la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (Oku et coll., 1995).

Dégradation et métabolisme

Les produits chimiques sont transformés de différentes façons dans l'environnement, l'hydrolyse et la photolyse étant les voies essentielles de la dégradation abiotique des xénobiotiques organiques.

Photolyse

La photolyse est une des rares voies de dégradation des PCDF et des PCDF dans l'environnement. L'absorption directe ou indirecte (par l'intermédiaire d'un sensibilisateur comme l'acide humique) d'énergie solaire (UV-B 290-330 nm) conduit à des dégradations chimiques.

La photodéchloration serait la réaction la plus importante. Elle concerne plus particulièrement les congénères les plus chlorés. Les atomes de chlore préférentiellement éliminés sont situés en position *peri* (1,4,6,9). Les positions latérales (2,3,7,8) étant épargnées, cette réaction de déchloration peut ainsi conduire à la formation de 2,3,7,8-TCDD à partir de l'OCDD (Kieaitwong et coll., 1990).

L'oxydation de la dibenzo-*p*-dioxine a également été étudiée et plusieurs produits de dégradation identifiés (Massé et Pelletier, 1987). Dans l'acétonitrile, l'hexane ou le méthanol, l'irradiation conduit à une cascade d'hydroxylations suivie d'une ouverture de cycle avec formation d'acide 2-hydroxybenzoïque. Cependant, la longueur d'onde utilisée dans cette étude est inférieure à celles qui correspondent à la lumière solaire (> 290 nm). La dégradation photochimique par hydroxylation semble être, cependant, une voie de décomposition possible dans l'atmosphère mais ne concernerait cette fois que les congénères les moins chlorés. Une estimation, non vérifiée expérimentalement, évalue la demi-vie des PCDF et des PCDF entre 0,5 et 39 jours selon leur degré de chloration (Atkinson, 1991).

Dans l'eau, la photodéchloration est beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse et privilégie les atomes situés en positions latérales. La vitesse de réaction augmente fortement en présence de solvants polaires (hexane > benzène > méthanol > acétonitrile). Sous irradiation par la lumière du jour, la demi-vie de la 1,3,6,8-TCDD est de 3,5 jours dans l'eau, valeur dix fois plus importante que dans un mélange eau/acétonitrile (Choudhry et Webster, 1989).

Dans le sol, la photodéchloration est limitée par la faible pénétration des rayons ultraviolets. Elle concerne les atomes de chlore situés en position *peri* et semble malheureusement favoriser l'obtention de 2,3,7,8-TCDD (Miller et coll., 1989 ; Kieaitwong et coll., 1990 ; Tysklind et coll., 1992).

Du fait de la faible volatilité des PCDF et des PCDF, les études en phase gazeuse sont difficiles. De nouveau, les atomes de chlore en position *peri* sont les plus facilement éliminés. Les études sur les PCDD et les PCDF adsorbés sur

des particules en suspension (cendres d'incinération) montrent des résultats similaires.

La photodéchloration se révèle de ce fait, être bien plus une voie de synthèse qu'une voie de dégradation car elle participe à l'accumulation de 2,3,7,8-TCDD et à l'augmentation globale des coefficients de toxicité, la 2,3,7,8-TCDD étant 10 000 fois plus toxique en toxicité aiguë que l'OCDD.

Dégradation catalytique

Les émissions gazeuses d'incinérateurs qui sont retraitées dans des unités catalytiques (vanadium-tungstène) voient leurs taux (en TEQ/m³) de PCDD et de PCDF réduits de 90 % (Ide et coll., 1996). Les taux émis par les gaz d'échappement de véhicules équipés de pots catalytiques (rhodium, palladium, platine...) sont également réduits (Ballschmiter et coll., 1986 ; Marklund et coll., 1987 ; Ree et coll., 1988).

La déchloration de l'OCDD et de l'OCDF est également catalysée sur les cendres d'incinération maintenues à 350 °C pendant une heure (Ishida et coll., 1998) ou bien sur des structures inorganiques comme l'alumine (Schoonenboom et coll., 1992). Le chlorure cuivrique, puissant catalyseur des réactions d'halogénéation des composés aromatiques, catalyse également les réactions de déchloration des PCDF et des PCDF (Hagenmaier et coll., 1987).

Les recherches sur l'élimination des produits toxiques ont permis le développement de nouveaux procédés. La dégradation des PCDF et des PCDF en acides chloroacétique, acétique et formique, par γ -irradiation a été rapportée (Paur et coll., 1998).

Métabolisation par les micro-organismes

La stabilité biochimique est très importante pour les composés les plus chlorés. Néanmoins, plusieurs études menées sur la biodégradabilité des polluants environnementaux montrent que des micro-organismes sont capables de métaboliser les PCDD et les PCDF.

Ainsi, des bactéries peuvent transformer les structures dibenzo-*p*-dioxine et dibenzofurane en dérivés trihydroxybiphényles puis en 1,2-dihydroxybenzène (catéchol) (Wittich et coll., 1992).

La déchloration dans des conditions anaérobies des dérivés chlorés (1,2,3,4-TCDD, 2,3,7,8-TCDD, OCDD) est également rapportée (Beurskens et coll., 1995 ; Takada et coll., 1996). Il s'agit d'une réaction de transfert électronique qui se traduit par la libération de chlore sous forme d'ions chlorure Cl⁻ et son remplacement sur le noyau aromatique par un atome d'hydrogène (figure 1.2).

Différentes méthodes de calcul des enthalpies libres de formation des 75 congénères de PCDD en phase gazeuse ou en solution ainsi que l'évaluation de leurs potentiels redox ont été mises en œuvre. Les potentiels redox

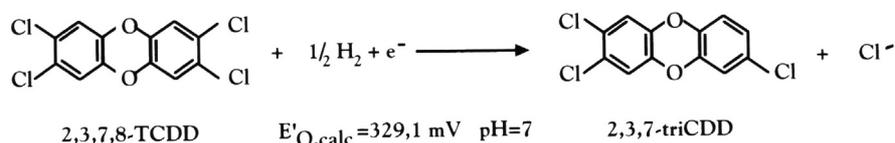


Figure 1.2: Réaction de déchloration par transfert électronique de la 2,3,7,8-TCDD

calculés ont montré que la réaction de déchloration réductrice des PCDD est une réaction exergonique.

Les micro-organismes peuvent donc en théorie utiliser les PCDD comme accepteurs d'électrons et comme source d'énergie. Une technique de bioremédiation des sites contaminés pourrait consister à utiliser la déchloration des dioxines par des micro-organismes dans des conditions anaérobies.

Des champignons dégradent naturellement la lignine en libérant du peroxyde d'hydrogène en présence de peroxydases. Cette batterie enzymatique leur permet également de métaboliser de nombreux polluants organiques (hydrocarbures aromatiques, PCB, chlorophénols). Ils catalysent aussi les réactions d'oxydation-réduction de la 2,4,7,8-TCDD et de la 2,7-DCDD (Bumpus et coll., 1985 ; Valli et coll., 1992).

Métabolisation chez les animaux supérieurs

Le métabolisme des PCDF et des PCDD et les effets toxiques qui peuvent en découler sont, chez les animaux supérieurs, variables selon les espèces (Van den Berg et coll., 1994).

Le métabolisme oxydatif des structures aromatiques halogénées en présence de monooxygénases à cytochromes P450 a été décrit (figure 1.3).

La première étape de métabolisation de ces composés aromatiques (arènes) correspond à la fixation d'un atome d'oxygène (provenant du dioxygène) sur une des doubles liaisons du noyau aromatique. L'époxyde (oxyde d'arène) ainsi formé est en général un intermédiaire instable très réactif, qui peut spontanément se réarranger en phénol.

Une autre possibilité est l'ouverture du noyau époxyde par réaction avec une molécule d'eau en présence d'époxyde hydrolase. Cette ouverture conduit à la formation d'un trans-diol qui peut à son tour se déshydrogéner en 1,2-diphénol (catéchol), lui-même oxydable en 1,2-benzoquinone (orthoquinone). Les trans-diols et les catéchols peuvent être conjugués avec l'acide glucuronique ou avec l'acide sulfurique en présence des transférases correspondantes avec formation de glucuronides ou de sulfates hydrosolubles.

L'ouverture du cycle époxyde peut également avoir lieu par réaction avec le glutathion (tripeptide soufré) en présence de glutathion-S-transférase. Cette

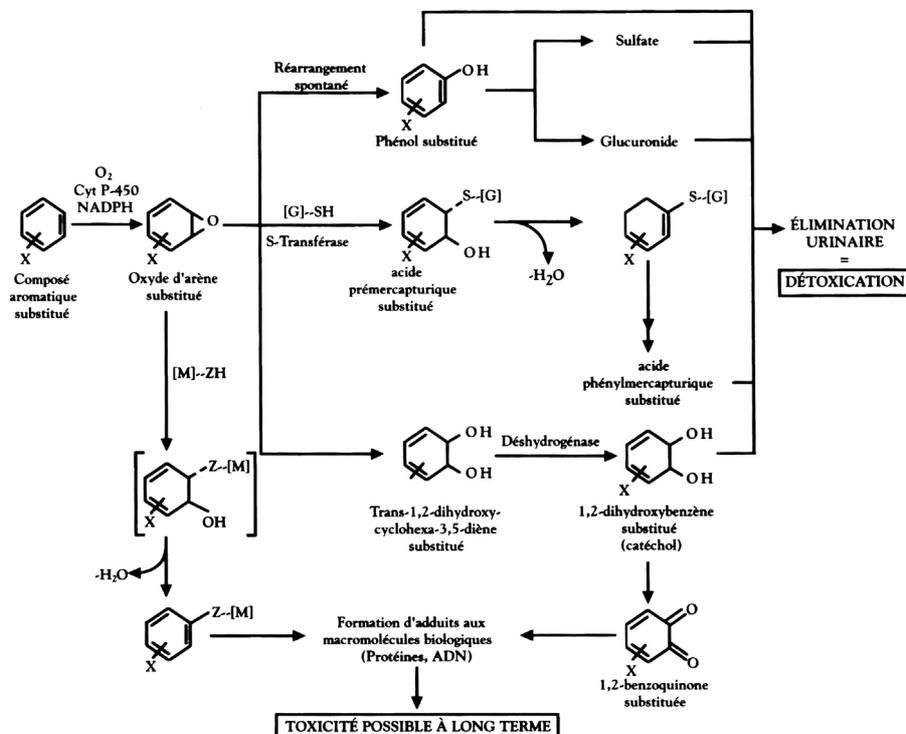


Figure 1.3 : Principales voies de métabolisation des composés aromatiques halogénés

réaction conduit à la formation d'acide prémercapturique ultérieurement dégradé en acide mércapturique.

Toutes ces réactions sont des étapes de détoxification et les métabolites formés sont facilement éliminés soit par voie urinaire soit par la bile. Les époxydes et les quinones ont par ailleurs des propriétés électrophiles et sont susceptibles d'attaquer les sites nucléophiles des macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques...) conduisant à la formation d'adduits.

Au cours des réactions d'hydroxylation des composés aromatiques substitués, il est parfois observé un réarrangement (dit *NIH-shift*) qui correspond au déplacement d'un substituant (Z) sur une position adjacente du cycle aromatique. Cette étape se fait grâce à un intermédiaire époxyde (figure 1.4).

Chez le rat, l'étude du métabolisme de quelques congénères de dioxines parmi les moins toxiques (non substitués en 2,3,7,8) met en évidence la formation de dérivés hydroxylés. Le transfert de groupe sulfate par conjugaison avec le sulfate actif (APTS) est également rapporté mais ne concerne que les dérivés non- et monochlorés.

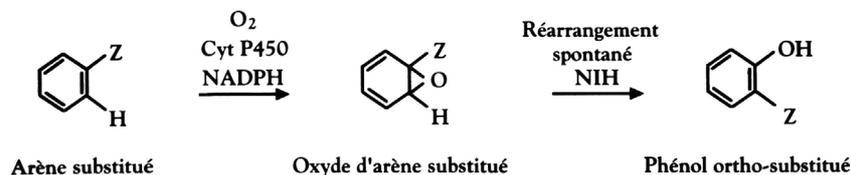


Figure 1.4 : Migration d'un substituant par réarrangement d'un oxyde d'arène (NIH-shift)

La métabolisation de la 2,3,7,8-TCDD passe par des réactions d'oxydation et de déchloration. Le principal métabolite obtenu est la 2-hydroxy-3,7,8-TrCDD. L'identification de la 2-hydroxy-1,3,7,8-TCDD montre également le déplacement d'un atome de chlore (réarrangement dit NIH shift) en position *péri*. La coupure des liaisons carbone/oxygène conduit à un dihydroxy tétrachlorodiphényle éther puis à la formation de dichlorocatéchol. Certains métabolites glucurono-conjugués se retrouvent dans la bile et sont libérés par traitement à la β -glucuronidase. L'OCDD ne semble pas métabolisée chez le rat. Chez le chien, le métabolite principal est la 2-hydroxy-1,3,7,8-TCDD. Il est également suggéré que ce métabolite provient de la formation d'un groupe époxyde en position 3-4, suivi d'un déplacement de chlore en position 1 (figure 1.5). Chez le chien, contrairement au rat, les métabolites glucurono-conjugués ne sont pas retrouvés.

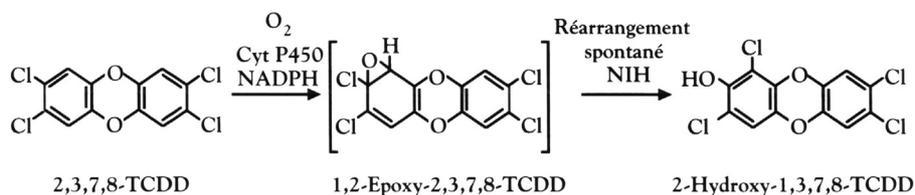


Figure 1.5 : Migration d'un substituant sur la 2,3,7,8-TCDD par réarrangement d'un oxyde d'arène (NIH-shift)

L'hydroxylation et la déchloration sont également les voies métaboliques préférentielles pour les PCDF.

Les voies métaboliques et les taux de conversion sont sensiblement équivalents pour les dérivés chlorés, fluorés et les dérivés mixtes (Weber et Hagenmaier, 1994 ; Weber et coll., 1995, 1997).

Les dérivés bromés sont principalement issus de la pyrolyse de produits ignifugeants et les produits mixtes bromés-chlorés, des procédés d'incinération (Luijk et coll., 1992). Pour les dérivés polybromés, les valeurs de coefficients de partage n-octanol/eau (log P) sont sensiblement plus élevées que celles des homologues polychlorés. Malgré leur importante lipophilie, leur persistance

dans l'environnement est cependant moindre car ils sont plus sensibles aux biotransformations. En effet, la liaison covalente d'un atome de brome sur le cycle benzénique n'est pas aussi forte que celle d'un atome de chlore et ils sont sensibles aux ultraviolets. Chez le rat, le métabolisme des dérivés bromés apparaît plus rapide que celui des dérivés chlorés. Des métabolites hydroxylés ont également été mis en évidence ainsi que le dihydroxytétrabromodiphényl éther, attestant de l'ouverture du cycle dioxane (Weber et Greim, 1997).

En conclusion, une bonne connaissance des propriétés physiques et chimiques des polluants est primordiale pour comprendre et prédire leur mobilité dans les écosystèmes, leur dégradation (abiotique et biotique) et en finale leur capacité d'accumulation dans l'environnement. Dans le sol, les sédiments, l'eau et probablement dans l'air, les PCDD et les PCDF se trouvent adsorbés sur des particules du fait de leur faible solubilité dans l'eau et de leur lipophilie. Une fois adsorbées, ces molécules ont une possibilité réduite de désorption. La biopersistance des PCDF et des PCDF dépend donc directement de la teneur en matières organiques qui complexent fortement ces composés. Leur migration ultérieure est limitée et les PCDD et les PCDF se concentrent ainsi en surface dans les sols.

BIBLIOGRAPHIE

ATKINSON R. Atmospheric lifetimes of dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Sci Total Environ* 1991, **104** : 17-33

ANALYSIS. Importance of lipophilicity in molecular design. **27**, n°1, 1999. Wiley-VHC EDP Sciences

BALLSCHMITER K, BUCHERT H, NIEMCZYK R, MUNDER A, SWEREV M. Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the polychlorodibenzodioxins (PCDD) and furans (PCDF) found in the environment. *Chemosphere* 1986, **15** : 901-915

BEURSKENS JEM, TOUSSAINT M, DE WOLF J, VAN DER STEEN JMD, SLOT PC et coll. Dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic microbial consortium from sediment. *Environ Toxicol Chem* 1995, **14** : 939-943

BUMPUS JA, TIEN M, WRIGHT D, AUST SD. Oxydation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science* 1985, **228** : 1434-1436

BUSER HR, DOLEZAR IS, WOLFENBERGER M, RAPPE C. Polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogues of polychlorodibenzofurans identified in incineration samples. *Environ Sci Technol* 1991, **25** : 1637-1643

CHOUDHRY GG, WEBSTER GRB. Environmental photochemistry of PCDDs. 2. Quantum yields of direct phototransformation of 1,2,3,7-tetra-, 1,3,6,8-tetra-, 1,2,3,4,6,7,8-hepta-, and octachlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous acetonitrile and their sunlight half-lives. *J Agric Food Chem* 1989, **37** : 254-261

- CLEVERLY D, WINTERS D, SCHWEER G, MCCARTHY S, FERRARIO J et coll. A study of the diurnal and nocturnal measurement of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (CDDs) and polychlorinated dibenzofurans (CDFs) in ambient air. *Organohalogen Compounds* 1999, **41** : 335-338
- CRUMMETT WB, STEHL RH. Determination of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in various materials. *Environ Health Perspect* 1973, **5** : 15-25
- GOVERS HAJ, LOONEN H, PARSONS JR. Nonlinear dependence of bioconcentration factors on *n*-octanol-water partition coefficients of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins. *SAR and QSAR in Environmental Research* 1996, **5** : 63-78
- HAGENMAIER M, BRUNNER M, HAAG R, KRAFT M. Copper catalyzed dechlorination : hydrogenation of PCDD/PCDF and other chlorinated aromatic compounds. *Environ Sci Technol* 1987, **21** : 1085-1088
- HAKK H, LARSEN GL, FEIL VJ. Dioxin metabolism. Novel sulfate metabolites of 1,2,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin isolated from rat urine. *Organohalogen Compounds* 1995, **25** : 265-267
- HEINBUCH D, STIEGLITZ L. Formation of brominated compounds on fly ash. *Chemosphere* 1993, **27** : 317-324
- IARC. Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* 1997, **69** : 665 p
- IPCS (International programme on chemical safety, WHO). Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Health Criteria* 205 1998, 303 p
- IDE K, KASHIWABARA K, OKADA S, MORI T, HARA M. Catalytic decomposition of dioxin from MSW incinerator flue gas. *Chemosphere* 1996, **32** : 189-198
- ISHIDA M, SHIJI R, NIE P, NAKAMURA N, SAKAI S. Full-scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash. *Chemosphere* 1998, **37** : 2299-2308
- KIEAITWONG S, NGUYEN LV, HERBERT VR, HACKETT M, MILLER GC et coll. Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and soils. *Environ Sci Technol* 1990, **24** : 1575-1580
- LUIJK R, GOVERS HA, NEILSEN L. Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony (III) oxide. *Environ Sci Technol* 1992, **26** : 2191-2198
- MARKLUND S, RAPPE C, TYSKLIND M, EGEBACK KE. Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on leaded gasoline. *Chemosphere* 1987, **16** : 29-36
- MASSE R, PELLETIER B. Photochemistry of dibenzo-*p*-dioxin in organic solvents at 253.7 nm : GC/MS characterization of the phototransformation products. *Chemosphere* 1987, **16** : 7-17
- MILLER GC, HEBERT VR, MIILLE MJ, MITZEL R, ZEPP RG. Photolysis of octachlorodibenzo-*p*-dioxin on soils : production of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 1989, **18** : 1265-1274
- OKU A, TOMARI K, KAMADA T, YAMADA E, MIYATA H, AOZASA O. Destruction of PCDDs and PCDFs. A convenient method using alkali-metal hydroxide in 1,3-dimethyl-1-imidazolidinone (DMI). *Chemosphere* 1995, **31** : 3873-3878

- PAUR HR, BAUMANN W, MÄTZING H, JAY K. Electron beam induced decomposition of chlorinated aromatic compounds in waste incinerator offgas. *Radiat Phys Chem* 1998, **52** : 355-359
- PETERSON R, MILICIC F. Chemical treatment of dioxin residues from wastewater processing. *Chemosphere* 1992, **25** : 1565-1568
- REE KCM, EVERS EHG, VAN DEN BERG M. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo(p)dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from potential industrial sources. *Toxicological and Environmental Chemistry* 1988, **17** : 171-179
- SCHOONENBOOM MJ, SMIT PN, OLIE K. Alumina as a model support in the formation and dechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 1992, **25** : 1897-1906
- TAKADA S, NAKAMURA M, MATSUEDA T, KONDO R, SAKAI K. Metabolites of 2,3,7,8-tetrachloro- and octachlorodibenzo-*p*-dioxin, and degradation of PCDDs and PCDFs in a fly ash sample by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Organohalogen Compounds* 1996, **28** : 64-67
- TYSKLIND M, CAREY AE, RAPPE C, MILLER GC. Photolysis of OCDF and OCDD on soil. *Organohalogen Compounds* 1992, **8** : 293-296
- VALLI K, WARIISHI H, GOLD M. Degradation of 2,7-dichlorodibenzo-*p*-dioxin by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *J Bacteriol* 1992, **174** : 2131-2137
- VAN DEN BERG M, DE JONGH J, POIGER H, OLSON JR. The toxicokinetics and metabolism of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) and their relevance for toxicity. *Crit Rev Toxicol* 1994, **24** : 1-74
- VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L, BOSVELD BTC, BRUNSTRÖM B, COOK P et coll. Toxic equivalent factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspectives* 1998, **106** : 775-792
- WEBER R, HAGENMAIER H. Polyfluorinated dibenzodioxins/furans - synthesis, analysis and formation. *Organohalogen Compounds* 1994, **19** : 7-11
- WEBER LWD, GREIM H. The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans : an overview. *J Toxicol Environ Health* 1997, **50** : 195-215
- WEBER R, SCHRENK D, SCHMITZ HJ, POELLINGER L, HAGENMAIER H. Toxicokinetics, metabolism, and EROD induction effect of fluorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. Dioxin-Informationsveranstaltung EPA Dioxin-Reassessment. *Organohalogen Compounds* 1995, **22** : 299-302
- WEBER R, SCHMITZ HJ, SCHRENK D, HAGENMAIER H. Metabolic degradation, inducing potency and metabolites of fluorinated and chlorinated-fluorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 1997, **34** : 29-40
- WITTICH RM, WILKES H, SINNWELL V, FRANCKE W, FORTNAGEL P. Metabolism of dibenzo-*p*-dioxin by *Shingomonas* sp. strain RW. *Appl Environ Microbiol* 1992, **58** : 1005-1010