

3

Sources d'émission

Les PCDD et les PCDF sont de par leur extraordinaire biopersistance, largement disséminés dans tous les écosystèmes. De ce fait, les sources de PCDD et de PCDF doivent être considérées sous deux approches différentes :

- en tant que sources de synthèse proprement dite (synthèse *de novo*, synthèse à partir de précurseurs...);
- comme des sources d'extraction et de concentration de contaminants environnementaux qui proviennent de réservoirs naturels (le bois, le sol et les sédiments, les matières grasses d'origine animale...).

Pour mieux comparer les différentes sources de PCDD et de PCDF, un facteur d'émission doit être défini. Ce facteur d'émission correspond à une mesure effectuée sur les rejets, en amont ou en aval des différents systèmes utilisés pour limiter les émissions et parfois même en leur absence totale, ce qui est toujours le cas dans les situations domestiques et accidentelles.

Comme les PCDD et les PCDF sont produits sous la forme d'un mélange complexe de congénères (profil), les valeurs rapportées sont généralement exprimées en équivalent toxique (TEQ). Le TEQ est constitué de la somme des TEF (*toxic equivalent factor*) propres à l'identité et à la concentration des congénères représentés dans un mélange. Le TEF est une évaluation de la toxicité d'un congénère particulier. Un TEF est attribué à chaque congénère selon les barèmes internationaux par rapport à celui du congénère le plus toxique (2,3,7,8-TCDD) qui est arbitrairement fixé à 1. Les TEF sont mis à jour selon l'évolution des connaissances scientifiques.

Sources

Les PCDD et les PCDF sont produits dans la plupart des processus de combustion allant de la plus petite étincelle aux éruptions volcaniques et donc par les procédés industriels faisant intervenir de fortes températures (incinération, métallurgie...). Ils sont aussi involontairement produits au cours de la synthèse chimique de dérivés aromatiques chlorés.

Des études récentes montrent qu'ils peuvent également être synthétisés à partir de processus biologiques et de réactions photochimiques tout à fait naturels.

Il est difficile d'évaluer les niveaux de production de ces différentes sources tant ils dépendent des facteurs d'émission liés au type de combustible mis en œuvre, à la qualité de la combustion et au niveau réel d'activité de la source. L'importance des sources biologiques et photochimiques reste quasiment impossible à évaluer, mais il est clair, aujourd'hui, que la majorité de la production de PCDD et de PCDF résulte des activités industrielles (sources anthropogéniques) (US EPA, 1998 ; UNEP, 1999).

Incinération

La production de PCDD et de PCDF par les incinérateurs est reconnue depuis 1977 (Olie et coll., 1977). Ils ont été pendant les vingt dernières années parmi les principaux émetteurs de PCDD et de PCDF parallèlement à d'autres toxiques. Une analyse complète de fumées d'incinération a ainsi conduit à l'identification de 192 composés organiques (Jay et Stieglitz, 1995).

Aujourd'hui, de nombreuses techniques sont développées pour limiter le passage de ces toxiques dans les fumées. Aux États-Unis, l'*Environmental protection agency* (EPA) a classé les différents types d'incinérateurs en 40 groupes différents selon les technologies employées pour la combustion des déchets et le contrôle de la qualité des émissions gazeuses. Les émissions de PCDD et de PCDF peuvent être fortement réduites, grâce aux améliorations apportées aux conditions de combustion comme la quantité d'air (de 30 % à 100 % en excès), les températures de combustion élevées (en moyenne 1 100 °C), l'utilisation de charbon actif et la récupération des cendres d'incinération par des filtres électrostatiques. La neutralisation des gaz acides (HCl, dioxyde de soufre) influence directement les taux de synthèse. La simple augmentation des temps de passage dans les chambres de combustion à hautes températures de 1/4 de seconde à 2 secondes réduit les taux de synthèse de dioxines de 90 %.

Ces nouvelles technologies sont très efficaces mais restent trop coûteuses pour les petits incinérateurs et ne sont pas toujours adaptables sur les incinérateurs plus anciens. De ce fait, en France en 1998, de nombreux incinérateurs ont continué d'émettre dans l'atmosphère des taux de dioxines largement au-dessus des normes européennes fixées à 0,1 ng/m³.

Déchets

Il existe plusieurs catégories de déchets qu'il convient de traiter séparément :

- les déchets ménagers : en France, plusieurs millions de tonnes de déchets ménagers sont incinérées chaque année. Leur composition est variable et les conditions de combustion dans des unités d'incinération d'ordures ménagères (IUOM) de petite taille sont très difficiles. Dans l'ensemble des rejets d'un incinérateur, les PCDD et les PCDF se retrouvent pour 5 % dans les mâchefers, pour 10 % dans les fumées et pour 85 % dans les cendres volantes. Selon l'ADEME (1996), le total des émissions était en France pour 1996 d'environ 400 g TEQ/an ;

- les déchets industriels : ils sont en général détruits dans des incinérateurs spéciaux très contrôlés. Aux États-Unis, les taux de synthèse à partir de tels déchets sont évalués à 3,8 ng TEQ/kg, pour un total de 5 g TEQ émis en 1987 et 5,7 g TEQ en 1995 (US.EPA, 1998) ;
- les déchets médicaux : ils proviennent des hôpitaux, des laboratoires de recherche et des entreprises œuvrant dans le domaine de la santé. Ils sont particulièrement riches en éléments favorisant la synthèse de PCDD et de PCDF (précurseurs aromatiques, dérivés chlorés, déchets riches en cuivre, PVC...). Très souvent, les incinérateurs utilisés pour brûler ce type de déchets sont de petites tailles et très mal équipés. L'incinération des déchets médicaux conduit à la production de 20 µg TEQ/kg de déchet, pour une émission totale de 477 g TEQ en 1995 (2 470 g TEQ en 1987) aux États-Unis.

Production d'énergie

Les combustibles utilisés pour la production d'énergie électrique et pour la production de chaleur (chauffage et procédés industriels) sont le charbon, le fuel, le bois, le gaz et les combustibles de substitution. Le charbon, le fuel, le bois et le gaz sont utilisés pour la production d'énergie tant en milieu industriel que domestique. Selon les pays et leurs traditions, les proportions sont variables. Aux États-Unis en 1995, la consommation industrielle de bois a compté pour 72 % de la consommation totale. La quantité utilisée pour la production d'électricité était inférieure à 1 %.

Avec les combustibles de substitution, se pose le problème de la valorisation des déchets industriels. L'utilisation dans les fours de ce type de combustible est un procédé très répandu mais qui doit être interdit si l'on n'y adjoint pas un contrôle antipollution strict. La proportion des combustibles de substitution n'excède généralement pas 10 % du combustible total mais ceux-ci peuvent produire ou contenir des taux de dioxines non négligeables.

Les huiles usagées, les résidus de solvants organiques, de peintures et de raffinerie de pétrole sont des combustibles de substitution de premier choix car ils ont un fort potentiel énergétique (Greer et coll., 1992). Leur incinération aurait produit moins de 15 g TEQ en 1995 aux États-Unis. Les fours de cimenteries et équivalents qui opèrent à des températures de 1 500 °C sont des cibles préférentielles pour la destruction et la valorisation de tels toxiques.

Les usines de pâte à papier utilisent également des combustibles de substitution pour produire de l'énergie, comme par exemple des déchets de bois, des boues déshydratées issues du blanchiment de la pâte à papier (20 % des boues recyclées) et des pneumatiques. Sur un total de 500 000 tonnes de pneumatiques brûlés aux États-Unis en 1990, 11 % l'ont été comme combustible de substitution dont 45 % par les usines de pâte à papier, 23 % par les fours de cimenterie et 19 % pour produire de l'énergie électrique. Les quantités de PCDD et de PCDF produites aux États-Unis à la suite de l'incinération de pneumatiques sont évaluées entre 0,04 g et 0,45 g TEQ/an avec un taux

d'émission de 0,3 ng TEQ/kg. Pour les boues d'égouts, les émissions sont évaluées à moins de 15 g TEQ/an.

Faisant également office de combustibles de substitution, on trouve aujourd'hui des cendres d'incinération riches en PCDD et en PCDF, des huiles et des farines animales qui contiennent du kaolin et des animaux provenant de l'équarrissage de bétail.

Procédés industriels à hautes températures

Dans la majorité des procédés industriels qui font intervenir des hautes températures, les sources de chaleur sont plus ou moins isolées des produits à chauffer.

Cependant, les matériaux chauffés à très hautes températures entrent en fusion et sont donc eux-mêmes soumis à un processus de combustion. Selon la qualité des matériaux mis en œuvre, les taux de synthèse de PCDD et de PCDF sont variables.

Les fours de cimenteries et équivalents (brique, tuile, chaux, poterie, céramique, verre...) produisent des poussières récupérées par des filtres électrostatiques de façon similaire aux incinérateurs et sur lesquelles de fortes quantités de PCDD et de PCDF sont retrouvées. Un abaissement des températures des gaz de combustion permet de limiter cette synthèse dans les zones de postcombustion. Les fours qui brûlent des combustibles de substitution produisent des poussières qui contiennent 100 fois plus de dioxines.

Les raffineries de pétrole utilisent des dérivés chlorés (chlorure de méthylène, 1,1,1-trichloroéthane et 1,2-dichloroéthane) pour la régénération de leurs catalyseurs. Le procédé de recyclage fait intervenir de très hautes températures et la combustion de composés aromatiques. Les PCDD et les PCDF produits passent dans les eaux de lavage (Kirby, 1994) et sont également retrouvés dans les boues à des taux de 75 µg/kg et 125 µg/kg respectivement (Maniff et Lewis, 1988).

L'asphalte (agrégat de sable, bitume, ciment, éléments recyclés) incorpore parfois des cendres de combustion de différentes origines (incinération, fours...). L'ensemble est chauffé à des températures maximales de 300-400 °C pour être correctement mélangé. Les quantités de PCDD et de PCDF produites par ce procédé sont équivalentes à 10 g TEQ/an aux États-Unis, soit 47 ng TEQ/tonne d'asphalte (Bremmer et coll., 1994).

Métallurgie et raffinerie de métaux

Les procédés industriels utilisés en sidérurgie (agglomération de minerais, cokeries, aciéries...) ainsi que les fonderies et raffineries de métaux non ferreux (cuivre, magnésium, nickel, aluminium...) produisent de très fortes quantités de PCDD et de PCDF (Buekens et coll., 1998).

Par exemple, la production de magnésium comprend une étape de synthèse de chlorure de magnésium ($MgCl_2$), en chauffant à 800 °C de la magnésie anhydre (MgO) sous une atmosphère gazeuse essentiellement constituée de dichlore. Le chlorure de magnésium est ensuite électrolysé en magnésium et dichlore. Une étude norvégienne a montré que ce procédé est supposé relarguer 500 g TEQ/an dans les eaux de lavage et 6 g TEQ/an dans l'air. Pour la production de nickel, le procédé à base de $NiCl_2/NiO$ peut maintenant se faire à faible température et ne conduit plus qu'à un taux d'émission de l'ordre de 1 g TEQ/an (Oehme et coll., 1989).

Recyclage des métaux non ferreux

Le recyclage des métaux non ferreux fait intervenir la refonte de matériaux qui sont contaminés par des polluants organiques (peintures, plastiques, solvants...).

Les dérivés à base de cuivre sont fortement producteurs de PCDD et de PCDF puisque le cuivre est le catalyseur de synthèse le plus puissant (779 ng TEQ/kg). Le recyclage de l'aluminium produit des taux de 13,1 ng TEQ/kg. Le plomb est souvent contaminé par du PVC et de l'acide chlorhydrique car il est issu du recyclage des batteries automobiles. Il est normalement recyclé à des températures de 1 200 °C. Les taux de PCDD et de PCDF émis varient selon les procédés de chauffage utilisés (0,051-8,31 ng TEQ/kg) (US EPA, 1998).

Réactivation du charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant couramment utilisé pour éliminer les polluants organiques. Lorsqu'il est saturé, le charbon peut être réactivé par chauffage à haute température (jusqu'à 1 000 °C). Ce procédé conduit à la désorption/destruction des molécules organiques parmi lesquelles on retrouve des précurseurs de PCDD et de PCDF. Selon les échantillons, les facteurs d'émission estimés varient de 1,73 à 2,98 ng TEQ/kg.

Transports routiers

Les moteurs à explosion sont, comme tous les processus de combustion, des sources potentielles de PCDD et de PCDF. Ceux-ci sont retrouvés dans les gaz d'échappement (Marklund et coll., 1990) et dans les huiles de moteurs (Ballschmiter et coll., 1986). Les différentes études montrent que les émissions sont moindres dans les cas de véhicules utilisant de l'essence sans plomb par rapport à ceux utilisant de l'essence plombée (qui contient des additifs halogénés comme le 1,2-dichloroéthane ou le 1,2-dibromoéthane). Les taux de dioxines sont également réduits à l'échappement sur les véhicules équipés de pots catalytiques (tableau 3.I).

Tableau 3.1 : Émission de dioxines selon le type de carburant

	pg TEQ/l ¹	pg TEQ/l ²
Essence	1 083	50 à 1 184
Sans plomb (avec catalyseur)	7	15 à 26
Sans plomb (sans catalyseur)	51	57 à 177
Diesel	24	Voiture : 10 à 130 Camion : 70 à 81

¹ : d'après Hagenmaier et coll., 1990 ; ² : d'après Masklund et coll., 1990

Industrie chimique

L'industrie du chlore et de ses dérivés est la tête de liste des industries qui produisent des PCDF et des PCDF et il est indéniable que la forte expansion de cette industrie est étroitement liée à l'accroissement des émissions de dioxines.

Le dichlore a longtemps été produit par électrolyse selon un procédé utilisant des électrodes de graphite. Ces électrodes en graphite, aujourd'hui remplacées par des électrodes en titane, se retrouvaient fortement contaminées en PCDD et en PCDF qui venaient s'ajouter aux hydrocarbures polyaromatiques (HPA), dont plusieurs sont de puissants cancérigènes.

Industrie de la pâte à papier

La production de pâte à papier associée au processus de blanchiment utilisant le dichlore est un procédé qui favorise la synthèse de PCDD et de PCDF (Gillespi et Abbott, 1998 ; Luthe, 1996) mais les mécanismes qui conduisent à cette synthèse ne sont actuellement pas connus.

Certains auteurs ont proposé une chloration des noyaux aromatiques de type PCDD et PCDF préexistants dans le bois. Il a aussi été supposé une biotransformation de composés aromatiques de la lignine par action enzymatique (Wagner et coll., 1990). D'autres imaginent que les PCDD et les PCDF sont des contaminants du bois ou bien encore qu'ils se forment à partir de précurseurs de type pentachlorophénol (PCP). Dans les années quatre-vingt, des produits antimousses utilisés (huiles minérales brutes) ont été reconnus comme précurseurs potentiels (Voss et coll., 1988). L'utilisation, pour la production du dichlore, d'électrodes en graphite peut également être à l'origine de ces contaminations (Dimmel et coll., 1993 ; Jay et Stieglitz, 1995).

Le profil des congénères, majoritairement représentés par l'OCDD, pourrait s'avérer être la signature d'une synthèse à partir de PCP (Luthe, 1996). Néanmoins, des PCDF et des PCDF sont également produits lors de la production de papier à partir de paille de céréales sans que cette synthèse puisse être attribuée à des structures renfermant soit du pentachlorophénol

(PCP), soit possédant des noyaux préexistants de type PCDD et PCDF (Zheng et coll., 1997).

Entre 1988 et 1996, les taux d'émission de PCDD et de PCDF par l'industrie du papier ont diminué de 94 % (Gillespi et Abbott, 1998). Pour aboutir à ce résultat, l'étape de blanchiment est maintenant effectuée avec du dioxyde de chlore (ClO_2) en lieu et place du dichlore. Cette étape est parfois précédée d'une phase de destruction de la lignine par oxydation, procédé beaucoup plus coûteux. Avec l'utilisation de dioxyde de chlore, les congénères sont essentiellement représentés par des composés mono- et dichlorés.

La liqueur noire est issue de la délignification des fibres de cellulose par le procédé Kraft. Cette liqueur contient des éléments minéraux qui sont recyclés après combustion des matières organiques. Le facteur d'émission est alors de l'ordre de 28 pg TEQ/kg, pour une production annuelle aux États-Unis de l'ordre de 5 g TEQ/an.

Production de dérivés halogénés

La production de divers composés halogénés est susceptible de s'accompagner de la formation de dioxines.

Chlorophénols

Les chlorophénols peuvent être synthétisés de plusieurs façons :

- par chloration électrophile de phénol sous forme liquide, avec de l'acide chlorhydrique en présence de catalyseurs métalliques (chlorures...);
- par hydrolyse alcaline à 160 °C de chlorobenzènes avec une solution méthanolique de soude (figure 3.1);
- selon d'autres techniques utilisant la conversion de sels de diazonium de différentes chloroanilines, la chloration d'acide phénolsulfonique ou benzènesulfonique suivie de l'élimination du groupement sulfonique.

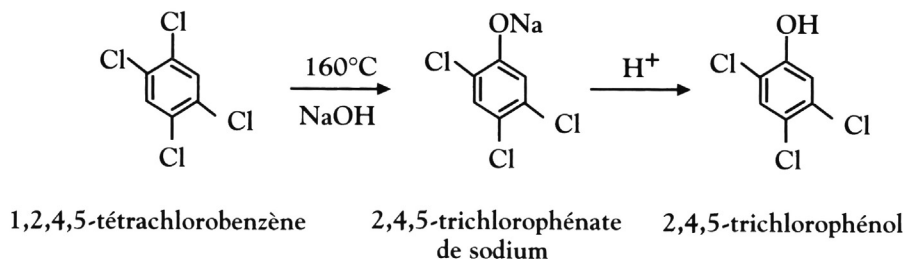


Figure 3.1 : Synthèse de chlorophénols par hydrolyse alcaline

Au cours de la synthèse des chlorophénols, des PCDF et des PCDD sont produits par condensation de tri-, tétra-, pentachlorophénols, ou bien par

condensation de chlorophénols avec l'hexachlorocyclohexadiénone qui se forme lors de la chloration excessive de phénol (figure 3.2).

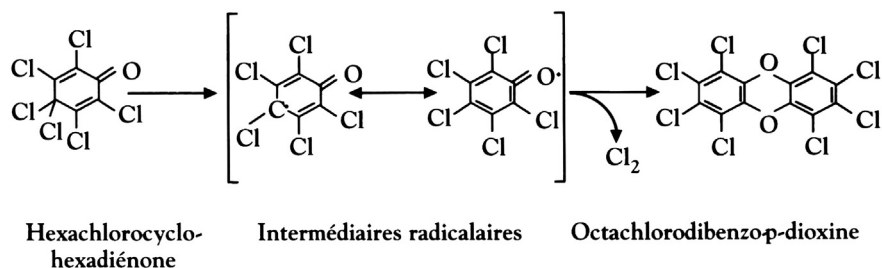


Figure 3.2 : Formation des PCDF et des PCDF

Au cours de l'hydrolyse alcaline des chlorobenzènes, des dioxines sont formées par condensation des chlorophénates (figure 3.3).

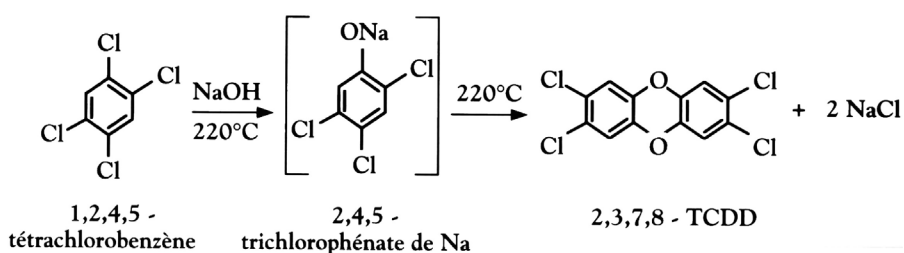


Figure 3.3 : Hydrolyse alcaline du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène en 2,4,5-trichlorophénol avec formation secondaire de 2,3,7,8-TCDD

Chlorobenzènes

Les chlorobenzènes pour leur part sont produits selon trois procédés :

- par substitution électrophile du benzène à 80 °C en présence d'acide chlorhydrique et d'un catalyseur métallique (FeCl₃) ;
- par chloration oxydative de benzène par l'acide chlorhydrique à 150-300 °C, en présence de catalyseurs ;
- par déhydrohalogénéation de l'hexachlorocyclohexane (HCH) à 200°-240 °C en présence de charbon actif pour produire des trichlorobenzènes qui peuvent ultérieurement être chlorés.

Ce sont des réactions de substitution nucléophile qui sont impliquées dans la synthèse des PCDD et des PCDF. Les paramètres favorables sont la présence d'oxygène (traces de chlorophénols) ou bien des conditions réactionnelles alcalines. Ces synthèses peuvent aussi faire appel à des mécanismes de pyrolyse qui font intervenir des températures supérieures à 150 °C (Ree et coll., 1988).

Polychlorobiphényles (PCB)

Ces composés ont des structures chimiques et des propriétés physicochimiques très proches de celles des PCDF et des PCDF. Certains de ces produits sont d'ailleurs classés « *PCB dioxin-like* ». Les PCB ont été largement disséminés dans l'environnement. Bien que leur production soit sévèrement réglementée, il en reste des quantités importantes encore en service.

Les PCB ont été majoritairement utilisés comme diélectriques dans les transformateurs (sous le nom de pyralène, en France), mais on trouve de nombreuses autres applications : pesticides, huiles, encres, plastifiants, peintures, colles... (De Voogt et Brinkman, 1989). Les PCB sont synthétisés par chloration directe de biphényles sous forme liquide en présence de catalyseurs. La production préférentielle de PCDF est caractéristique de la pyrolyse des PCB.

Pesticides halogénés

À la fin des années soixante-dix, l'attention a été portée sur la présence de PCDD et de PCDF dans les pesticides et plus particulièrement dans les dérivés de chlorophénols comme le 2,4-D et le 2,4,5-T, défoliants constituants de l'Agent orange (Gilman et coll., 1988 ; Ree et coll., 1988 ; Hutzinger et Fiedler, 1991 ; Bryant, 1993) (figure 3.4).

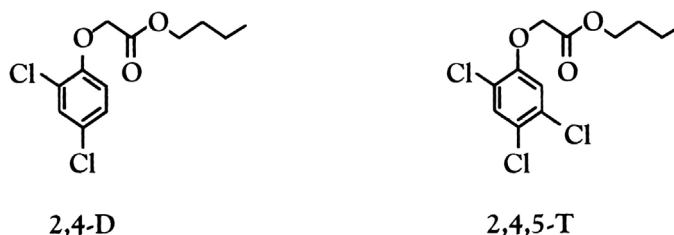


Figure 3.4 : Structures du 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et du 2,4,5-T (acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique)

Les résultats des analyses des contaminants et des essais toxicologiques ont entraîné l'arrêt de la commercialisation de ces produits. Actuellement, pour obtenir une autorisation de mise sur le marché de nouveaux pesticides, les procédés de synthèse doivent être validés s'ils sont présumés conduire à la formation secondaire de PCDD et de PCDF.

L'OMS a estimé que 12 500 tonnes de pentachlorophénol ont été utilisées pour le traitement du bois en 1987 (entre 25 et 51 kg TEQ) et 8 400 tonnes en 1994 (entre 17,7 et 35,4 kg TEQ).

Composés aliphatiques chlorés

Les composés chlorés aliphatiques sont utilisés comme monomères dans la synthèse de plastiques, comme solvants et comme précurseurs de synthèse

chimique. Par exemple, l'acétylène est facilement chloré en dichloroacétylène qui peut donner naissance à l'hexachlorobenzène par réaction/cyclisation avec l'hexachlorobutadiène (figure 3.5).

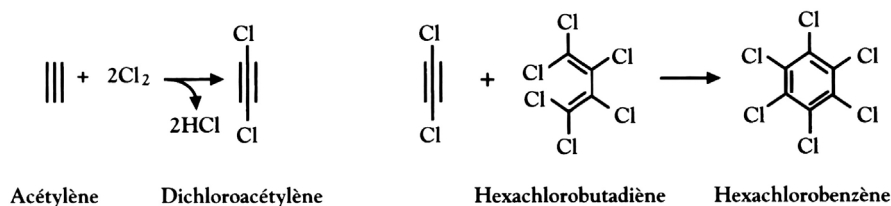


Figure 3.5 : Synthèse d'hexachlorobenzène par réaction/cyclisation avec l'hexachlorobutadiène

Chlorures de polyvinyle

Les chlorures de polyvinyle (PVC) sont tout au long de leur vie associés à la formation de dioxines. Ils sont considérés comme une source majeure de chlore. De fortes quantités de PCDD et PCDF sont produites durant la synthèse des PVC, lors de leur recyclage et lorsqu'ils sont brûlés (incinération, incendie...) (Marklund et coll., 1989). La production des PVC passe par une étape de chloration directe de l'éthène (éthylène) ou par oxychloration, pour former du 1,2-dichloroéthane (EDC). Le procédé faisant intervenir la réaction d'oxychloration est considéré comme donnant les plus forts taux de dioxines (figure 3.6).

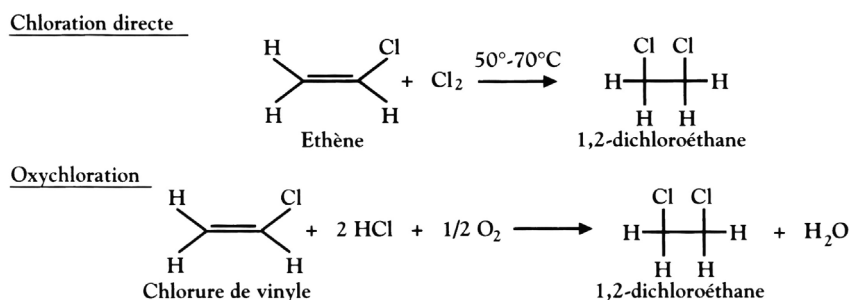


Figure 3.6 : Formation du 1,2-dichloroéthane soit par chloration directe soit par oxychloration de l'éthène

Enfin, le 1,2-dichloroéthane est transformé par déhydrochloration en chlorure de vinyle (VC), monomère par ailleurs classé par le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) comme cancérigène pour l'homme (catégorie 1) et responsable d'angiosarcomes hépatiques (figure 3.7).

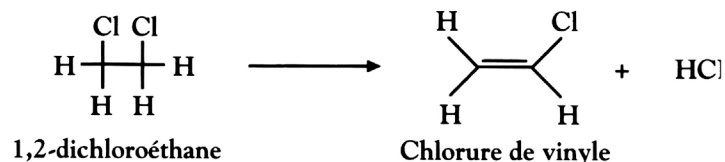
Déshydrochloration

Figure 3.7 : Transformation du 1,2-dichloroéthane en chlorure de vinyle

La polymérisation du chlorure de vinyle en PVC se fait selon différentes techniques avec plus ou moins incorporation d'additifs en fonction des applications.

Encres, pigments, colorants

Les pigments et colorants à base de dioxazine, dérivé du chloranil (2,3,5,6-tétrachloro-2,5-cyclohexadiène-1,4-dione) sont des produits facilement contaminés avec des dioxines. Il en est de même pour les colorants et encres à base de phthalocyanine.

Ignifugeants polybromés

Les dérivés polybromés du phénol et les éthers-oxydes polybromés du biphenyle sont utilisés comme produits ignifugeants dans les matières plastiques (électronique), dans les textiles, les peintures, le polystyrène. Ces différents produits par photolyse et pyrolyse sont précurseurs de dérivés polybromés (Lujik et coll., 1992) (figure 3.8).

Industrie textile

Les solvants utilisés dans le nettoyage à sec des tissus contiennent de fortes concentrations de PCDD et de PCDF (Fuchs et coll., 1990). Ces contaminants proviennent des tissus et environ 80 % sont retrouvés dans les solvants de lavage (Umlauf et coll., 1993). Certains lots de T-shirts teints ont montré des taux allant jusqu'à 290 µg/kg (Hortsmann et McLachlan, 1994). Encore une fois, le pentachlorophénol est soupçonné d'être à l'origine de ces contaminations car il est toujours utilisé dans certains pays pour traiter le coton avant son transport maritime (Hortsmann et McLachlan, 1995).

Traitement des eaux usées

Les stations d'épuration concentrent dans leurs boues les eaux usées et les eaux de pluie qui ramènent les traces de PCDD et de PCDF issus de nombreuses sources urbaines. La source domestique majeure pourrait provenir du lavage de certains tissus. Les savons et détergents ne semblent pas être une source de PCDD et de PCDF exceptés certains savons doux préparés avec des sous-produits de l'industrie du bois (Hagenmaier, 1986 ; Rappe et coll., 1990).

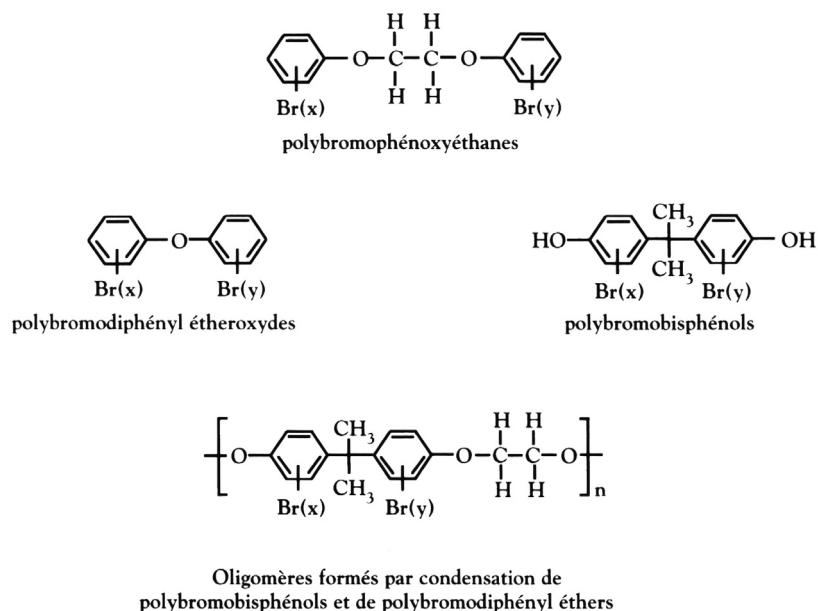


Figure 3.8 : Dérivés polybromés du phénol et éthers polybromés du biphenyle

Quelques traces de PCDD et de PCDF ont été trouvées dans l'eau potable mais elles ne sont probablement pas issues du procédé de chloration.

Cheminées

De nombreuses études rapportent la présence de dioxines dans les foyers, les fumées et les suies des cheminées résidentielles. La consommation domestique de bois aux États-Unis représentait 35 % de la consommation totale en 1987 et 25 % en 1995. Un facteur d'émission de 2 ng TEQ/kg semble être correct. Cependant, la combustion dans les cheminées, de bois traités au pentachlorophénol (PCP) qui a été utilisé de façon intensive comme antifongique (charpentes...) doit être évitée (Bremmer et coll., 1994). Il en est de même pour les déchets ménagers qui remontent fortement les taux de dioxines (3 µg TEQ/kg) et pour les mauvaises herbes traitées avec des désherbants chlorés de type 2,4-D ou 2,4,5-T et que l'on brûle. En France, seul le 2,4-D est encore en vente libre.

Tabac

Les taux de production de PCDD et de PCDF par combustion du tabac varient selon les marques de 0,1 à un peu plus de 1 ng TEQ/paquet pour les PCDD et environ 100 fois moins pour les PCDF (Matsueda et coll., 1994). Aujourd'hui, il n'est pas possible d'attribuer avec certitude l'origine de ces toxiques qui peuvent provenir soit du processus de combustion des additifs, soit d'une contamination préalable du tabac.

Sources biologiques

Jusqu'à ce jour aucune source naturelle majeure n'a été réellement mise en évidence. Dans des restes de tissus humains datés de 140-400 ans, il n'y a quasiment aucune trace de dioxines et les taux actuels sont plus élevés dans les pays industrialisés. Il est aujourd'hui clair que la majorité de la production de PCDD et de PCDF résulte des activités industrielles.

Réservoirs de dioxines

Deux grands réservoirs de dioxines sont reconnus. Le sol, à cause des énormes quantités répandues à la suite de l'utilisation intensive de PCB, de pesticides et du bois qui a été massivement traité au pentachlorophénol (WHO, 1987). Des traces de dioxines ont récemment été mises en évidence dans du kaolin en provenance d'Allemagne (plusieurs centaines de picogrammes/gramme). Le kaolin est utilisé comme additif dans l'alimentation animale pour améliorer la fluidité des farines. La provenance de cette contamination n'est actuellement pas connue, mais pourrait résulter de processus géologiques.

Biotransformation des chlorophénols

Plusieurs études en laboratoire montrent que le trichlorophénol et le pentachlorophénol en présence de peroxydase et de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) sont capables de former des PCDD et des PCDF. Les peroxydases sont des enzymes très répandues dans la nature. On les retrouve dans les composts, produites par les champignons responsables de la dégradation de la lignine. L'origine exacte des dioxines est difficile à établir. Il peut s'agir d'une synthèse ou d'un apport à partir de plantes contaminées. Une biosynthèse de dioxines est également possible à partir de chlorophénols, mais les taux de conversion avancés restent faibles (moins de 1 %).

Biotransformation/dégradation des PCDD/PCDF

La biodégradation microbienne des PCDD et des PCDF (déchloration, demi-vie 1-4 ans) doit être traitée comme une source à part entière puisqu'elle peut influencer l'évaluation en TEQ d'un mélange.

En effet, l'octachlorodibenzo-*p*-dioxine (OCDD) est un des congénères les plus abondants. Elle est facilement produite par réaction de condensation du pentachlorophénol, mais aussi majoritairement produite par les incinérateurs. L'OCDD est réputée peu toxique, mais comme la déchloration est une voie de dégradation des dioxines, elle peut devenir avec les autres congénères les plus chlorés, précurseur de 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine, 1 000 fois plus toxique en toxicité aiguë.

Sources photochimiques de PCDD/PCDF

La phototransformation des chlorophénols (PCP) se fait sous rayonnement ultraviolet (254 nm) et conduit à la production d'hepta- et d'octachlorodioxines ainsi que d'hepta-chlorofuranes.

La déchloration est également photo-induite en position *peri* pour les PCDD et en 1-9 *péri* pour les PCDF. La photolyse des PCDD/PCDF se fait lentement mais elle est beaucoup plus rapide en présence de composés hydrocarbonés comme par exemple l'hexane, le benzène, le méthanol ou l'acétonitrile.

Sources accidentelles

Les sources accidentelles sont pour la plupart des incendies. Les conditions de combustion y sont médiocres et les produits brûlés contiennent de nombreux éléments précurseurs de PCDD et de PCDF. Aux États-Unis, les incendies représenteraient 15 g TEQ/an pour les résidences, 10 g TEQ/an pour les véhicules, 311 g TEQ/an pour les décharges publiques et 208 g TEQ/an pour les feux de forêt.

Parmi les sources accidentelles de PCDD et de PCDF, les usines de production de trichlorophénols et de dérivés chlorés occupent une place non négligeable (tableau 3.II).

Tableau 3.II : Historique des principaux accidents dans les usines de production de polychlorophénols

Date	Pays	Usine/ville
1949	États-Unis	Monsanto/Nitro
1953	Allemagne	BASF/Ludwigshafen
1956	France	Rhône-Poulenc/Grenoble
1963	Hollande	Phillips-Duphar/Amsterdam
1964	États-Unis	Dow Chemical/Midland
1964-69	Tchécoslovaquie	Spolana/Prague
1966	France	Rhône-Poulenc/Grenoble
1968	Grande-Bretagne	Coalite & Chemical products/Derbyshire
1976	Italie	ICMESA/Seveso

Les accidents mettant en cause la combustion de PCB (pyralènes contenus dans les transformateurs) sont également nombreux.

En conclusion, si l'on s'en tient aux données concernant les émissions dans l'air, la tendance générale est à la réduction des émissions. La majeure partie

de cette baisse provient des actions entreprises visant à réduire les émissions des incinérateurs (40 % de baisse en France depuis 1998). Cependant, une part importante des données bibliographiques concerne les émissions de dioxines au niveau de l'atmosphère. Seules quelques données sont disponibles sur l'émission de PCDD et de PCDF dans l'eau. Ces relargages ne sont pas pour autant négligeables. L'industrie du papier a produit 356 g TEQ/an en 1987 et 20 g TEQ/an en 1995 aux États-Unis. La production de magnésium, selon une étude norvégienne, est supposée relarguer 500 g TEQ/an dans les eaux de lavage pour seulement 6 g TEQ/an dans l'air. Les données concernant les épandages en agriculture et épandage de boues (200 g TEQ en 1995), de cendres (1,8 kg TEQ en 1995) et de produits chimiques divers sont également difficilement évaluables. Il est indéniable que des efforts importants restent à faire dans le domaine de l'élimination des sources de dioxines mais également dans celui de l'éducation des populations. En effet, même si les émissions de dioxines de sources industrielles peuvent être contrôlées tous ces efforts se trouvent remis en question si les comportements de la population ne sont pas adaptés. De nombreuses personnes ont l'habitude de brûler elles-mêmes leurs déchets. Aujourd'hui, cette source se situe parmi les sources majeures aux États-Unis et y représente 1 kg TEQ/an. Comme le préconise le Conseil national de l'air dans son avis du 7 avril 1999, relatif aux dioxines, l'inventaire systématique des émissions de dioxines des secteurs autres que l'incinération de déchets et la métallurgie serait bienvenu en France afin d'améliorer les statistiques nationales et de les mettre au niveau de celles fournies par la plupart des autres pays de l'Union européenne (Pays-Bas, Allemagne, Royaume-Uni, Suède...).

BIBLIOGRAPHIE

ADEME. Résumé des conférences de la journée technique : Faut-il avoir peur des dioxines ? Mars 1996

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

BREMMER HJ, TROOST LM, KUIPERS G, DEKONING J, SEIN AA. Emissions of dioxins in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM) and Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO). 1994, Report No. 770501018

BRYANT JG. Chlorinated benzenes. In : Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. 1993, **6** : 87-100

BUEKENS A, STIEGLITZ L, HUANG H, CORNELIS E. Formation of dioxin in industrial combustors and pyrometallurgical plants. *Environ Eng Sci* 1998, **15** : 90-93

CAINS PW, DYKE P. Emissions of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from waste combustion plants in the UK. *Organohalogen Compounds* 1994, **20** : 271-276

DE VOOGT P, BRINKMAN UA. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In : *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. KIMBROUGH R, JENSEN AA, Eds. 1989. New York, NY : Elsevier Science Publishers. 240 WHO, 1991

DIMMEL DR, RIGGS KB, PITTS G, WHITE J, LUCAS S. Formation mechanism of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during pulp chlorination. *Environ Sci Technol* 1993, **27** : 2553-2558

FUCHS R, TOWARA J, HUTZINGER O. PCDD/F in the dry-cleaning process. *Organohalogen Compounds* 1990, **3** : 441-444

GILLESPI WJ, ABBOTT JD. Progress in reducing the TCDD/PCDF content of effluents, pulps and waste water treatment sludges from the manufacturing of bleached chemical pulp. *Chemosphere* 1998, **37** : 1973-1985

GILMAN AP, DOUGLAS VM, NEWHOOK RC, ARBUCKLE TE. Chlorophenols and their impurities : a health hazard evaluation. Health and Welfare Canada. Document No. H46-2/88-110E, 1988

GREER WL, JOHNSON MD, RAUGHT EC, STEUCH HE, TRUSTY CB. Portland cement. In : *Air pollution engineering manual, Air and Waste Management Association*. BUONICORE AJ, DAVIS WT, Eds. New York, NY : Van Nostrand Reinhold, 1992

HAGENMAIER H. Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in commercial chlorophenols and related products. *Fresenius Z Anal Chem* 1986, **325** : 603-606

HAGENMAIER H, DAWIDOWSKY V, WEBER UB, HUTZINGER O, SCHWIND KH et coll. Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion-engines. *Organohalogen Compounds* 1990, **2** : 329-334

HORTSMANN M, MCLACHLAN MS. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in textiles and their transfert to human skin, sewage sludge and other matrices. *Organohalogen Compounds* 1994, **20** : 251-254

HORSTMANN M, MCLACHLAN MS. Concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in urban runoff and household wastewaters. *Chemosphere* 1995, **31** : 2887-2896

HUTZINGER O, FIEDLER H. Formation of dioxins and related compounds in industrial processes. In : *Dioxin perspectives. A pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds*. BRETTHAUER E W, KRAUS H W, DI DOMENICO A, Eds. New York, NY : Plenum Press, 1991

HUTZINGER O, ESSERS U, HAGENMAIER H. *Untersuchungen zur Emission halogener dibenzodioxine und dibenzofurane aus verbrennungsmotoren beim betrieb mit handelsüblichen betriebsstoffen*. Universities of Bayreuth, Stuttgart and Tübingen, Germany. GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany, ISSN 0937-9932, 1992

JAY K, STIEGLITZ L. Identification and quantification of volatile organic components in Emissions of waste incineration plants. *Chemosphere* 1995, **30** : 1249-1260

KIRBY R. *Petroleum refining industry - presence of dioxins and furans in wastewater generated by reforming operations*. Washington, DC : U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Engineering and Analysis Division. May 1994

- LUJIK R, GOVERS HA, NEILSSEN L. Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony (III) oxide. *Environ Sci Technol* 1992, **26** : 2191-2198
- LUTHE CE. Octachlorinated dioxin in pulps and effluents. Where does it come from ? *Chemosphere* 1996, **32** : 2409-2425
- MANIFF K, LEWIS M. MISA monitoring discovers dioxins and furans in wastewater stream of petroleum refinery. *Ministry of the Environment Communique* December 5, 1988
- 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
- MARKLUND S, ANDERSSON R, TYSKLIND M, RAPPE C. Emissions of PCDDs and PCDFs from a PVC-fire in Holmsund, Sweden. *Chemosphere* 1989, **18** : 1031-1038
- MARKLUND S, ANDERSSON R, TYSKLIND M, RAPPE C, EGEBACK KE et coll. Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars. *Chemosphere* 1990, **20** : 553-561
- MATSUEDA T, KUROKAWA Y, NAKAMURA M, TAKADA S, FUKAMACHI K. Concentrations of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in cigarettes from various countries. *Organohalogen Compounds* 1994, **20** : 331-334
- OEHME M, MANO S, BJERKE B. Formation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins by production processes for magnesium and refined nickel. *Chemosphere* 1989, **18** : 1379-1389
- OLIE K, VERMEULEN PL, HUTZINGER O. PCDD/F are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 1977, **6** : 455-459
- RAPPE C, ANDERSSON R, LUNDSTRÖM K, WIBERG K. Levels of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in commercial detergents and related products. *Chemosphere* 1990, **21** : 43-50
- RAPPE C, KJELLER L, KULP S, DEWIT C, HASSELSTEN I, PALM O. Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere* 1991, **23** : 1629-1636
- REE KC, EVERS EHG, VAN DER BERG M. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo (p) dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from potential industrial sources. *Toxicol Environ Chem* 1988, **17** : 171-195
- UMLAUF G, HORSTMANN M, KLEIN P, KURZ J. Mass balance of PCDD/F in a dry cleaning machine. *Organohalogen Compounds* 1993, **11** : 413-416
- UNEP. *Dioxin and furan inventories : national and regional Emissions of PCDD/PCDF*. Unep Chemicals, Geneva, Switzerland, May 1999
- US EPA. *The Inventory of Sources of dioxin in the United States, Review Draft*, EPA/600/P-98/002Aa (NTIS PB98-137037), Washington, D.C., April 1998
- VOSS H, LUTH CE, FLEMING BI, BERRY RM, ALLEN LH. Some new insights into the origins of dioxins formed during chemical pulp bleaching. *Pulp Pap Can* 1988, **89**, 151
- WAGNER HC, SCHRAMM KW, HUTZINGER O. Biogenic polychlorinated dioxin and furan from trichlorophenol. *Organohalogen Compounds* 1990, **3** : 453-456

WHO. Pentachlorophenol. World Health organisation International Programme on clinical safety, *Environmental Health Criteria* 1987, **71**

ZHENG MH, BAO ZC, WANG KO, XU XB. Levels of PCDDs and PCDFs in the bleached pulp from chinese pulp and paper industry. *Bull Environ Contam Toxicol* 1997, **59** : 90-93