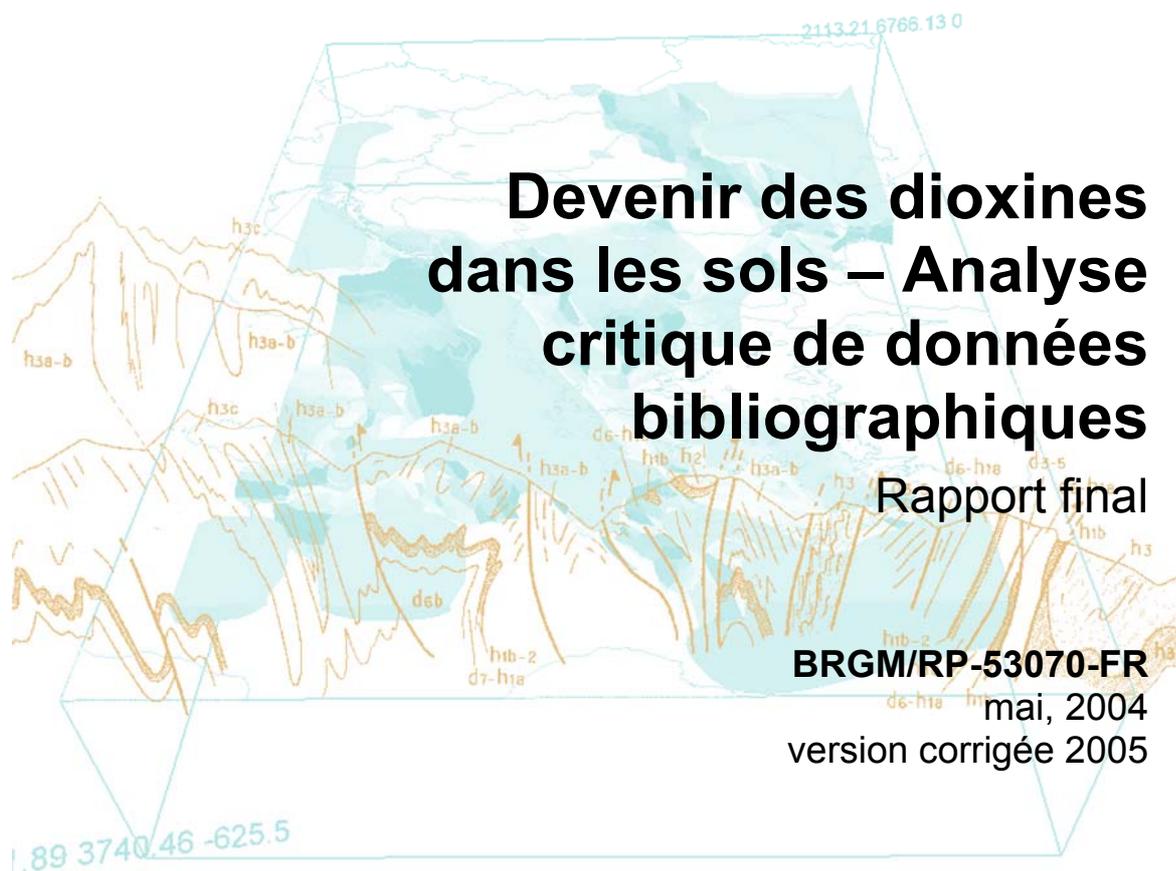


Document public



Devenir des dioxines dans les sols – Analyse critique de données bibliographiques

Rapport final

BRGM/RP-53070-FR

mai, 2004

version corrigée 2005



Devenir des dioxines dans les sols – Analyse critique de données bibliographiques

Rapport final

BRGM/RP-53070-FR
mai, 2004
version corrigée 2005

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service Public du BRGM 03POLE07 et de l'étude 10
de la convention BRGM-MEDD n° CV 03 0000 12

F. Bodénan, F. Garrido

Procédure qualité : R. Jeannot (vérificateur), D. Darmendrail (approbateur)

Version corrigée du 15/10/2005

Mots clés : dioxines, furannes, PCDD/F, PCB assimilés aux dioxines, sol, photolyse, dégradation, biodégradation

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

F. Bodéan, F. Garrido. (2004) - Devenir des dioxines dans les sols – Analyse critique de données bibliographiques. BRGM RP-53070-FR, 66 p., 10 fig., 9 tabl.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Depuis quelques années, les émissions de 'dioxines' ou PCDD/F (vaste famille de 210 molécules ou congénères polychlorés) dans l'air ont nettement diminué avec la mise en place des meilleures technologies de traitement disponibles au niveau de la plupart des installations industrielles, en France et de par le monde. Malheureusement, du fait de la grande persistance de ces molécules organiques, il n'en va pas de même du récepteur principal de dioxines que constitue le sol. Les dépôts sont gazeux et particulaires.

Le BRGM a été chargé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans le cadre de sa mission de service public et de la convention d'études MEDD-BRGM CV 03 0000 12 (étude 10) de réaliser une étude critique sur le devenir des dioxines dans les sols à partir de données publiées dans la littérature.

Après une compilation de données concernant la nature et les propriétés des dioxines mais aussi les sources d'émission et les récepteurs principaux de pollution, le programme de l'étude s'est attaché à collecter des données de teneurs en dioxines dans les sols et des données de suivi de sites ayant connu une activité industrielle génératrice de dioxines. L'étude a concerné également l'identification de processus de dégradation et l'établissement d'une liste d'organismes vivants ayant une influence sur les teneurs en dioxines. Enfin, les modes de transfert des dioxines depuis le sol vers les eaux, les végétaux et le retour potentiel dans la chaîne alimentaire sont évalués.

De cette étude, il ressort que de nombreuses données de teneurs en dioxines dans les sols sont disponibles même si les données françaises publiées sont quasiment inexistantes. Les données concernent la toxicité moyenne des 17 congénères toxiques, tétra à octachlorées, le profil des congénères voire le profil des homologues. Ces profils permettent de discuter le cas échéant de la source principale de pollution.

L'évolution dans le temps des teneurs en dioxines dans les sols peut être associée soit à un déplacement de la pollution (volatilisation du sol vers l'air, érosion, ingestion d'animaux,...), soit à un processus de dégradation abiotique (photolyse) ou biotique. La mise en place d'une liaison 'irréversible' entre le sol et une partie des dioxines est aussi envisagée par certains auteurs.

Les données de suivi de sites ne montrent pas réellement de diminution des teneurs dans les sols à court terme (1-8 ans). Ceci plaide en faveur de temps de demi-vie (temps au bout duquel leur concentration est divisée de moitié) des PCDD/F dans les sols assez longs. Les données à ce sujet sont peu nombreuses et très variables et concernent principalement le congénère toxique tétrachloré TCDD dit 'dioxine de Sévésó'. Le temps de demi-vie des dioxines est chiffré à plusieurs dizaines d'années. Selon les auteurs, ils peuvent varier de 13 à plus de 100 ans.

Concernant la biodégradation, les recherches en laboratoire s'intensifient ; elles portent pour l'instant essentiellement sur les PCDD/F mono-, di- et tri-chlorés, plus facilement biodégradables mais non toxiques et sur les équivalents non chlorés DD/F. Les

principaux microorganismes impliqués sont les champignons et les bactéries. L'étude bibliographique s'est focalisée sur les bactéries pour lesquelles l'essentiel des travaux de biodégradation des PCDD/F a été mené. Deux processus majeurs de dégradation par les bactéries ont été recensés : un processus de dégradation aérobie par attaque des cycles benzéniques (dioxygénation sélective) et un processus de dégradation anaérobie par déchloration.

Certaines études de laboratoire ont montré des résultats encourageants pour la dégradation biotique des molécules tétra à octachlorées. A l'heure actuelle, très peu de données ont conduit à l'identification de souches bactériennes ou de fonctions biologiques ayant une action de dégradation des dioxines en molécules non toxiques. Les rendements et la complexité des facteurs de contrôle de la biodégradation ne permettent pas d'envisager raisonnablement pour l'instant le développement de procédés de biotraitement in-situ. Par ailleurs, les données acquises ne sont pas suffisantes pour expliciter les éventuels phénomènes d'atténuation naturelle de ces molécules *in-situ* et envisager de l'utiliser comme mode de gestion des sites contaminés.

Le transfert depuis les sols vers les plantes (racines et pousses) est a priori limité ; celui des sols vers les eaux est aussi réduit sauf en cas de présence sur les sites de composés assurant un transfert (solvants divers, huiles). Le rôle de la matière organique complexant les PCDD/F serait à approfondir dans le cadre d'études de transfert (phénomène de dégradation de la matière organique dans des conditions physico-chimiques données).

En terme de perspectives, il apparaît important de dresser un bilan des teneurs en PCDD/F dans les sols au niveau français, en prenant en compte le maximum de paramètres déterminants : type et nature du sol (teneur en C organique, profondeur échantillonnée,...), usage (agricole, forêt,...), distance par rapport à une source d'émission...Un tel état des lieux nécessite de rassembler des données largement existantes mais non publiées et de les traiter de façon statistique pour tirer les grandes tendances tant au niveau des concentrations totales, des équivalents toxiques, de l'identification des sources majeures de pollution et des relations pouvant exister entre la nature et l'usage des sols. Certaines des recommandations de l'étude INSERM réalisée en 2000 allait déjà pour partie dans ce sens.

Des études expérimentales sur sites pollués seraient également nécessaires en France pour évaluer directement les notions de transfert, de biodisponibilité ou encore de complexation des PCDD/F sur la matière organique. Dans ce cadre, il serait possible d'évaluer l'impact de la pollution aux dioxines sur la biodiversité des organismes du sol. Ces études pourraient mener à la sélection de population susceptible de dégrader les dioxines.

Sur ce sujet 'neuf', en pleine évolution, du devenir des dioxines dans les sols, il apparaît important d'assurer une veille technologique en incluant les PCB assimilés aux dioxines.

Sommaire

1.	Introduction	11
2.	Les dioxines (PCDD), furannes (PCDF) et PCB assimilés aux dioxines (<i>dioxin-like</i>).....	13
2.1.	Un mélange de composés	13
2.2.	Des propriétés physico-chimiques comparables	14
2.3.	Expression de la toxicité	15
2.3.1.	Potentiel toxique de 17 PCDD/F et de 12 PCB assimilés aux dioxines	15
2.3.2.	Conséquences du changement de TEF sur les données TEQ des sols.....	17
2.4.	Modes de présentation des résultats	19
3.	Sources de PCDD/F et récepteurs de pollution	21
3.1.	Sources d'émission des PCDD/F	21
3.1.1.	Principales sources industrielles.....	21
3.1.2.	Origine naturelle des dioxines.....	24
3.1.3.	Données ponctuelles et cumulées	24
3.1.4.	Profils d'émission des congénères de PCDD/F	25
3.1.5.	Transport atmosphérique.....	25
3.2.	Le sol comme récepteur de pollution	28
3.2.1.	Composition d'un sol.....	28
3.2.2.	Les retombées atmosphériques.....	28
3.2.3.	Des teneurs variables	28

3.2.4.	Quelques valeurs guides	33
3.2.5.	Profils des congénères	33
3.2.6.	Suivi de sols de sites pollués par des PCDD/F et identification des sources	36
3.2.7.	Modes d'exposition	37
3.3.	Autres récepteurs de pollution	38
4.	Devenir des dioxines dans les sols	39
4.1.	Déplacement de la pollution	39
4.1.1.	Revolatilisation du sol vers l'air	39
4.1.2.	Erosion	39
4.2.	Liaison 'irréversible' entre les dioxines et le sol	39
4.3.	Dégradation des PCDD/F - Généralités	40
4.4.	Dégradation chimique (abiotique) des PCDD/F	40
4.4.1.	Photolyse	40
4.4.2.	Dégradation des chlorophénols	41
4.5.	Dégradation biotique des PCDD/F	41
4.5.1.	Définitions : biodégradation et biotransformation	41
4.5.2.	Généralités	42
4.5.3.	Les souches bactériennes pures isolées	43
4.5.4.	Processus de dégradation aérobie : dioxygénation sélective	45
4.5.5.	Processus de dégradation anaérobie : déchloration	47
4.6.	Autres traitements	48
4.6.1.	Traitement thermique	48

4.6.2.	Traitement chimique	48
4.6.3.	Traitement combiné abiotique/biotique	49
5.	Transfert depuis le sol vers les eaux, les végétaux, la chaîne alimentaire	51
5.1.	Transfert vers les plantes.....	51
5.2.	Transfert vers les animaux, vers l'homme	51
5.3.	Transfert vers les eaux	52
5.4.	Evaluation de la contamination de l'homme par des activités polluantes ...	52
6.	Analyse critique des données de dégradation - Conclusions.....	53
6.1.	Molécules ciblées.....	53
6.2.	Représentativité du dispositif expérimental utilisé pour les expérimentations de biodégradation.....	54
6.3.	Les mécanismes biochimiques impliqués dans la dégradation des dioxines 54	
6.4.	Souches et molécules étudiées : intérêt et représentativité.....	55
6.5.	Ecotoxicologie du substrat et des produits de dégradation	56
6.6.	Atténuation naturelle	56

Liste des figures

Fig. 1 -	Formules chimiques des PCDD, PCDF et PCB	13
Fig. 2 -	Exemple de présentation des résultats. Concentrations totales et en équivalent toxique (OTAN et OMS) des 17 congénères toxiques de PCDD/F dans un sol pollué	18
Fig. 3 -	Exemple de présentation des résultats a) Concentrations totales et en équivalent toxique des 17 congénères toxiques b) profils des homologues de PCDD/F en concentration totale	19
Fig. 4 -	Emissions de PCDD/F dans l'air en France Métropolitaine en g I-TEQ (CITEPA).....	23
Fig. 5 -	Distribution des PCDD/F dans un sol en fonction de la profondeur	28
Fig. 6 -	Profils des congénères dans 14 sols proches d'un incinérateur de déchets hospitaliers et autres sources potentielles en Espagne - Contributions relatives de PCDD/F a) teneurs totales, b) en équivalent toxique	34
Fig. 7 -	Profils des congénères de 5 séries de sols à des distances croissantes d'un incinérateur polluant aux USA - Contributions relative de PCDD/F a) teneurs totales, b) en équivalent toxique.....	35
Fig. 8 -	Dégradation biotique de PCDD/F d'un sol au voisinage d'un incinérateur.....	44
Fig. 9 -	Positions atomiques non chlorées concernées par la dioxygénation sélective sur les molécules de PCDD/F (cercles).....	46
Fig. 10 -	Positions para, ortho et méta des PCB	47

Liste des tableaux

Tabl. 1 -	Solubilité dans l'eau de quelques PCDD et PCDF.....	14
Tabl. 2 -	Facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) des PCDD, PCDF et PCB assimilés aux dioxines de 1989 (OTAN) et 1998 (OMS) pour les mammifères.	17
Tabl. 3 -	Sources d'émission des PCDD/F.....	22
Tabl. 4 -	Emissions anthropiques de PCDD/F en France en 2002 (CITEPA).....	23
Tabl. 5a -	Teneurs en PCDD/F dans des sols en milieu rural, urbain et en forêt en pg I-TEQ/g (sauf précision contraire).....	30
Tabl. 5b -	Teneurs en PCDD/F dans les sols au voisinage d'installations industrielles ciblées en pg I-TEQ/g (sauf précision contraire).....	31
Tabl. 5c -	Cas de pollutions 'extrêmes' de sols par les PCDD/F.....	32
Tabl. 6 -	Valeurs guides pour les dioxines dans quelques pays	33
Tabl. 7 -	Données de suivi de sols sur des sites pollués	36
Tabl. 8 -	Principales bactéries isolées dans l'environnement pour leur capacité à dégrader les dioxines au moins tétrachlorées.....	43
Tabl. 9 -	Rendement de dégradation de différents PCDD (mono à tétrachlorés) par 3 souches pures de bactéries (Schreiner et al., 1997).	45

Abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments www.afssa.fr

DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement

InVS : Institut de Veille Sanitaire www.invs.sante.fr

I-TEQ : International-Toxic Equivalent

MEDD : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

OMS/WHO : Organisation Mondiale de la Santé/ World Health Organization

PCB : PolyChloroBiphényles

PCDD : PolyChloroDibenzo-para-Dioxines

PCDF : PolyChloroDibenzoFurannes

UIOM : Usine d'Incineration d'Ordures Ménagères

US-EPA : United State Environmental Protection Agency

TEF : toxic equivalent factor

1. Introduction

Le BRGM a été chargé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans le cadre de sa mission de service public et de la convention d'études MEDD-BRGM CV 03 0000 12 (étude 10) de réaliser une étude concernant les dioxines dans les sols.

Quelques données concernant la nature et les propriétés des dioxines mais aussi les sources d'émission et récepteurs de pollution sont synthétisées dans une première partie pour mieux appréhender le sujet.

Une analyse critique du devenir des dioxines dans les sols est ensuite proposée à partir des données publiées dans la littérature. Le programme de l'étude s'est attaché à :

- identifier les processus avérés de dégradation des dioxines dans les sols (biodégradation, photolyse,...) en termes de concentrations totales, d'équivalent toxique (TEQ) voire de profils des molécules, en précisant dans la mesure du possible les durées de demi-vie (concentration divisé de moitié) dans les sols,
- lister les organismes vivants ayant une influence sur la concentration en dioxines dans les sols et préciser leur mode d'action,
- récupérer des données de suivi de sites ayant connu une activité industrielle génératrice de dioxines pour apprécier les effets (et notamment l'échelle de temps) d'une remédiation naturelle éventuelle,
- préciser les modes de transfert depuis le sol (vers les eaux, vers les végétaux, éventuel retour dans la chaîne alimentaire).

Pour cette étude, les bases de données 'Environmental Sciences and Pollution Management' et 'Georef' du CSA (Cambridge Scientific Abstracts) et Science Direct ont été consultées à partir des mots clés principaux dioxine (PCDD/F), sol, dégradation, photolyse, remédiation. De plus, les sommaires récents (2000-2004) de la revue Chemosphere, qui édite régulièrement des numéros spéciaux consacrés aux dioxines, ont été passés en revue. Une recherche de données a également été réalisée sur Internet à partir des même mots clés. La liste des thèses françaises et américaines a été consultée.

Concernant les brevets publiés ces deux dernières années sur les dioxines (PCDD/F), les 57 réponses concernent principalement le prélèvement, l'analyse de dioxines et la mise en œuvre de procédés physiques ou chimiques pour diminuer ou inhiber leur formation dans des installations industrielles (dans les cendres volantes d'installation de combustion, dans les fumées d'agglomération de minerais de fer, de fabrication de clinker, d'incinération de résidus organiques chlorés). Un brevet a été déposé concernant un promoteur d'élimination de dioxines qui comprend, comme constituant

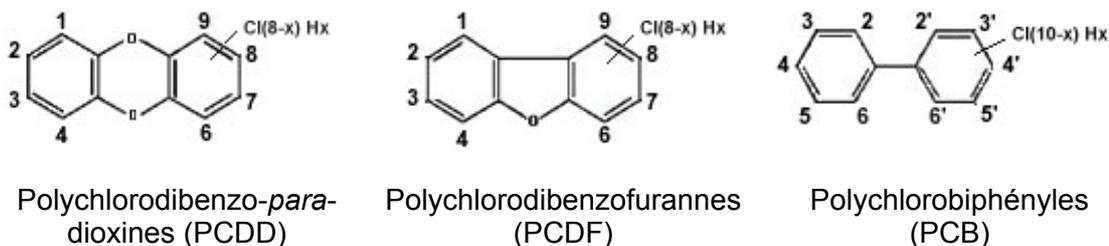
actif, un micro-organisme pouvant promouvoir l'élimination des dioxines du corps humain (WO03101472). Aucun brevet récent ne concerne la remédiation de sols.

Trois documents français récents, fruits d'une large collaboration entre de nombreux scientifiques ont également été consultés et sont discutés dans cette étude (Inserm, 2000 ; AFSSA, 2000 ; AFSSA et InVS, 2003). Le lecteur se réfèrera à ces recueils pour plus d'informations sur des questions spécifiques (toxicité, aspects sanitaires, méthodologie d'étude autour d'une unité d'incinération d'ordures ménagères). Le recueil des récentes journées de l'Ademe (2004) donne également un éclairage sur les avancées de la problématique dioxines et polluants organiques persistants ou 'POP' en France.

2. Les dioxines (PCDD), furannes (PCDF) et PCB assimilés aux dioxines (*dioxin-like*)

2.1. UN MELANGE DE COMPOSES

Sous le terme générique 'dioxines' sont en fait regroupées 210 molécules de dioxines et furannes possédant des structures chimiques proches, dérivant de celle du benzène. Plus précisément, ce sont des composés aromatiques polycycliques oxygénés (di- et mono-oxygénés respectivement pour les dioxines et les furannes) et halogénés. Les molécules possèdent trois cycles et sont planes (figure 1). L'halogène, le plus souvent du chlore, peut occuper jusqu'à 8 positions sur les deux cycles benzéniques pour former des molécules mono- à octachlorées. Ainsi, en fonction du nombre d'atomes de chlore et de leur position sur les cycles benzéniques, on dénombre 75 molécules, encore appelées congénères, de polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et 135 congénères de polychlorodibenzofurannes (PCDF).



Les numéros indiquent les positions de substitution possible par au maximum 8 à 10 atomes de chlore

Fig. 1 - Formules chimiques des PCDD, PCDF et PCB

Le nom de chaque congénère indique la position des atomes de chlore dans la structure à l'exemple de la plus toxique, la 2,3,7,8-TCDD (T pour tétrachlorée en positions 2, 4, 7 et 8) symétrique selon un axe vertical et horizontal.

Le remplacement de tout ou partie des atomes de chlore par des atomes de brome forme des composés polybromés (PBDD/F) ou polychlorobromés très proches des PCDD/F en terme de persistance et de toxicité. Ces molécules, principalement associées aux retardateurs ignifugeants, se retrouvent dans l'environnement mais en quantité plus faible que les composés polychlorés PCDD/F. A terme ils pourraient cependant faire également l'objet d'un suivi plus poussé en accord avec les recommandations de l'OMS (OMS, 1998).

Les polychlorobiphényles ou PCB, composés de deux cycles benzéniques, sont également des composés aromatiques polycycliques halogénés. Certaines de ces molécules présentent une activité semblable à celle des dioxines ; il s'agit des

molécules coplanaires que les anglo-saxons ont baptisées '*dioxin-like PCB*' (PCB assimilés aux dioxines) et qui sont de plus en plus prises en compte dans les études environnementales récentes. En France, les récents rapports sur les effets sanitaires des dioxines tentent de les prendre en compte même si les données ne sont pas toujours disponibles (AFSSA, 2000 ; AFSSA et InVS, 2003). Au niveau de la commission européenne, le texte entré en vigueur au 1^{er} juillet 2002 sur les teneurs limites en PCDD/F dans l'alimentation humaine et dans l'alimentation animale prévoit le réexamen de ces limites avant le 31 décembre 2004 (notamment à la lumière d'informations nouvelles pour prendre en compte les PCB assimilés aux dioxines).

2.2. DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES COMPARABLES

Les PCDD et PCDF sont classées dans le groupe des polluants organiques persistants (POP). Leurs caractéristiques physico-chimiques communes concernent leur grande stabilité chimique et leur très faible solubilité dans l'eau. A l'inverse, les molécules sont lipophiles ce qui leur permet de s'accumuler dans l'organisme et plus particulièrement dans les matières grasses. Leurs propriétés sont cependant étroitement liées au degré de chloration des structures aromatiques comme le montrent les données de solubilité dans l'eau (tableau 1a).

	Solubilité (µg/L) à 25°C	Log Kow
DD (Dibenzo-p-dioxin)	842 ; 900 ; 870*	3,4 - 4,65
1-monoCDD	417	4,2 - 5,3
2-monoCDD	278 ; 318	4,2 - 5,64
2,3-diCDD	14,9	4,7
2,7- diCDD	3,75 (idem *)	4,7 - 6,62
2,8- diCDD	16,7	4,7
1,2,4-triCDD	8,41	5,1 - 7,76
1,2,3,4-tétraCDD	0,63 ; 0,47	5,7 - 8,91
1,2,3,7- tétraCDD	0,42 (20°C)	5,5 - 8,6
1,3,6,8- tétraCDD	0,32 (20°C)	5,5 - 9,02
1,3,7,9- tétraCDD		5,5 ; 7,16
2,3,7,8- tétraCDD	0,2 ; 0,317 ; 0,0193 (id *) ; 0,00791	5,5 - 8,93
1,2,3,4,7-pentaCDD	0,118 (20°C)	5,8 - 9,65
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,0044 (20°C)	7,79 - 10,44
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,0024 (20°C), id*	8,2 - 11,5
octaCDD	0,0004 ; 0,000074	7,53 - 12,72
2,8- diCDF	14,5**	5,44**
2,3,4,7,8-pentaCDF	0,236**	6,5**
octaCDF	0,00116**	8,0**

Données d'après la compilation de Shiu et al., 1988 ; * fiches CAS (Chemical Abstract) ; ** Lohmann et Jones, 1998.

Tabl. 1a - Solubilité dans l'eau et coefficient de partage octanol-eau (Kow) de quelques PCDD et PCDF

Plus les congénères sont chlorés et moins ils sont solubles (solubilité pure). Par contre, en présence de matière organique dissoute la tendance est inversée avec une augmentation forte de la solubilité des molécules fortement chlorées pour des concentrations élevées en matière organique dissoute (Kim et Lee, 2002).

Les valeurs de coefficient de partage octanol-eau (tableau 1a) augmentent globalement avec le degré de chloration des PCDD/F. Elles sont assez bien connues pour les congénères tétrachlorés ou moins substitués et moins bien connues pour les molécules penta à octachlorés (Shiu et al., 1988). Les valeurs de la constante de partage eau-matière organique (Koc) pour les 17 congénères sont décrits par plusieurs travaux : elles augmentent globalement avec le degré de chloration des PCDD/F (tableau 1b).

	Log Koc
1,2,3,7- TCDD	4,26 - 6,55
1,3,6,8- TCDD	2,05-6,74
2,3,7,8-TCDD	3,06-8,5
1,2,3,4,7-PCDD	4,85-6,38
1,2,3,7,8-PCDD	6,86
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5,02-7,16
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6,3;7,16
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,16
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5,47-7,8
OCDD	5,92-7,96
2,3,7,8-TCDF	5,2-7,5
1,2,3,7,8-PeCDF	6,36
2,3,4,7,8,-PeCDF	5,59-7,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,86 ;7,4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6,86
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6,86
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6,86
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6,0-7,9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5,0-6,7 ; 8,16
OCDF	6,0-7,4 ; 8,16

Données d'après la compilation de Kim et Lee (2002)

Tabl. 1b - Koc de quelques PCDD et PCDF

2.3. EXPRESSION DE LA TOXICITE

2.3.1. Potentiel toxique de 17 PCDD/F et de 12 PCB assimilés aux dioxines

Parmi l'ensemble des 210 molécules de dioxines et furannes décrites ci-dessus, 17 congénères (7 PCDD et 10 PCDF) possèdent un potentiel toxique vis-à-vis d'un même récepteur. A ces 17 congénères sont de plus en plus ajoutés les 12 molécules de PCB assimilés aux dioxines.

La toxicité du mélange de ces composés, ayant le même mécanisme d'action, est généralement exprimée par un seul chiffre rapporté au composé le plus toxique la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD), dite dioxine de Seveso.

La toxicité de chaque congénère est définie par un facteur d'équivalent toxique ou TEF (tableau 2). A la molécule la plus toxique 2,3,7,8-TCDD est attribué le facteur TEF maximal de 1. En fonction de l'avancée des connaissances, le TEF de chaque congénère peut être réévalué tous les 5 ans. A l'heure actuelle, deux mises à jour principales des valeurs se sont succédées : le système de l'OTAN de 1989 pour les PCDD/F et celui de l'Organisation Mondiale de la Santé en 1998 qui a modifié les TEF de 3 molécules de PCDD/F et étendu le mode de calcul aux 12 PCB assimilés aux dioxines.

Pour un mélange donné, le calcul en équivalent toxique (TEQ) consiste à multiplier la concentration de chaque molécule par son facteur d'équivalent toxique (TEF) puis à sommer l'ensemble des contributions :

$$\text{Concentration en TEQ} = \sum_{1-17} (\text{TEF} \times \text{concentration massique du PCDD/F})$$

Les unités

pg/g (ou ng/kg) : concentration de chaque congénère ou somme des concentrations des 17 congénères dioxines-furannes en picogrammes (10^{-12} g) par gramme de matériau (ou nanogrammes par kilogramme)

pg I-TEQ/g : somme de la concentration de chaque congénère dioxines-furannes multipliée par son facteur de toxicité (valeurs OTAN, 1989) rapporté au congénère le plus toxique

pg OMS-TEQ/g : somme de la concentration de chaque congénère dioxines-furannes multipliée par son facteur de toxicité (valeurs OMS, 1998) rapporté au congénère le plus toxique et contribution des PCB assimilés aux dioxines quand les valeurs existent

Selon les cas ces valeurs sont exprimées par rapport au poids sec, à la quantité de graisses (cas des aliments), plus rarement au poids total.

Cette méthode de représentation des teneurs en PCDD/F est pratique d'usage mais il ne faut pas oublier qu'elle reste simplificatrice et qu'il peut être bon de remonter aux données de concentration de chaque congénère, voire aux profils généraux de l'ensemble des molécules.

Dose journalière admissible pour l'homme (PCDD/F + PCB assimilés aux dioxines)

Recommandations OMS (3/06/98) : 1-4 pg OMS-TEQ/j/kg de poids corporel
Données France : 2 pg OMS-TEQ/j/kg (Rectificatif AFSSA, 2000)

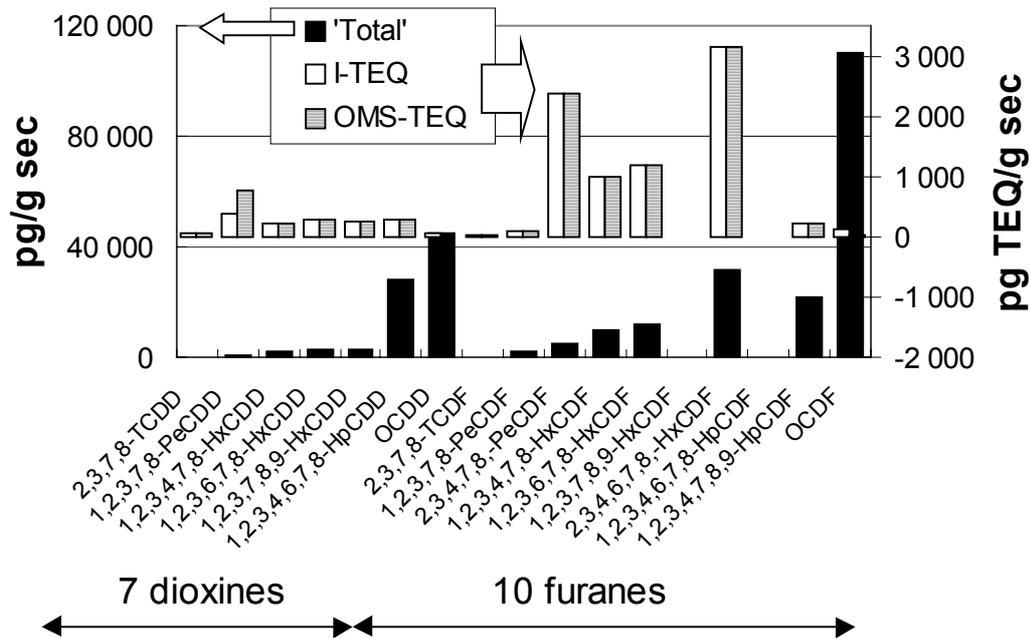
Congénères	I-TEF (1989)	OMS-TEF (1998)
Liste des 7 PCDD	OTAN	humains/mammifères
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1*
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001*
Liste des 10 PCDF		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001*
Liste des 12 PCB assimilés aux dioxines		
3,3',4,4'-TCB	-	0,0001
3,4,4',5-TCB	-	0,0001
3,3',4,4',5-PeCB	-	0,1
3,3',4,4',5,5'-HxCB	-	0,01
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

* valeur modifiée entre 1989 et 1998

Tabl. 2 - Facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) des PCDD, PCDF et PCB assimilés aux dioxines de 1989 (OTAN) et 1998 (OMS) pour les mammifères.

2.3.2. Conséquences du changement de TEF sur les données TEQ des sols

L'évolution des coefficients d'équivalent toxique (TEF) évoqué ci-dessus a créé une certaine confusion dans les travaux de recherche (Dyke et Stratford, 2002) mais aussi dans des documents nationaux d'aide à la décision (AFSSA, 2000).



d'après Habe et al. (2002) ; PCDD/F : 273 100 pg/g sec ou 9 668 pg I-TEQ/g ou 9 911 pg OMS-TEQ/g (+2,5% sans PCB)

Fig. 2 - Exemple de présentation des résultats. Concentrations totales et en équivalent toxique (OTAN et OMS) des 17 congénères toxiques de PCDD/F dans un sol pollué

Dyke et Stratford (2002) préconisent avec raison une plus grande rigueur dans la transcription des données dioxines dans la littérature (liste des molécules prises en compte et TEF associés) pour que ces données restent exploitables avec l'évolution des connaissances. Pour pallier l'absence de données concernant les PCB assimilés aux dioxines des facteurs multiplicatifs peuvent être adoptés (AFSSA, 2000).

A titre d'exemple la figure 2 présente les résultats en concentrations totales et en équivalent toxique pour chaque congénère. Dans cet exemple, la conséquence du changement de mode de calcul des TEF (OTAN et OMS) correspond à une augmentation de 2,5 % de la toxicité du mélange et cela sans prise en compte des PCB assimilés aux dioxines éventuellement présents.

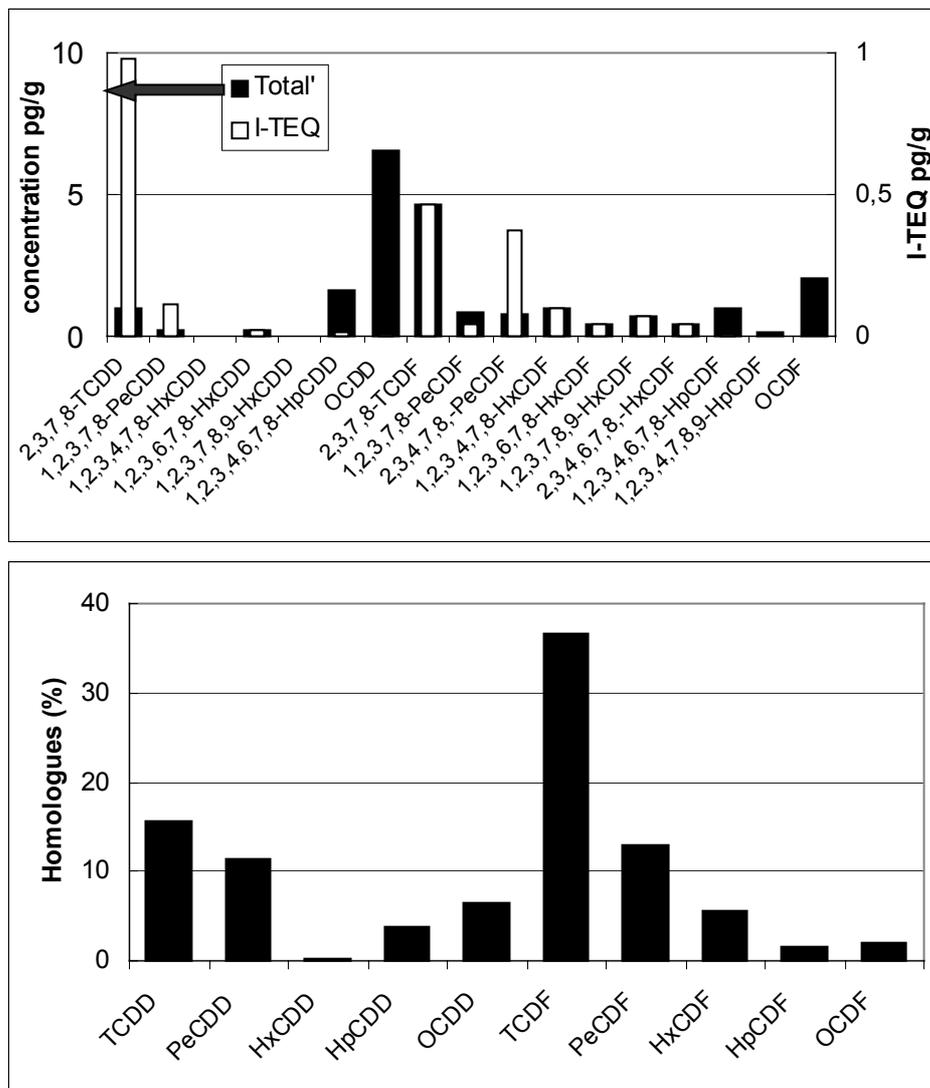
Selon le type de matrice considéré et l'importance des PCB dans les échantillons, la toxicité peut être plus ou moins différente comme le montre la réévaluation de données de Dyke et Stratford (2002) dans l'air, la nourriture, les sols, les boues, les végétaux... Pour les données sols compilées (urbains, agricoles, voisinage UIOM) le changement va de -7,2 % à + 27 %.

2.3.3. Toxicité et règle des arrondis

Les données de toxicité peuvent également être sensiblement modifiées selon que la concentration des congénères dont la valeur est inférieure à la limite de détection est fixée au seuil de détection ou à zéro.

2.4. MODES DE PRESENTATION DES RESULTATS

Comme il vient d'être décrit, le potentiel toxique des 17 congénères de dioxines/furannes peut être donné par une seule valeur exprimée en équivalent toxique (TEQ).



d'après Jiménez et al. (1996) - sol S1 : 17 PCDD/F 8,54 pg/g sec ou 2,28 pg I-TEQ/g ; homologues Σ PCDD/F 70,44 pg/g sec.

Fig. 3 - Exemple de présentation des résultats a) Concentrations totales et en équivalent toxique des 17 congénères toxiques b) profils des homologues de PCDD/F en concentration totale

Par ailleurs, il peut s'avérer intéressant de relier le profil des émissions types des PCDD/F au profil des dépôts dans différents récepteurs de l'environnement (sol,

sédiments, végétaux,...) afin de pouvoir éventuellement remonter à l'origine de la pollution même si cela demeure très difficile (cf 3.2.6.) et sujet à controverse.

Dans ce cas, plusieurs modes de présentation des résultats sont reportés dans la littérature (exemple figure 3). Ils prennent en compte le profil des 17 congénères classés toxiques (profil des congénères) ou la liste de toutes les molécules tétra à octachlorées (profil des homologues). Les profils sont présentés en concentrations totales, en équivalent toxique ou en contribution relative.

Malheureusement, le calcul des contributions relatives de chaque molécule ou groupe de molécules n'est pas uniforme d'une étude à l'autre. Notamment, pour calculer les contributions relatives des 17 congénères toxiques, la concentration de chaque congénère peut être divisée par la concentration totale de son groupe d'homologues (ex : 2,3,7,8-TCDD/(somme de toutes les dioxines tétrachlorées)), ou par la somme des concentrations des 17 congénères toxiques.

Tous ces modes de présentation créent une certaine confusion au niveau des résultats d'autant plus qu'il est souvent impossible de repasser d'un mode de calcul à l'autre par manque de données chiffrées complètes dans les données publiées.

3. Sources de PCDD/F et récepteurs de pollution

3.1. SOURCES D'EMISSION DES PCDD/F

3.1.1. Principales sources industrielles

Les sources 'chroniques' de PCDD/F résultent essentiellement des procédés industriels de combustion ou de procédés chimiques mais peuvent aussi avoir des origines naturelles, domestiques, accidentelles ou être associées à de mauvaises pratiques (tableau 3). Les sources majeures en 4 groupes principaux : industrie chimique, incinération et combustion, sources industrielles et municipales, récepteurs (étude EPA, 1994 citée par Halden et Dwyer, 1997).

D'une façon générale, des efforts ont été consentis par les entreprises, depuis quelques années, pour améliorer les procédés industriels et réduire la pollution de leurs rejets atmosphériques à l'image notamment de la reconversion industrielle notable de la sidérurgie. En France métropolitaine, la réduction a également été significative, toutes sources d'émissions confondues (figure 4). Cette réduction atteint 80 % entre les années 1993 (maximum) et 2002.

La part principale de ces rejets concerne actuellement les installations d'incinération des déchets : 61 % en 1995 et 56,6 % en 2001. Mais, l'action politique, la fermeture programmée des petits incinérateurs (< 6 t/h) et la mise aux normes européennes (PCDD/F < 0,1 ng TEQ/Nm³) des systèmes d'épuration des fumées des incinérateurs non encore équipés contribue à aller dans le sens d'une forte réduction des émissions de ce secteur avec 1090 g I-TEQ émis en 1995 contre 212 g I-TEQ en 2002. Les résultats des mesures des émissions des UIOM < et > 6 t/h montrent encore des disparités notables (données mars 2003 disponibles sur le site du MEDD <http://www.environnement.gouv.fr/telch/mesures-dppr/2003/dioxine.pdf>) mais d'ici le 28/12/2005, conformément à l'arrêté du 20 septembre 2002, tout le parc d'incinérateurs français devra respecter la valeur limite d'émission de 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Les autres sources d'émission françaises concernent le brûlage de câbles (illicite), les aciéries électriques qui font suite aux chaînes d'agglomération de minerais, et dont beaucoup ont été fermées, mais aussi la combustion du bois résidentiel (tableau 4).

De même, les bilans réalisés entre 1985 et 1997 aux USA montrent des réductions supérieures à 80 % dans les domaines de l'incinération (UIOM, déchets hospitaliers, boues de STEP), du recyclage du cuivre ou encore des boues de blanchiment de pâte à papier (EPA, 2001).

Sources	Remarques
Industrie chimique et notamment production de dérivés halogénés	Synthèse chlorophénols, chlorobenzènes, Polychlorobiphényles (PCB) : production sévèrement réglementée mais quantités importantes encore en service Pesticides halogénés, Composés aliphatiques chlorés, Chlorures de polyvinyle, Encres, pigments, colorants Ignifugeants polybromés, Industrie textile
Incinération	Nouvelles technologies pour réduction des dioxines très efficaces mais très coûteuses
Production d'énergie	charbon, fuel, bois, gaz, combustibles de substitution pouvant produire ou contenir des taux de dioxines non négligeables (huiles usagées, les résidus de solvants organiques, de peintures de raffinerie de pétrole)
Procédés industriels à hautes températures	fours de cimenteries et équivalents (brique, tuile, chaux, poterie, céramique, verre), raffineries de pétrole
Métallurgie et raffinerie de métaux	agglomération de minerais, cokeries, aciéries, fonderies et raffineries de métaux non ferreux (cuivre, magnésium, nickel, aluminium)
Recyclage des métaux non ferreux	refonte de matériaux contaminés par des polluants organiques (peintures, plastiques, solvants)
Réactivation du charbon actif	chauffage à haute température (jusqu'à 1000 °C) qui conduit à la désorption/destruction de molécules organiques précurseurs de PCDD et de PCDF
Transports routiers	Gaz d'échappement, huiles de moteurs
Industrie de la pâte à papier	associée au processus de blanchiment utilisant le dichlore
Traitement bois traités au pentachlorophénol	
Traitement des effluents industriels et domestiques	Boues de STEP
Sources accidentelles	Incendies, mauvaises conditions de combustion
Processus naturels	éruptions volcaniques, processus biologiques, réactions photochimiques naturelles.
Sources naturelles	Kaolin (Australie), sédiments (Allemagne, USA, Finlande)
Activités domestiques	Chauffage, cheminées, barbecue, tabac
Mauvaises pratiques	Incinération sauvage

* principalement d'après la compilation de données bibliographies de l'Inserm, 2000

Tabl. 3 - Sources d'émission des PCDD/F

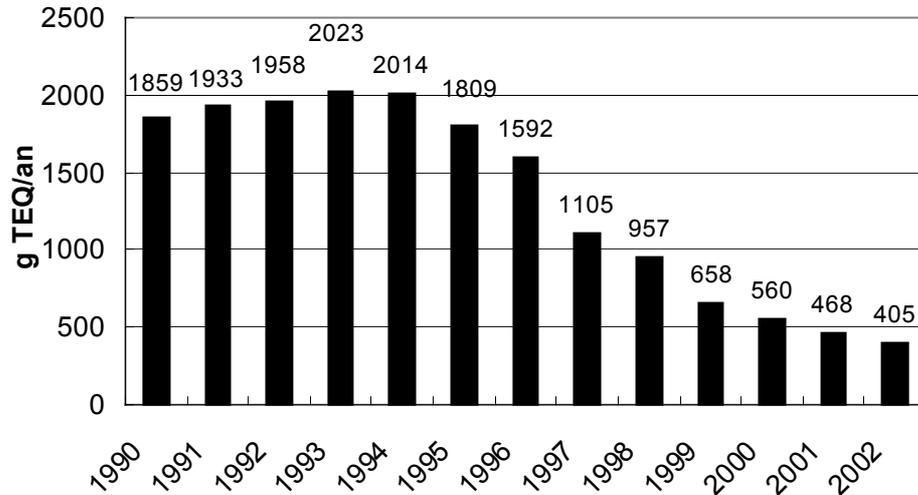


Fig. 4 - Emissions de PCDD/F dans l'air en France en gTEQ (CITEPA, 2003)

Secteurs	Emissions 2002	
	en g I-TEQ	en %
UIOM	212,2	55,8
Agglomération de minerai	55,7	14,7
Brûlage de câbles	40,0	10,5
Combustion du bois dans le résidentiel	28,	7,6
Acierie électrique	13,6	3,6
Aluminium 2 ^{nde} fusion	6,0	1,6
Incineration boues de STEP	5,8	1,5
Incineration DIS	3,4	0,9
Sources diverses	14,5	3,8
Total	380,0	100,0

Tabl. 4 - Emissions anthropiques de PCDD/F en France en 2002 (CITEPA)

Les effets saisonniers et du cycle nuit-jour sur les teneurs en PCDD/F émis ont fait l'objet de quelques études mais du fait de la complexité de l'interprétation et du nombre de paramètres à prendre en compte aucune conclusion claire ne peut en être tirée (Lohmann et Jones, 1998).

3.1.2. Accident de Seveso - Recytech hors normes

A titre de comparaison il est à noter que l'accident de Seveso en Italie en 1976 dans l'usine de fabrication de chlorophénol (ICMESA, filiale de Hoffmann La Roche) a concerné la formation et libération dans l'atmosphère d'un nuage de gaz et de fines poussières chargées de 1 à 5 kg de 2,3,7,8-TCDD.

Notons également l'épiphénomène de l'usine Recytech qui a produit à elle seule 200g/an de dioxines entre 1993 et 1998 avant mise aux normes des installations.

3.1.3. Origine naturelle des dioxines

Plusieurs travaux ont conclu à la formation naturelle possible des dioxines en étudiant notamment des sédiments vieux de 8000 ans en Finlande (Isosaari et al, 2002) et au Japon (Hashimoto et al., 1990), des sols, des sédiments et des argiles de type kaolinite du Queensland en Australie (Prange et al, 2002). On peut également trouver les PCDD/F dans les éponges, dans les sols de forêt et leur synthèse par l'homme serait également possible (Gribble, 2003).

Ceci est en accord avec le fait qu'il existe environ 2200 molécules organochlorées, d'origine marine ou terrestre, produites naturellement (Gribble, 2003).

3.1.4. Données ponctuelles et cumulées

Lohmann et Jones (1998) ont répertorié les teneurs ponctuelles en PCDD/F dans l'air de nombreuses études et les ont classées en 3 groupes principaux vis à vis des homologues $\Sigma P_{4-8}CDD/F$ en pg/m^3 et de la toxicité ΣTEQ en fg/m^3 (1 fg femtogramme = 10^{-15} g) pour les :

- sites isolés	$\Sigma P_{4-8}CDD/F < 0,5 pg/m^3$	$\Sigma TEQ < 10 fg/m^3$
- sites ruraux	0,5-4	~20-50
- sites urbains et industriels	~10 - 100	~100-400.

Concernant le cumul des teneurs, étant donnée la persistance des molécules, la pollution déjà émise par les installations industrielles s'est disséminée dans l'environnement et a pu polluer un certain nombre de récepteurs que sont l'air, les sols et sédiments, les végétaux et les animaux et se transmettre dans la chaîne alimentaire. Cette pollution est locale mais aussi diffuse. Les teneurs dans les sols reflètent un effet cumulatif d'émissions qui ont pu varier dans le temps en termes de composition des homologues et des congénères.

Le cumul des émissions dans l'air en France Métropolitaine entre 1990 et 2002 s'élève à 17341 g I-TEQ (soit une moyenne de 1,3 kg I-TEQ/an). Tout ou partie de ces PCDD/F (phénomènes de dégradation, transport transfrontalier) peut se retrouver dans les récepteurs cités ci-dessus. Pour la Grande-Bretagne, Duarte-Davidson et al. (1997) donnent des valeurs comparables avec une estimation du dépôt atmosphérique vers les sols, récepteur principal, à 1,4 kg I-TEQ/an. Les auteurs considèrent cette source comme principale par rapport à l'apport de boues de STEP et différents amendements chimiques. Ils proposent également 3 scénarios de dépôt depuis 1850 jusqu'à nos jours, sans pertes ou pour des durées de 1/2 vie de 10 et 20 ans.

Les rejets vers les sols proposés par la DG Environment (1999) donnent des chiffres nettement supérieurs de 6,8 kg I-TEQ en France (meilleure estimation dans l'intervalle

0,56 - 13) en 1994 et 38,23 kg I-TEQ en Europe ; ces chiffres prennent en compte les déchets produits et leur relargage potentiel.

3.1.5. Profils d'émission des congénères de PCDD/F

Il peut s'avérer intéressant de relier le profil des émissions de PCDD/F au profil des dépôts dans différents récepteurs de l'environnement (sol, sédiments, végétaux,...) afin de pouvoir, le cas échéant, remonter à l'origine de la pollution. Pour ce faire il est important de connaître le profil type de différentes émissions pour les congénères classés toxiques voire pour la liste de tous les molécules tétra à octachlorées (profil des homologues) mais ceci n'est envisageable que pour un procédé industriel donné qui n'est pas modifié au cours de son exploitation.

Dans une démarche d'inventaire, Cleverly et al. (1997) de l'EPA ont rapporté les profils des congénères toxiques des principales sources d'émissions anthropiques aux USA et notamment celles des incinérateurs d'ordures ménagères, de déchets médicaux, de déchets industriels et de boues de station d'épuration, les centrales thermiques au bois et au charbon, les smelters de seconde fusion du plomb et de l'aluminium, les cimenteries brûlant ou non des déchets dangereux, les véhicules consommant de l'essence sans plomb, les camions diesel. Des différences existent bien entre les sources de pollution. Le mode de calcul retenu pour calculer les contributions relatives des 17 congénères toxiques est celui de la concentration de chaque congénère divisée par la concentration totale de son groupe d'homologues (ex : 2,3,7,8-TCDD/(somme de toutes les dioxines tétrachlorées)). L'interprétation détaillée des données découle directement de ce mode de calcul et de présentation qui n'est pas le plus aisé car la concentration des homologues est rarement donnée par les auteurs...

D'autres auteurs, dans d'autres pays rapportent des données d'émission pour différentes sources d'émission de PCDD/F; notamment concernant l'incinération (Ogura et al, 2001a et b ; Hu et al., 2004) et la sidérurgie (Anderson, 2002).

Lohmann et Jones (1998) proposent un profil moyen de la contribution des homologues et un profil moyen des congénères toxiques dans l'air basé sur une large compilation de données en précisant les barres d'erreur. Du point de vue des congénères toxiques la molécule de furanne pentachlorée 2,3,4,7,8-PeCDF représente la contribution majoritaire au TEQ dans la plupart des études (> 20 - 40 %).

3.1.6. Transport atmosphérique

a) A courte ou longue distance ?

Une des questions majeures sur les PCDD/F concerne le transport et les impacts locaux des retombées atmosphériques. La source d'émission engendre-t-elle des concentrations fortes localement ou participe-t-elle au bruit de fond d'une plus large région ?

Il est difficile de répondre à cette question par des données de terrain tant le nombre de sources potentielles peut être grand et la dilution avec le bruit de fond conséquent à partir d'une certaine distance. Des simulations peuvent apporter des réponses mais bien sûr elles dépendent des hypothèses plus ou moins réalistes prises. Pour plus d'information, le lecteur consultera le rapport de l'AFSSA et de l'Institut de veille sanitaire (2003) qui détaille les modèles de dispersion atmosphérique des polluants ainsi que les paramètres déterminants et propose une méthodologie d'étude au voisinage des UIOM.

Lohman et Seigneur (2001) ont réalisé de telles simulations, à partir d'une version améliorée du modèle de dispersion ISCLT de l'EPA, au cours d'un travail très documenté. Leurs résultats sont en faveur d'un dépôt principal (> 70%) à plus de 100 km de la source (cas des smelters de 2^{nde} fusion du cuivre, incinérateurs de déchets municipaux et hospitaliers, cimenteries brûlant des déchets dangereux, usines d'agglomération du minerai). Différentes conditions météorologiques ont été simulées en tenant compte de paramètres tels que la hauteur des cheminées ainsi que la température et la vitesse du flux en sortie. Il apparaît que des cheminées élevées favorisent un transport lointain ce qui est en défaveur des incinérateurs et notamment ceux de déchets hospitaliers ; dans ce cas les émissions transportées à plus de 100 km sont comprises dans l'intervalle 43-88 %. Une des recommandations des auteurs pour affiner les simulations concerne une meilleure connaissance de la distribution de la taille des particules transportant les PCDD/F. L'hypothèse prise ici est que les PCDD/F sont uniformément distribués en fonction de la taille des particules.

Par ailleurs, Lohmann et Jones (1998) décrivent des travaux en faveur d'un transport à longue distance voire très longue distance (Arctique) pour les congénères les moins chlorés et un dépôt plus rapide pour les congénères les plus chlorés.

b) Répartition gaz-particule, répartition en fonction de la taille des particules

Peu d'informations existent concernant la répartition gaz-particule des PCDD/F dans l'air et sur la part non échangeable qui reste fixée aux particules atmosphériques. Cette fraction serait majoritaire et plus importante pour les homologues fortement chlorés et des basses températures (Lohmann et Jones, 1998).

Comme on l'a vu précédemment, la répartition des PCDD/F en fonction de la taille des particules est aussi un des paramètres clefs de la modélisation du transport des dioxines pas toujours pris en compte faute de données.

L'étude récente de Chao et al. (2003) concerne des prélèvements effectués sous le vent d'une UIOM pour des tailles de particules de diamètre aérodynamique entre 0,056 et 100 µm. Plus de 80% de la concentration totale en PCDD/Fs et en TEQ est associée aux particules < 2,0 µm. La finesse des particules est à mettre en relation avec un transport sur de longues distances.

Dans leur étude, Oh et al. (2002) ont également mis en évidence que plus de 90 % des PCDD/F étaient associés à des particules de diamètre inférieur à 2,1 µm. Les

congénères tétra- et pentachlorés sont principalement distribués sur les grosses particules et les hexa- à octachlorés sur les petites particules.

La dégradation des PCDD/F dans l'air, via des réactions de photolyse ou initiée par des radicaux libres OH^\bullet , est un autre sujet de discussions (Lohmann et Jones, 1998). A priori les PCDD/F sous forme gazeuse sont plus attaqués que ceux fixés sur les particules. Les temps de demi-vie (temps nécessaire à la diminution de la concentration d'un facteur 2) sont plus faibles pour les molécules peu chlorées (quelques jours pour les molécules mono à pentachlorées et plusieurs dizaines à centaines de jours au delà). Il s'ensuit que les molécules fortement chlorées vont se déposer préférentiellement sur les sols et végétaux.

c) Bioindicateurs de la pollution de l'air par les dioxines

La littérature mentionne que plusieurs bioindicateurs peuvent servir à mesurer les polluants présents dans l'air et qu'ils ont l'avantage de capter les produits sur des périodes de temps assez longues (Germain et al., 2002). Parmi les bioindicateurs des dioxines, citons la sphaigne qui est une mousse (Grenon et Lafortune, 1997), les aiguilles de pins (Myata et al., 2000 ; Germain et al., 2002) et les lichens (Viel, 2000).

La partie cireuse des aiguilles de pins peut servir de bioindicateurs de la déposition de polluants. Les composés organiques lipophiliques présents dans l'air dont les PCDD/F sont ainsi dosés (Germain et al., 2002).

Mi-algues, mi-champignons, les lichens sont ubiquistes et ont la spécificité d'accumuler les polluants de l'air. En effet ce sont des organismes très sensibles aux variations de la qualité de l'air, et leurs particularités physiologiques (ni racine ni cuticule, donc pas d'interaction avec le support) les rendent totalement tributaires de l'atmosphère pour leur alimentation. Leur croissance lente et continue autorise par ailleurs des études à tous les moments de l'année et en tout lieu. Chaque espèce réagit spécifiquement aux diverses pollutions atmosphériques, ce qui permet d'élaborer des méthodes de bio-indication et de bio-accumulation dont les échelles de sensibilité correspondent à des valeurs de qualité atmosphérique. Selon les conditions atmosphériques en effet, les espèces les plus sensibles sont amenées à disparaître, les plus résistantes à demeurer, voire proliférer.

Les lichens permettent de mesurer les dioxines, de dépister l'intensité et la surface de leurs retombées. La biosurveillance permet d'apprécier par exemple en amont l'influence d'une installation industrielle sur l'alimentation. Si des mesures sont prises pour réduire les émissions de dioxines, les tests faits sur les lichens dans les deux ans attesteront de leur diminution et la corrélation entre les concentrations de dioxine présentes dans l'air, le sol et les lichens autoriseront un suivi dans le temps du polluant. En 2000, des chercheurs français de l'Université de Nantes, ont créé une entreprise « Aair Lichens » ayant pour principale activité l'expertise et la cartographie de la qualité de l'air à l'aide de bio-indicateurs végétaux, notamment les lichens. Un brevet a été déposé (FR2822237).

3.2. LE SOL COMME RECEPTEUR DE POLLUTION

3.2.1. Composition d'un sol

Le sol est composé d'une fraction minérale (38 % en volume) et d'une fraction organique (12% en volume), le complément à 100 % correspond à une phase liquide et à une phase gazeuse comprise chacune entre 15 et 35 %. En poids sec, les fractions minérales et organiques représentent en moyenne 95% et 5% respectivement. (Robert, 1996).

Dans les constituants organiques qui fixent plus particulièrement les dioxines on peut distinguer une fraction organique fraîche composée d'amidon, cellulose, lignine,...et une fraction organique transformée ou humus composés de polymères complexes (humine, acides humiques et fulviques). Ces derniers, en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (notamment à pH > 8), peuvent être mobilisés pour partie.

3.2.2. Les retombées atmosphériques et autres sources

Le sol peut contenir des dioxines suite au dépôt de particules atmosphériques de nombreuses activités industrielles, à l'épandage de boues, à l'utilisation massive de PCB, de pesticides ou encore de bois traité au pentachlorophénol et autres hydrocarbures chlorés pour en augmenter la résistance aux parasites.

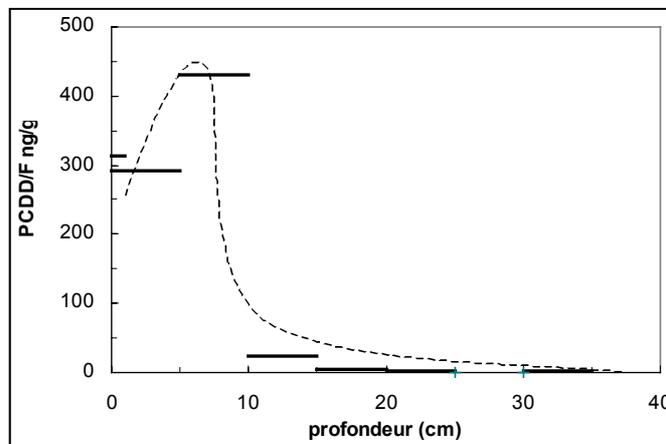


Fig. 5 - Distribution des PCDD/F dans un sol en fonction de la profondeur

Les PCDD/F peuvent se déposer sous trois formes principales : gazeuse sèche, particulaire sèche ou humide, ce qui implique des mécanismes de fixation différents (adsorption, précipitation, incorporation au sol). Sur l'herbe de pâturage, le dépôt gazeux sec est favorisé pour les Cl4-Cl6DD/F et les deux autres mécanismes pour les Cl7-Cl8DD/F (Mc Lachlan, 1997). Du fait de leur faible solubilité dans l'eau, les PCDD/F sont ensuite plus particulièrement adsorbées sur des particules du sol et notamment sur la matière organique limitant leurs transferts. La désorption et la migration sont a priori faibles ce qui limite la présence des PCDD/F à l'horizon

supérieur du sol (0-10 cm). La figure 5 est donnée à titre d'exemple (d'après Hagenmaier et al., 1992).

Toutefois, la matière organique du sol en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, subit une dégradation naturelle plus ou moins rapide. Par conséquent, il est légitime de s'interroger sur le devenir et l'éventuel relargage dans le sol des dioxines qui y sont initialement adsorbées. Les travaux de lixiviation de déchets ou de sols riches en matière organique soluble reportés par Kim et Lee (2002) montrent, qu'en effet, le relargage des PCDD/F notamment les plus chlorés est accentué avec la mise en présence de déchets organiques. Cet aspect n'est pas développé dans d'autres études. A ce stade, la recherche d'informations n'a pas été poursuivie.

3.2.3. Des teneurs variables

Les teneurs les plus faibles en PCDD/F dans les sols, exprimées en équivalents toxiques, sont généralement de l'ordre de 1-2 pg I-TEQ/g sec mais peuvent être inférieures (tableau 5a). En Europe, les chiffres d'une étude pour la DG Environment (Buckley-Golder et al. 1999) récapitulant des données des pays de l'Union Européenne (sauf pour la France) donnent des teneurs dans les zones rurales <1-16 pg TEQ/g de sol, et <1 -43 pour les pâturages et terres arables.

Les teneurs en forêt peuvent être assez élevées. Elles pourraient être associées à une formation naturelle de dioxines à partir de la matière organique et de précurseurs du chlore (Hoekstra et al., 1999). Pour les sols plus riches en PCDD/F, l'intervalle des concentrations est très large (tableaux 5b-c) : de quelques dizaines à quelques centaines de pg I-TEQ/g sec.

Origine	Nb	Min, max, moyenne En pg I-TEQ/g sec	Remarques, référence
Sols non pollués, Brésil	9	0,19 - 2,08*	Braga et al., 2002
Sol non pollué, Crète, Grèce	1	2	Surface (0-10 cm), Martens et al., 1998
Sols non pollué, Madrid, Espagne	2	0,69 et 0,71	Surface (0-5 cm) Jiménez et al (1996)
Zones urbaines, Rio, Brésil	4	0,03 - 1,8# (moy 0,58)	Krauss et al., 1995
Zones industrielles, Brésil	9	11 - 654# (moy 137)	
Zones rurales et urbaines, Communauté urbaine de Bordeaux	n.p.	< 0,5 - 17*	Très faible migration verticale en 8 ans (90% dans 10 cm) Etude citée par Inserm, 2000
Zones rurales, pâturages, terres arables, CEE	n.p.	< 1 - 43	Buckley-Golder et al. 1999 (pas de données France)
Sol urbain, Tokyo, Japon	1	42,8	Sakurai et al. (2000)
Sols agricoles, milieu rural, urbain, Grande Bretagne	n.p.	1,4 - 28,4 (1,5- 26,2 syst. OMS)	Compilation 2 études (1991 et 1995), Dyke et Straford, 2002
Bruit de fond sols urbains et ruraux non remaniés, Espagne	11	0,27 - 2,24 (moy 0,88)	Eljarrat et al., 2001
Sols urbains, Danemark	> 40	< détection - 20	Falkenberg et Persson, 2003
Sols US	-	< 1 - 2.10 ⁹	Etude EPA, 1994, citée par Halden et Dwyer, 1997
Sols non pollués, Columbus, USA	3	Moy. 1,4	Lorber et al, 1998
Sols agricoles historiques (1856 - 1913), Royaume Uni	5	0,73 - 1,4* (moy 0,96)	0-23 cm ; Wood et al. (1999)
Sols urbains, Japon	89	0,022 - 61* (moy (5,53)	Takei et al. 2000
Bruit de fond, Japon	59	0,13 - 5,6* (moy 1,7) (0,26 - 5,6 syst OMS avec PCB)	Takei et al. 2000
Zones résidentielles, commerciales et rurales, Corée	15	0,2 - 29,3 (moy 6,6)	Im et al, 2002
Forêt urbaines et rurales, Autriche	10	< 0,01 - 63,5 (moy 9,2)	Buckley-Golder et al. 1999
Forêt rurales, Allemagne Dont litière et horizon supérieur	67	0,004 - 112 5,4 - 112 (moy 34,6)	Buckley-Golder et al. 1999 Knoth et al., 1999

* le système TEQ utilisé n'est pas précisé par les auteurs ; # sur sol brut ; n.p. non précisé

Tabl. 5a - Teneurs en PCDD/F dans des sols en milieu rural, urbain et en forêt en pg I-TEQ/g (sauf précision contraire)

Origine	Nb	Min, max, moyenne En pg I-TEQ/g sec	Remarques, référence
Voisinage 3 UIOM, Espagne	167	0,1 - 20,8 (moy 1,53)	Compilation sur 3 sites entre 1993-1999, usines des années 1990, Eljarrat et al., 2001
Voisinage vieille UIOM, Espagne	48	1,2 - 54,2 (moy 10,4)	Usine 1975 sans système épuration, Eljarrat et al., 2001
Voisinage incinérateur déchets médicaux et autres sources, Madrid, Espagne	14	0,69 - 11,4 (moy 2,47)	Surface (0-5 cm) Jiménez et al (1996)
Voisinage UIOM Hsinchu et 4 autres UIOM, Taiwan	8 16 14 14 14	0,5 - 5,0 (moy 2,1) moy 4,35 moy 0,55 moy 11,94 moy 3,15	Cheng et al. (2003)
Ancienne UIOM polluante, Columbus, USA	3 5 14 12	moy 458 (sur site) moy 49 (proche) moy 10 (< 3 km) moy 4 (3-8 km)	Pollution 458 plutôt liée transport des cendres. Lorber et al, 1998
Voisinage 4 vieilles UIOM, urbain, Grande Bretagne	48	7,3 - 44,1 (moy 22,2) (7,8 - 56 syst OMS ; moy 26,8)	Intervalle des valeurs moyennes de 4 sites, Dyke et Straford (2002)
Voisinage incinérateur, Japon	38	0,0007 - 110* (moy 6,8)	Takei et al. (2000)
Voisinage 3 UIOM ancien et récents, Italie	12	0,08 - 1,5 (moy 0,95)	Pas de grandes variations selon le type d'incinérateur. Influence zones industrielles probable Caserini et al., 2004
Voisinage usine combustion câbles électriques, Espagne	4	90 - 1 080 (moy 310)	Eljarrat et al., 2001
Voisinage 4 centrales de combustion de lignite, Grèce	3	0,02 - 4,54	Voutsas et al. (2004)
Voisinage UIOM, Communauté urbaine de Bordeaux	n.p.	56* max	Etude citée par Inserm, 2000
Décharge à ciel ouvert avec feux incontrôlés, Crète, Grèce	1	1 144	Surface (0-10 cm), mélange de 5 échantillons, Martens et al. (1998)
Voisinage site chimique Dow, Michigan, USA	35	6 - 602	Prélèvements dans l'usine en 1996 du Michigan Department of Community Health, source ATSDR
Voisinage usine produits phytosanitaires Dow, Paritu, Nouvelle Zélande	8	3,5 - 77,4 (moy 19,1) 4 - 79,3 (OMS) (moy 19,75)	Ministère Environnement http://www.mfe.govt.nz/publication/s/hazardous/taranaki-dioxin-report-sep02/
Epanchage US agent orange, Vietnam	29 3	4,9 - 360 (moy 50,6) sur site US 92 - 902 (moy 368,7)	Prélèvements 1996, 1997, 1999 Dwernychuk et al, 2002
Sol sous jacent de 6 chaussées avec MIOM anciens (14 -721 pg I-TEQ/g)	12 1	0,6 - 7,2 (moy 2,5) 24,8 (1 valeur)	Badreddine et al. (2003) (géotextile 175 pg I-TEQ/g)

* le système TEQ utilisé n'est pas précisé par les auteurs

Tabl. 5b - Teneurs en PCDD/F dans les sols au voisinage d'installations industrielles ciblées en pg I-TEQ/g (sauf précision contraire)

Origine	Nb	Min, max, moyenne En I-TEQ/g sec	Remarques, référence
Site production acide 2,4,5-trichlorophenoxy-acétique ou 2,4,5-T ou Silvex 7 (herbicide), USA	1	2.10 ⁹ pg TEQ/g	étude EPA 1994 citée par Halden et Dwyer, 1998
Ancienne usine d'hexa-chlorocyclohexane, Brésil	1	13 900 pg I-TEQ/g	Mélange de 10 échantillons Braga et al., 2002
Usine chimique Dow Chemical, Michigan, USA	15 n.p.	16,5 - 8 840 (1996) 170 - 17 030 (1998) pg I-TEQ/g	Prélèvements en 1996 du Dép. Santé, en 1998 de Dow http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PH A/midland/midland.html
Ancienne 'metal reclamation plant', Rastatt, Allemagne	77	12 - 14 500 (moy 121) pg I-TEQ/g	Prélèvements en 1987 (0-30 cm) She et Hagenmaier (1996)
Scierie, sol pollué par les chlorophénols amendé par de la chaux, des morceaux d'écorces et du compost de paille, Finlande	1	50 100 pg I-TEQ/g	14,7 % de matière organique Isosaari et al., 2001
Zones contaminées, CEE	n.p.	Maximum par pays 332 (Autriche) à > 98000 (Pays Bas)	Buckley-Golder et al. 1999

* le système TEQ utilisé n'est pas précisé par les auteurs ; n.p. non précisé

Tabl. 5c - Cas de pollutions 'extrêmes' de sols par les PCDD/F

Les pollutions étudiées concernent principalement l'incinération, la combustion de câbles mais aussi la pulvérisation aérienne massive d'herbicides (72 million de litres) au Vietnam par les troupes US dans les années 1965-1970 (Dwernychuk et al., 2002). Dans cette dernière étude, plus de 60% des herbicides étaient de type agent orange et contenait du TCDD à des teneurs < 0,05 mg/L et de l'ordre de 50 mg/L. L'estimation de la quantité totale de TCDD déposée est impossible à évaluer : 170 kg ?, 680 kg ?.

L'étude à différentes distances de l'UIOM de Columbus est intéressante (Lorber et al., 1998) car elle montre une décroissance rapide des concentrations au fur et à mesure de l'éloignement : de 458 à 4 pg I-TEQ/g de sol. Un modèle de décroissance exponentielle est proposé par les auteurs.

Quelques cas 'extrêmes' sont reportés dans le tableau 5c. Ils concernent des pollutions sur des sites chimiques :

- Un site produisant un herbicide courant le Silvex 7 aux USA avec des teneurs de 2 mg TEQ/g soit 2.10⁹ pg I-TEQ/g,
- un ancien site Brésilien fermé depuis 1955 sans aucune mesure de protection pour le stock de 300 t d'antimoustique de type hexachlorocyclohexane,
- une usine dans le Michigan de produits chimiques variés (styrène, agent orange, divers pesticides), avec dépôt de sous produits et présence de deux incinérateurs de traitement sur le site,
- le sol d'une scierie en Finlande
- ou encore des données de la compilation européenne.

A noter que ces données peuvent augmenter sensiblement avec la prise en compte des TEF de l'OMS et la liste de PCB assimilés aux dioxines.

Le traitement approfondi des données répertoriées dans les tableaux 5a-c serait un plus mais malheureusement les données complètes manquent ainsi que les informations concernant la distance entre le prélèvement et la source. Un schéma de synthèse illustrerait une situation inexacte ou pour le moins largement incomplète.

3.2.4. Quelques valeurs guides

Les valeurs guides nationales de PCDD/F sont variables de 4 pg I-TEQ/g pour la plus faible au Canada jusqu'à 1500 pg I-TEQ/g en Nouvelle-Zélande pour la plus élevée juste devant le Japon ou l'Allemagne à 1000 pg I-TEQ/g (tableau 6). C'est cette dernière valeur qui a été reprise en France comme valeur de constat d'impact (VCI) dans le guide d'évaluation simplifiée des risques. Aux Etats Unis les valeurs guides se réfèrent uniquement à la molécule la plus toxique la 2,3,7,8-TCDD.

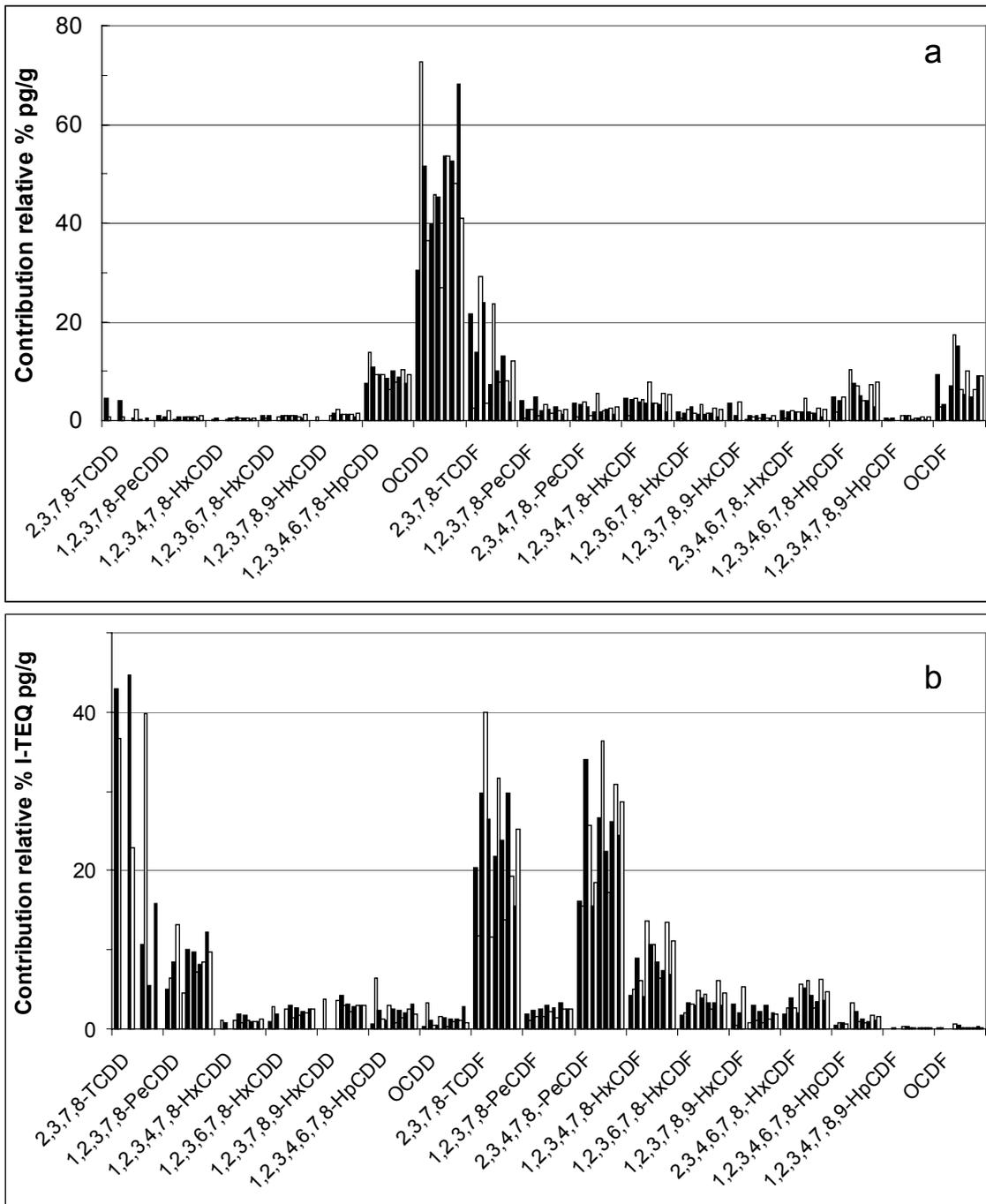
Pays	Valeur guide (pg I-TEQ/g)	Ref
Canada	4	Ministère de l'environnement de Nouvelle Zélande
Japon	1000	
Allemagne	1000	http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/taranaki-dioxin-report-sep02
Nouvelle Zélande	1500	
US EPA	1000	" "
US EPA - region 3	4,3 pg/g TCDD résidentiel 38 pg/g TCDD industriel	document EPA cité par
US EPA - region 9	3,9 pg/g TCDD résidentiel 27 pg/g TCDD industriel	Dwernychuk et al. (2002)

Tabl. 6 - Valeurs guides pour les dioxines dans quelques pays

3.2.5. Profils des congénères

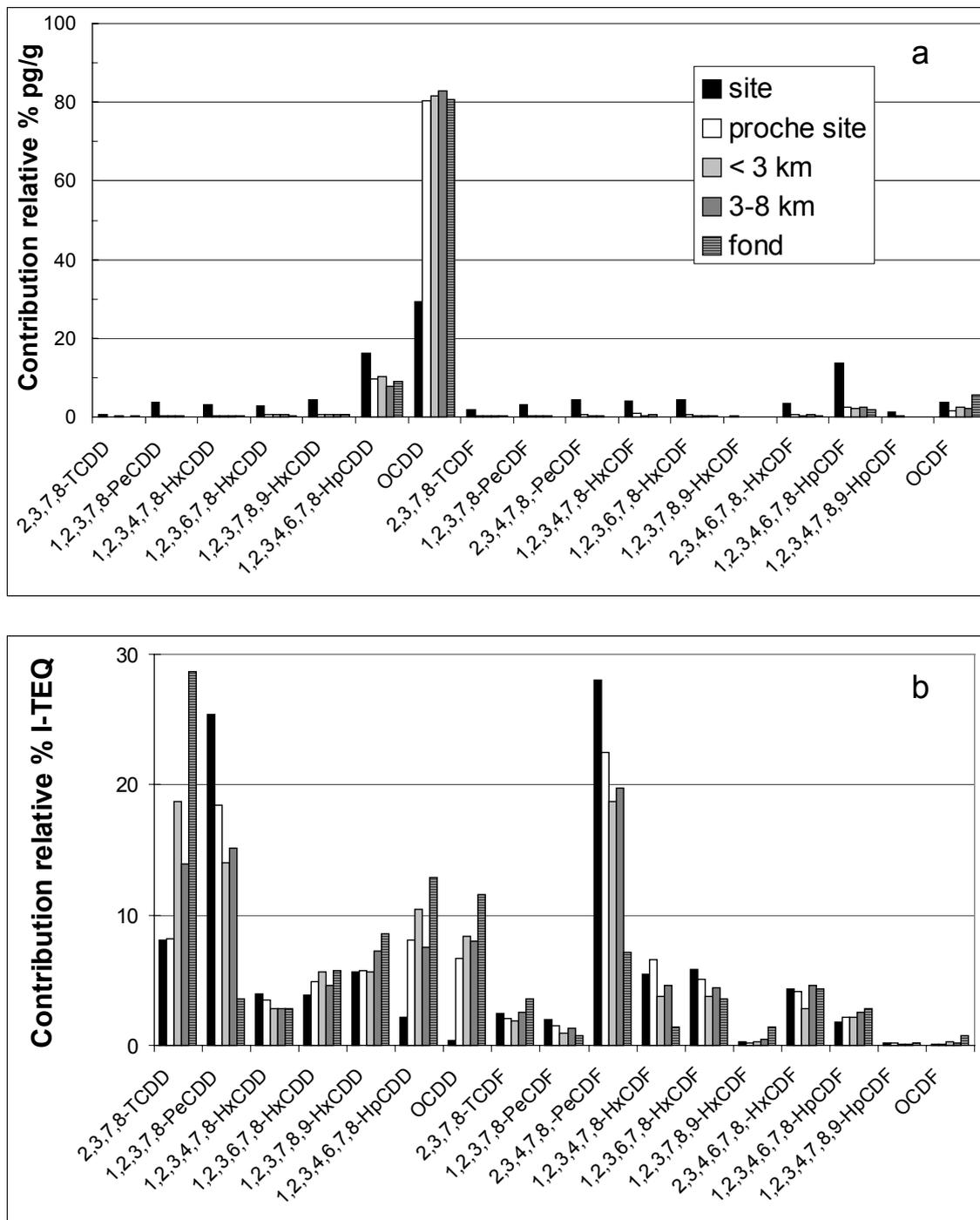
Différents profils de congénères existent dans les sols, en relation avec des sources d'émissions variées. Quelques exemples sont présentés ci-dessous.

Les analyses de 14 sols proches d'un incinérateur de déchets hospitaliers et d'autres sources potentielles en Espagne (Jiménez et al, 1996) montrent que les principaux congénères en quantités totales sont le furanne tétrachloré (2,3,7,8) et les dioxines hepta- et octachlorées (figure 6a). Ces congénères sont principalement formés lors de processus de combustion (Jiménez et al, 1996). En terme d'équivalent toxique, pour les furannes c'est toujours le furanne tétrachloré (2,3,7,8) mais aussi 2,3,4,7,8 pentachloré qui contribuent à la toxicité du sol et, pour la part dioxines, quand elles ont été détectées, ce sont les molécules tétrachlorées et pentachlorées (figure 6b).



d'après Jiménez et al., 1996 - Teneurs 0,69 - 11,4 pg I-TEQ /g
 concentration du congénère divisée par la somme des concentrations des 17 congénères

Fig. 6 - Profils des congénères dans 14 sols proches d'un incinérateur de déchets hospitaliers et autres sources potentielles en Espagne - Contributions relatives de PCDD/F a) teneurs totales, b) en équivalent toxique



d'après Lorber et al., 1998 - Teneurs 1,4-459 pg I-TEQ /g
concentration du congénère divisée par la somme des concentrations des 17 congénères
(calculs approximatifs à partir des moyennes)

Fig. 7 - Profils des congénères de 5 séries de sols à des distances croissantes d'un incinérateur polluant aux USA - Contributions relative de PCDD/F a) teneurs totales, b) en équivalent toxique

Les deux sols non pollués cités dans l'étude présentent des profils similaires. La part des congénères toxiques de dioxines par rapport aux congénères toxiques de furannes est variable : 37-89 % en quantités totales et 6-60 % en équivalent toxique.

Les sols du site de l'ancien incinérateur de Columbus dans l'Ohio ayant émis près de 1000 I-TEQ g/an de PCDD/F de 1983-1994 présentent un profil de congénères en quantités totales où les dioxines hepta et octachlorées ainsi que le furanne 1,2,3,4,7,8,9 heptachloré dominant (16, 30 et 15% - moyenne de 3 analyses). Ce profil est en accord avec ceux des émissions et des cendres de l'incinérateur, signant de fait l'origine de la pollution (figure 7, Lorber et al., 1998).

Les contributions principales à l'équivalent toxique de trois sols prélevés aux environs de 4 centrales de combustion de la lignite sont un peu différentes ; elles concernent les congénères toxiques HpCDD et 2,3,4,7,8-PeCDF à hauteur de 22-23 % chacun en moyenne (Voutsas et al., 2004).

3.2.6. Suivi de sols de sites pollués par des PCDD/F et identification des sources

Quelques données de suivi de sites sont reportées dans le tableau 7. Il en ressort que la réduction des teneurs en PCDD/F dans les sols est faible ou non significative pour les périodes de temps envisagées. La seule réduction constatée (Mc Lachlan et al., 1996) serait plutôt à relier à une perte physique de PCDD/F.

Site	Etude	Résultats, référence
Fonderie de cuivre et fabrique de câbles détruites en 1986, Allemagne	Rayon 100 m (0- 30 cm) 4 analyses en 1987 et 1989 1 profil en 1981	Pas de variation en 8 ans 30- 5900 (1987) et 26 - 5660 (1989) pg I-TEQ/kg ; chiffres 1981 pas donnés mais profil similaire Hagenmaier et al., 1992
UIOM, Tarragone, Espagne	Mise en place épuration fumées en 1997. Emissions réduites de 2 à 0,0003 ng I-TEQ/N m ³ . Analyses en 1996, 97, 99 (24 / an)	Petite augmentation des teneurs dans les sols en 2 ans mais non significative (réduction significative dans les végétaux 39 et 60%) Domingo et al., 2001a
UIOM de 1975, Montcada, Espagne	Mise en place épuration fumées en 1999. Emissions réduites de > 10 à < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³ . Analyses en 1996, 97, 98, 99 et 2000	Pas de réduction significative dans les sols après un an, ni dans les végétaux (sauf une direction) Nadal et al., 2002
Sols amendés par des boues de STEP, Grande-Bretagne	1968 dépôt boue Suivi de 1972- 1990 (18 ans)	Perte uniforme des congénères : réelle dégradation ou départ physique (envollement) McLachlan et al., 1996

Tabl. 7 - Données de suivi de sols sur des sites pollués

D'autre part, l'étude de Domingo et al (2001a) au voisinage de l'UIOM de Tarragone en Espagne montre que la pollution des végétaux est plus rapidement réduite lors d'une réduction de la source d'émission de PCDD/F comparée à la pollution des sols.

Concernant l'identification des sources de pollution, cette étude montre que la comparaison des profils des congénères des sols (dominés par le congénère OCDD) et ceux des émissions (dominés par les congénères PCDD/F hepta- et octachlorés) ne permet pas d'incriminer uniquement l'incinérateur comme source de pollution dans une zone où est installé un important complexe pétrochimique et qui présente un fort trafic routier (Domingo et al., 2001b). En effet, les profils des congénères sont équivalents ainsi que les teneurs moyennes dans les quatre directions du vent.

L'étude des profils de congénères de PCDD/F dans les sols et les végétaux autour l'UIOM de Montcada par la même équipe (Nadal et al., 2002) mène à des conclusions similaires quant à l'existence de plusieurs sources potentielles de pollution.

D'autres études de sols ont concerné également la recherche de ou des source(s) de pollution, en utilisant des techniques de traitement statistique des données.

Ainsi le traitement statistique (ACP et CAH, voir encart) des données de PCDD/F dans l'air (21 prélèvements) et le sol (8 prélèvements) autour d'une UIOM à Taiwan (2 prélèvements à la cheminée) permet de discriminer 6 groupes de points. Les 8 analyses de sol et une analyse d'air correspondent au même groupe. Les analyses à la cheminée correspondent à un autre groupe d'où l'incertitude quant au fait que l'UIOM est la source majeure de pollution (Cheng et al., 2003).

Le traitement statistique (ACP et AVP) du profil des homologues de sols d'anciens sites militaires (Grundy et al., 1997) a permis de relier la source à l'utilisation de PCB (transformateurs) et de chlorophénols (préservation du bois). La source des PCDD/F des sols plus éloignés est à rechercher dans des processus de combustion.

Traitement statistique multivariable

1 - Méthodes classiques

ACP analyse en composante principale (PCA en anglais)

CAH classification ascendante hiérarchisée

2 - Méthodes sophistiquées

AVP analyse en vecteur polytopique (PVA), traditionnel ou modifié

Très récemment Barabas et al. (2004a) sont allés plus loin dans le traitement statistique multivariable de données en utilisant les potentialités de l'analyse en vecteur polytopique et en en développant une version modifiée. L'utilisation de cet outil a permis ensuite d'affiner l'identification des sources de pollution des dioxines dans des

carottes de sédiments en prenant en compte des processus de déchloration (Barabas et al., 2004b). Avec les outils classiques certaines sources de pollution restaient inconnues.

3.2.7. Modes d'exposition

Chez l'homme, la principale source d'exposition est considérée comme venant à 90 % de l'alimentation et plus précisément à 85 % de l'alimentation d'origine animale. Les voies de contamination constituent un vaste sujet de recherche.

Les deux modes d'exposition : exposition aérienne (par inhalation ou contact cutané) et exposition indirecte (par la consommation de denrées alimentaires produites localement) sont cités dans les travaux d'épidémiologie autour de l'UIOM de Besançon (Floret et al., 2003).

3.3. AUTRES RECEPTEURS DE POLLUTION

L'air, les sédiments, les boues, les composts sont d'autres récepteurs de pollution potentiels. Tout comme pour les sols, leur niveau de pollution est largement lié aux activités industrielles. L'épandage en agriculture des boues de stations d'épuration (boues de STEP) ou de compost, en fonction de l'origine des déchets, peut contribuer également à augmenter les teneurs moyennes des sols.

Les végétaux peuvent également en contenir en quantités très variables en fonction notamment des variétés et de la proximité des sources de pollution.

4. Devenir des dioxines dans les sols

L'évolution constatée dans le temps des teneurs en PCDD/F dans les sols peut être liée à plusieurs facteurs :

- un déplacement de la pollution : volatilisation du sol vers l'air (émission secondaire), ingestion par les animaux, érosion, captation par les végétaux voire lessivage du sol vers les eaux souterraines,
- une dégradation chimique (photolyse notamment),
- une dégradation biologique,
- la mise en place d'une liaison irréversible entre les dioxines et le sol.

4.1. DEPLACEMENT DE LA POLLUTION

4.1.1. Revolatilisation du sol vers l'air

Les dioxines contenus dans les sols peuvent constituer une source d'émission secondaire dans l'air, soit par volatilisation de la fraction gazeuse de PCDD/F, soit par resuspension de la fraction particulaire (Duarte-Davidson et al., 1997). La prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes dépend notamment de la pression de vapeur de chacun des congénères.

Dans l'estimation des bilans matière émission-dépôt, le facteur réémission est non négligeable même s'il reste difficile à évaluer (Eisenberg et al., 1998).

4.1.2. Erosion

Le suivi pendant 18 ans de plots de sol amendés par des boues de STEP contaminés par des PCDD/F (McLachlan et al., 1996) a mis en évidence une décroissance similaire pour tous les congénères au fil des ans. La réduction de 13 à 7,3 pg I-TEQ/g sec mène à des données de temps de 1/2 vie d'environ 20 ans mais la perte de PCDD/F semble plutôt liée à un départ physique qu'à une réelle dégradation.

4.2. LIAISON 'IRREVERSIBLE' ENTRE LES DIOXINES ET LE SOL

La mise en place d'une liaison irréversible entre le sol et une partie des dioxines peut rendre le protocole d'extraction par Soxhlet avant analyse moins efficace. Dans ce cas, du fait de la limite de la technique analytique employée de façon standard, une perte, seulement apparente, pourrait être constatée dans certains cas. McLachlan et al. (1996) reportent deux études qui vont dans ce sens.

4.3. DEGRADATION DES PCDD/F - GENERALITES

Les réactions principales d'évolution des dioxines (PCDD/F) sont la déchloration, c'est-à-dire le départ d'un ou plusieurs atomes de chlore de la structure carbonée, et la déstructuration des cycles carbonés de la molécule. En fait, la dégradation des molécules organiques correspond à une succession d'étapes mettant en œuvre un ensemble de réactions chimiques. Le schéma de dégradation ultime correspond à la minéralisation complète de la molécule avec production de CO₂, H₂O et de sels inorganiques.

Mais avant ce stade ultime, la dégradation passe par la formation de sous-produits de réaction parfois eux-même très stables. Leur contribution à la toxicité peut être négligeable ou au contraire très importante comme dans le cas des réactions de déchloration des congénères octachlorés (OCDD/F), largement présents dans les sols, en congénères tétrachlorés très toxiques de type 2,3,7,8-TCDD. La connaissance de la position du Cl attaqué (longitudinale ou latérale) est donc primordiale pour évaluer l'intérêt d'un type de dégradation par rapport à un autre. Les calculs de Fueno et al. (2002) sur les chemins réactionnels de déchloration du congénère OCDD ne montrent pas d'attaque préférentielle d'un type de position des atomes de chlore.

Un processus par attaque des cycles carbonés apparaît plus favorable d'une façon générale.

Les données de temps de demi-vie (temps au bout duquel leur concentration est divisée de moitié) des PCDD/F dans les sols sont peu nombreuses et très variables. Les données disponibles concernent principalement la TCDD. Plusieurs dizaines d'années peuvent être nécessaires à la réduction de leur concentration de moitié (Duarte-Davidson, et al., 1997 ; Halden et Dwyer, 1997). Eisenberg et al. (1998) donnent des chiffres allant de 13 ans à plus de 100 ans.

4.4. DEGRADATION CHIMIQUE (ABIOTIQUE) DES PCDD/F

4.4.1. Photolyse

Dans les sols, la photolyse est le processus abiotique principal de dégradation, même s'il reste limité à la profondeur de pénétration des rayons ultraviolets (UV-B 290-330 nm). Notamment, Zhong et al. (1993) modélisent une zone de 2 mm en surface de la colonne de sol où 90 % de la photodégradation aurait lieu pour un sol contenant un mélange de solvants organiques.

L'absorption d'énergie solaire permet la dégradation des molécules chimiques principalement des congénères les plus chlorés. La dégradation par photolyse des congénères octachlorés OCDD et OCDF est moins rapide dans l'eau (représentatif de conditions environnementales) que dans des solvants organiques (hexane, 1,4-dioxane, méthanol) d'après Wagenaar et al. (1995). D'une façon générale, le processus mis en évidence correspond au départ des atomes de chlore en positions latérales. De plus, le congénère OCDF est photochimiquement moins stable que OCDD.

La dégradation peut être accélérée en présence d'huile d'olive (oléate d'éthyle) qui permet une solubilisation des PCDD/F contenu dans les sols comme l'ont montré des études en laboratoire (Isosaari et al, 2001). Dans cette étude, les teneurs de tous les congénères sont réduits significativement avec une réduction de 84 % de l'équivalent toxique en 17,5 h de traitement.

Il est à noter que les travaux sont souvent réalisés en solution aqueuse et que les résultats ne sont pas forcément transposables à ce qui se passe dans un sol (Skurlatov et al., 1998 cité par Liu et al., 2002).

Un brevet récent utilise la possibilité d'attaque photochimique des PCDD/F pour les détruire dans un flux de gaz industriel. L'éclairage du flux gazeux forme des composés PCDD ou PCDF à plus faible teneur en chlore (WO02089922).

La dégradation par photolyse peut également avoir lieu dans l'atmosphère (où elle est plus rapide) et à la surface de l'eau (Sinkkonen et Paasivirta, 2000).

Concernant les dérivé bromés, la liaison covalente des atomes de brome est moins forte que celle des atomes de chlore, augmentant de fait leur sensibilité aux ultraviolets.

4.4.2. Dégradation des chlorophénols

La phototransformation des chlorophénols (PCP) sous rayonnement ultraviolet conduit à la formation de PCDD/F et principalement à celle des congénères les plus chlorés.

Trois types de sols pollués artificiellement par du pentachlorophénol (1 mg de PCP/g sol) et soumis en laboratoire à un traitement UV montrent la destruction rapide (50 min) du PCP et la seule formation des congénères H7CDD et OCDD (Liu et al, 2002). La dégradation des PCP est plus forte (90%) pour le sol faiblement argileux (13 % d'argile), ce qui entraîne une formation maximale de (H7CDD + OCDD) de 32 ng/g de sol (en 100 min). Le calcul en équivalent toxique mène à une concentration de 6,3 pg I-TEQ/g de sol. Il est à noter que la poursuite du traitement ultraviolet à 220 min montre la diminution des teneurs en dioxines vers 7 ng/g. L'expérience n'a pas été poursuivie.

Le trichlorophénol et le pentachlorophénol en présence d'enzymes très répandues dans la nature comme les peroxydases et de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) sont également capables de former des PCDD/F (INSERM, 2000).

4.5. DEGRADATION BIOTIQUE DES PCDD/F

4.5.1. Définitions : biodégradation et biotransformation

La biodégradation au sens strict (ou minéralisation ou biodégradation ultime) correspond à l'élimination complète d'un composé grâce à l'activité de micro-organismes avec comme seuls rejets des produits simples tels que H₂O, CO₂, CH₄, H₂, chlorure, acétate, produits de fermentation... Cette notion implique généralement

qu'une partie du substrat a été assimilée par l'organisme concerné, ce qui est notamment le cas lorsque ce substrat est la seule source carbonée du milieu pour l'organisme. La notion de biotransformation (ou biodégradation primaire) est différente car elle implique généralement un métabolisme incomplet du substrat à défaut d'une véritable assimilation par la cellule et s'accompagne généralement du rejet du produit de la réaction dans le milieu (Pelmont, 1993). Afin de faciliter la lecture de ce rapport le terme de « biodégradation » sera utilisé au sens large pour l'ensemble des deux mécanismes.

4.5.2. Généralités

Depuis 10-15 ans, des travaux de recherches ont été menés pour isoler, dans des environnements de sols et de sédiments contaminés par des PCDD/F, des micro-organismes ayant des propriétés naturelles de dégradation et de transformation des dioxines, et pour caractériser les voies métaboliques mises en œuvre. Les principaux micro-organismes étudiés ont été les bactéries mais aussi quelques champignons. Par exemple, quelques études ont montré que certains champignons (*Phanerochaete chrysosporium* (Bumpus et al., 1985), *Phlebia lindtneri* (Mori et Kondo, 2002), *Ceriporia sp.* MZ-340 (Suhara et al., 2003) possèdent des enzymes peroxydases capables de catalyser la minéralisation de certaines molécules de dioxines dont 2,3,7,8-TCDD et de 2,7-DCDD (Bumpus et al., 1985 ; Valli et al., 1992). Toutefois l'essentiel des données de la littérature relatif à la biodégradation des dioxines est consacré aux bactéries. C'est donc sur la base de ces références que s'est focalisée notre recherche.

L'objectif principal des études de biodégradation des dioxines concerne le pouvoir d'exploiter les activités naturelles de micro-organismes dans des procédés de bioremédiation. Ces bioprocédés, appliqués *in-situ*, pourraient, en théorie, être une technique permettant de traiter des environnements contaminés en dioxines (sols ou sédiments), soit en stimulant l'activité de dégradation des micro-organismes indigènes (c.à.d. du sol), soit en inoculant des micro-organismes exogènes et sélectionnés pour leur activité spécifique de dégradation.

Cependant, à notre connaissance, aucun exemple concret de procédé n'a réellement été mis en place pour dépolluer des sites contaminés par des dioxines. Ceci est dû d'une part aux micro-organismes indigènes du sol qui ont souvent une trop faible activité de dégradation des dioxines et d'autre part aux difficultés techniques rencontrées pour isoler des micro-organismes qui présentent une activité potentielle de dégradation significative et adaptée aux polluants à traiter (Halden et Dwyer, 1997). Parmi ces difficultés techniques, les micro-organismes ne semblent pas facilement cultivables au laboratoire. De plus, les micro-organismes isolés présentent généralement une activité de dégradation plus importante pour un type de congénère donné.

D'une manière générale, les études menées sur les activités de biodégradation montrent que le taux de dégradation des dioxines diminue lorsque le nombre de substitutions chlorées de la molécule augmente. Plus une molécule possède d'atomes de chlore, plus elle est difficilement dégradable par les micro-organismes et plus elle est persistante dans l'environnement. Les molécules qui sont les plus aisément bio-

dégradées sont les mono, di et tri-chlorées ainsi que les équivalents non chlorés DD/F. L'essentiel des études a pour l'instant été réalisé sur ces molécules ne présentant pas de toxicité avérée à ce jour.

La suite de la synthèse se focalise sur les données de biodégradation des 17 molécules de PCDD/F tétra à octachlorés présentant une toxicité.

4.5.3. Les souches bactériennes pures isolées

Un certain nombre de travaux réalisés sur des sols et des sédiments contaminés par les dioxines a conduit à l'isolement et l'identification de micro-organismes capables de transformer les dioxines. L'isolement des micro-organismes est généralement réalisé en exerçant une pression de sélection sur la population indigène. Pour cela des suspensions de sols ou de sédiments sont mis à incuber sur du milieu gélosé fortement concentré en dioxines. Les colonies qui peuvent se former dans ces conditions contiennent alors des souches bactériennes potentiellement capables de résister et de dégrader les molécules de dioxines.

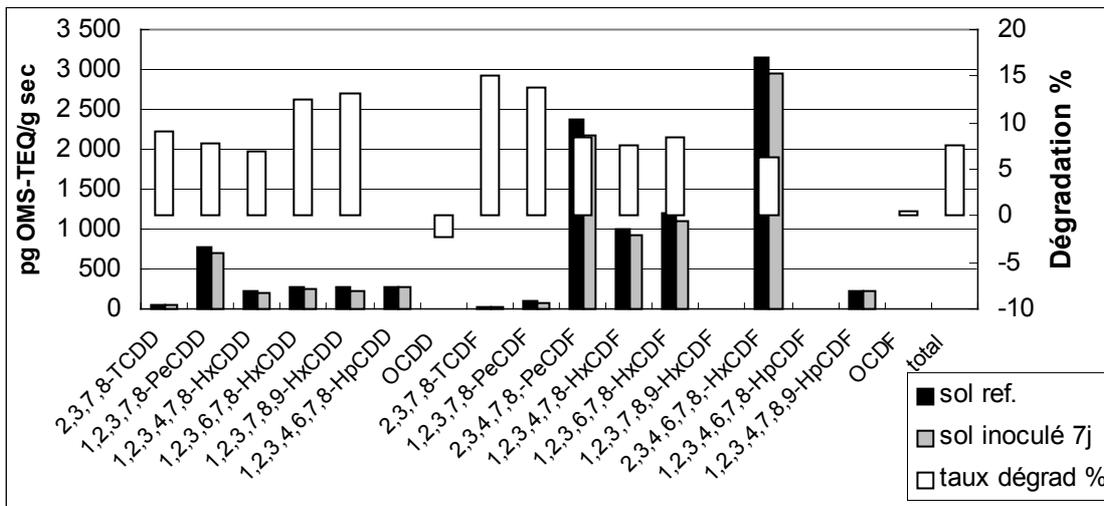
Aucune étude n'a réellement conduit à la caractérisation des mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation de PCDD/F possédant un nombre de substitutions chlorées supérieures à 3, c'est-à-dire sur les molécules qui posent des problèmes environnementaux et sanitaires majeurs.

Le tableau 8 regroupe les principales espèces bactériennes, isolées dans l'environnement, impliquées dans la dégradation des PCDD/F au moins tétrachlorées. Ce tableau illustre le faible nombre de données sur ce sujet. Les principaux genres bactériens identifiés sont : *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Ralstonia* et *Terrabacter*.

Bactéries	Substrats dégradés	Sources bibliographiques
<i>Bacillus megaterium</i>	TCDD	Quensen et Matsumura (1983)
<i>Pseudomonas sp CA10</i>	Tétra à octa-chlorés	Habe et al. (2001)
<i>Pseudomonas sp EE41</i>	TCDD	Du et al. (2001)
<i>Sphingomonas wittichii RW1</i>	TCDD	Hong et al. (2002)
<i>Sphingomonas sp DSM 7135</i>	Mono à tétra -chlorés	Schreiner et al. (1997)
<i>Ralstonia sp DSM 6708</i>	Mono à tétra -chlorés	Schreiner et al. (1997)
<i>Ralstonia eutropha DSM 5536</i>	Mono à tétra -chlorés	Schreiner et al. (1997)
<i>Terrabacter sp DBF63</i>	Mono à hexa-chlorés	Habe et al. (2002)

Tabl. 8 - Principales bactéries isolées dans l'environnement pour leur capacité à dégrader les dioxines au moins tétrachlorées.

Certaines études montrent que les molécules de TCDD sont très résistantes à l'attaque des cultures microbiennes pures ou mixtes. Dans l'environnement naturel, la dégradation de ces molécules est lente. La faible biodégradation de cette molécule s'explique essentiellement par sa faible biodisponibilité puisque c'est une molécule qui s'adsorbe facilement sur les surfaces hydrophobes et qui a un coefficient de solubilisation dans l'eau très faible (Rugge et al., 1993).



Incubation à 30°C de DBF63, L/S=5 pendant 7j., d'après Habe et al., 2002

Fig. 8 - Dégradation biotique de PCDD/F d'un sol au voisinage d'un incinérateur

Pour une même souche pure de bactérie, le rendement de dégradation des PCDD/F varie avec le degré de chloration de la molécule mais aussi la position du groupement chloré sur la molécule.

L'exemple de la figure 8 illustre ce propos avec une absence d'attaque des molécules hepta et octachlorées d'un sol inoculé en laboratoire par la souche *Terrabacter sp.* DBF63 (Habe et al, 2002). Il y a réduction de la toxicité du sol de 7,5 % en 7 jours d'expérience.

L'exemple du tableau 9 illustre également ces variations en fonction du type de souches, du nombre et de la position des atomes de chlore. Le très bon rendement de dégradation de la 2,3,7,8-TCDD vis à vis de la souche *Pseudomonas sp.* est à noter même si à ce stade il est difficile d'apporter des explications précises.

Congénères	<i>Alcaligenes eutrophus</i>		<i>Pseudomonas sp.</i>		<i>Sphingomonas sp</i>	
	20 jours d'incubation	54 jours d'incubation	25 jours d'incubation	84 jours d'incubation	25 jours d'incubation	84 jours d'incubation
1-monoCDD	98%	100%	100%	100%	90%	100%
2- monoCDD	98%	100%	100%	100%	80%	100%
1,2-diCDD	88%	99%	100%	100%	75%	100%
1,3-diCDD	18%	44%	90%	100%	67%	100%
1,4-diCDD	28%	20%	66%	100%	64%	100%
1,6-diCDD	5%	2%	35%	95%	39%	53%
1,7-diCDD	9%	7%	91%	100%	79%	100%
1,8-diCDD	3%	6%	91%	100%	65%	100%
1,9-diCDD	0%	3%	30%	88%	15%	n.q.
1,2,3-triCDD	8%	23%	90%	99%	57%	100%
1,2,4-triCDD	8%	2%	40%	94%	20%	99%
1,2,6-triCDD	0%	7%	13%	41%	17%	73%
1,2,7-triCDD	8%	3%	93%	100%	39%	100%
1,2,8-triCDD	2%	0%	n.q.	100%	30%	100%
1,2,9-triCDD	9%	8%	20%	71%	16%	68%
1,3,6-triCDD	6%	4%	15%	39%	15%	6%
1,3,7-triCDD	5%	15%	88%	99%	36%	100%
1,3,8-triCDD	4%	6%	94%	100%	0%	100%
1,3,9-triCDD	4%	10%	14%	35%	10%	28%
1,4,6-triCDD	8%	14%	7%	9%	16%	0%
1,4,7-triCDD	9%	17%	19%	60%	30%	100%
1,7,8-triCDD	7%	13%	85%	100%	19%	91%
2,3,7-triCDD	n.q.	n.q.	100%	100%	n.q.	92%
1,2,3,9-TCDD	8%	n.q.	8%	n.q.	n.q.	33%
1,2,6,7-TCDD	9%	10%	3%	0%	6%	8%
1,2,6,8-TCDD	3%	9%	3%	31%	4%	0%
1,2,6,9-TCDD	7%	7%	2%	28%	7%	4%
1,3,6,8-TCDD	5%	0%	5%	33%	3%	3%
1,3,7,8-TCDD	4%	5%	41%	100%	3%	6%
1,3,7,9-TCDD	4%	11%	2%	31%	0%	4%
1,4,7,8-TCDD	11%	n.q.	0%	34%	5%	5%
2,3,7,8-TCDD	0%	n.q.	100%	82%	19%	15%

n.q. : non quantifié

Tabl. 9 - Rendement de dégradation de différents PCDD (mono à tétra-chlorés) par 3 souches pures de bactéries (Schreiner et al., 1997).

4.5.4. Processus de dégradation aérobie : dioxygénation sélective

a) Le processus de dégradation

Les principales bactéries isolées dans l'environnement sont des bactéries aérobies qui utilisent les dioxines comme source d'énergie et de carbone. Le mécanisme réactionnel est basé sur une réaction enzymatique. Les principales enzymes impliquées sont des dioxygénases capables de dégrader les dioxines en hydroxylant simultanément le carbone portant une liaison éther (C-O) et un carbone non substitué adjacent à cette liaison (atome de carbone situé en position angulaire) et en utilisant

l'oxygène comme accepteur d'électrons (figure 9). Cette enzyme est plus spécifiquement appelée « dioxygénase angulaire » et le mécanisme réactionnel appelé « dioxygénation sélective ». La réaction crée des structures hémiacétales instables qui se réaromatisent spontanément et qui continuent à se dégrader en molécules organiques plus petites.

Selon les congénères de PCDD/F, il existe respectivement au maximum 4 et 2 sites potentiellement accessibles à ce processus. En effet, si les sites 1, 4, 6 et 9 des PCDD et les sites 4 et 6 des PCDF sont chlorés le mécanisme n'est pas opérant (figure 8). Parmi la liste des congénères définis comme toxiques, tous les PCDD et 8 PCDF sur 10 sont susceptibles d'être attaqués par ce processus. Seuls les congénères 2,3,4,6,7,8-HxCDF (TEF=0,1) et 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (TEF=0,01) ne sont pas attaquables.



Fig. 9 - Positions atomiques non chlorées concernées par la dioxygénation sélective sur les molécules de PCDD/F (cercles)

Les principales études biochimiques (études des mécanismes et des enzymes impliquées) ont été réalisées sur les processus de dégradation des TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin), mono- et dichloroDD/F. La plupart des auteurs s'accordent à dire que, du point de vue structural, ce processus de dégradation peut être extrapolé aux PCDD/F plus chlorés mais cela n'a malheureusement pas été démontré expérimentalement.

b) Les dioxygénases angulaires

Les études biochimiques qui ont permis de déterminer la structure de certaines dioxygénases angulaires et d'identifier les gènes codant pour ces enzymes sont peu nombreuses. Les principaux travaux ont été réalisés sur les bactéries *Pseudomonas pseudoalcaligenes* POB 310, *Sphingomonas wittichii* RW1, *Terrabacter* sp. DBF 63 et *Pseudomonas resinovorans* CA10. Globalement, les enzymes possèdent plusieurs sous-unités rencontrées classiquement dans les chaînes membranaires de transport d'électrons.

Aucune donnée de la littérature ne décrit avec précision la structure des enzymes et le mécanisme réactionnel biochimique impliqué dans la dégradation des dioxines fortement chlorées. Les gènes codant pour ces enzymes sont situés sur des plasmides (Halden et Dwyer, 1997). Ceci signifie que les gènes pourraient être potentiellement transférables entre les bactéries puisque les transferts de gènes plasmidiques ont déjà été observés dans l'environnement pour d'autres séquences nucléotidiques. Toutefois, aucune donnée ne permet de valider cette hypothèse.

4.5.5. Processus de dégradation anaérobie : déchloration

Le processus de dégradation anaérobie par déchloration a été initialement étudié pour les PCB. A priori des processus similaires peuvent se mettre en place pour les dioxines mais très peu de données sont actuellement disponibles. Seules quelques études ont montré expérimentalement que certains PCDD pourraient être déchlorés lorsqu'ils sont incubés en conditions réductrices avec du sol ou du sédiment non stériles (Adriaens et al., 1996). La déchloration par des micro-organismes issus de sédiments a été montrée pour 1,2,3,4-tetraCDD et 2,3,7,8-tetraCDD (Beurskens et al., 1995 in Barkovski et Adriaens, 1996), 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD (Adriaens et Grbic'-Galic', 1994 in Barkovski et Adriaens, 1996) et octaCDD (Takada et al., 1996).

A ce jour très peu d'études ont conduit à l'identification et l'isolement des bactéries responsables de ce processus. Bunge et al. (2003) ont isolé pour la première fois une bactérie capable de réaliser une déchloration de PCDD/F dont 1,2,3,7,8-pentaCDD, en molécules dichlorées non toxiques. La souche concernée a été nommée *Dehalococcoides sp. Strain CBD1*. Au travers de cette étude, les auteurs démontrent que dans l'environnement il existe très certainement des micro-organismes encore inconnus qui présentent des fonctions intéressantes à découvrir et à exploiter. Cette piste est intéressante et pourrait être développée dans le cadre de travaux de recherche sur des sites pollués.

Certaines positions de atomes de chlore sur la molécule de PCB constituent la cible préférentielle de la déchloration réductive. Des chlores en position *meta* et *para* sont préférentiellement enlevés tandis que des chlores en positions *ortho* restent en général intacts (figure 10).



Fig. 10 - Positions para, ortho et méta des PCB

La déchloration de dioxines très chlorées peut, malheureusement, produire des composés moins chlorés mais plus toxiques que le substrat initial du fait d'une attaque préférentielle des positions 1, 4, 6, 9 (positions para-). Par exemple, la déchloration de l'octaCDD réputée peu toxique peut conduire à la formation de 2,3,7,8-tetraCDD, 1000 fois plus toxique.

Les principaux accepteurs d'électrons dans les environnements anaérobies sont les nitrates, les sulfates et les carbonates. Sur des bases thermodynamiques, la dénitrification (réduction de NO_3^- en N_2) précède la sulfato-réduction (réduction de SO_4^{2-} en H_2S) qui elle-même précède la méthanogénèse (réduction de CO_2 et CH_4). Néanmoins, la déchloration a été démontrée essentiellement en conditions méthanogènes. Très peu d'études ont été réalisées en conditions sulfato-réductrices

(Hagblom et Young, 1990 cité par Rugge et al., 1993) et aucune en conditions dénitrifiantes (Rugge et al., 1993). La déchloration dans des conditions anaérobies des dérivés chlorés correspond à une réaction de transfert électronique qui se traduit par la libération de chlore sous forme d'ions chlorure et son remplacement sur le noyau aromatique par un atome d'hydrogène. La réaction de déchloration réductrice des PCDD est une réaction qui libère de l'énergie (réaction exergonique). Les micro-organismes peuvent en théorie utiliser les PCDD comme accepteurs d'électrons et comme source d'énergie.

Les informations sur les groupes physiologiques spécifiques de micro-organismes impliqués dans les processus de déchloration en général, et de PCDDs en particulier, en conditions anaérobies sont peu nombreuses. Les premières expérimentations ont été réalisées avec des sédiments et des micro-organismes isolés de sédiments incubés en conditions méthanogènes. Bien que les bactéries méthanogènes présentent la capacité à déchlorer les PCB, l'activité méthanogène n'est pas toujours exigée car certains travaux ont montré que des PCB peuvent être déchlorés par les générateurs de spores anaérobies non méthanogènes (Ye et al., 1992 in Barkovskii et Adriaens, 1996).

Des études plus fondamentales menées sur une souche pure de *Shewanella putrefaciens* ont montré que la réaction de déchloration était catalysée par certains composants membranaires de la chaîne de transferts d'électrons tels que le système redox menaquinone (Petrovskis et al., 1995).

4.6. AUTRES TRAITEMENTS

Cette partie, non exhaustive, présente quelques modes 'actifs' de traitements des dioxines dans les sols.

4.6.1. Traitement thermique

La dégradation peut être activée par traitement thermique. Notamment, Korell et al. (2003) décrivent la réduction des teneurs dans un sol contenant initialement entre 5 et 20 000 ng TEQ/Kg de dioxines à une concentration inférieure à 200 ng TEQ/Kg, suite à la remédiation par procédé thermique de 27 000 t d'un sol pollué.

Cependant ce type de traitement peut à son tour générer des sous-produits de type dioxines du fait de la présence de précurseurs (Harjanto et al., 2002). Il est donc très important d'optimiser les procédés et de traiter les gaz en sortie.

4.6.2. Traitement chimique

Pittman et He (2002) proposent une méthode de dégradation dans les sols par Na/NH₃ qui a été utilisée avec succès en expérience batch de laboratoire pour détruire les PCB, les pesticides et les hydrocarbures aliphatiques chlorés. D'après les auteurs

cette méthode de déchloration pourrait être étendue aux PCDD/F. Aucune technique de remédiation *in-situ* ne pourra cependant être développée autour d'une telle méthode, l'utilisation de Na° sur site n'étant que peu envisageable (forte réactivité, inflammabilité).

Nam et al. (2001) décrivent la décontamination d'un sol pollué aux PCB à l'échelle semi-pilote par combinaison d'une extraction par solvant et irradiation γ . A priori la technique serait transposable à tout type de polluants organiques récalcitrants.

4.6.3. Traitement combiné abiotique/biotique

Kao et al (2000) ont montré que la combinaison d'un prétraitement chimique en présence d'un agent oxydant comme le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$) et d'un traitement biologique en voie anaérobie, a permis de dépolluer un sol dopé en TCDD. L'agent oxydant, qui agit aussi comme un agent solubilisant, détruit les molécules de TCDD au profit de sous-produits plus facilement biodégradables (phénol, chlorophénols, méthyl phénols,...) par des souches bactériennes issues de boues de traitement de pâte à papier.

5. Transfert depuis le sol vers les eaux, les végétaux, la chaîne alimentaire

L'air transporte les émissions primaires et secondaires des dioxines vers le sol, récepteur principal. Ces mêmes dioxines peuvent le cas échéant être transférées vers l'homme, principalement selon la chaîne (Duarte-Davidson et al., 1997) :

air - dépôt - culture/ paturage/sol - animaux de pâture - viande/produits laitiers - régime alimentaire

Les dioxines peuvent contaminer également les végétaux (céréales, fruits, légumes), les poissons, les œufs et certaines matières grasses (huiles, graisses).

Ce chapitre rappelle brièvement quelques résultats communément admis par ailleurs.

5.1. TRANSFERT VERS LES PLANTES

Les PCDD/F sont fortement adsorbés sur les particules du sol et notamment sur la matière organique, ce qui limite largement le transfert des racines vers les pousses.

La principale voie de contamination des végétaux est le dépôt atmosphérique sur les parties aériennes des végétaux. Ces dioxines seront a priori largement éliminées lors du lavage des parties comestibles mais peuvent être ingérées par les animaux (INSERM, 2000).

Les travaux de modélisation de Meneses et al. (2002) qui ont consisté à étudier les voies de contamination possibles des végétaux : absorption d'une phase vapeur, dépôt sec ou humide de particules, transfert par les racines arrivent à la même conclusion d'une contribution minimale par cette dernière voie.

5.2. TRANSFERT VERS LES ANIMAUX, VERS L'HOMME

Chez les animaux, de nombreuses analyses de PCDD/F ont porté sur les poissons, les mollusques, les crustacés ainsi que les oiseaux consommant du poisson. Ces études concernent notamment la mer Baltique où des teneurs élevées ont été mises en évidence. Par ailleurs, les teneurs dans les animaux terrestres ont été suivies par l'analyse du lait de vache. Au voisinage de sites industriels en France (notamment UIOM) des teneurs supérieures à 20 pg TEQ/g de matière grasse ont pu être observées.

Les effets toxiques des PCDD/F chez les animaux supérieurs sont variables selon les espèces. Quelques réactions de détoxification et d'élimination des métabolites formés ont été décrits (INSERM, 2000).

Chez l'homme, les études ont porté sur le lait maternel, le sang et les tissus avec mise en évidence d'une accumulation avec l'âge des personnes (INSERM, 2000).

5.3. TRANSFERT VERS LES EAUX

Les travaux concernant le transfert des dioxines vers les eaux sont peu nombreux, en accord avec la faible solubilité des PCDD/F dans l'eau.

Orazio et al. (1992) décrivent le cas d'une pollution des aquifères en relation avec la présence sur le site pollué d'huiles et de créosote qui ont assuré le transfert des PCDD/F.

5.4. EVALUATION DE LA CONTAMINATION DE L'HOMME PAR DES ACTIVITES POLLUANTES

Un certain nombre d'études épidémiologiques sont en cours en France et au niveau mondial pour tenter d'évaluer l'importance de sources d'émissions de PCDD/F ciblées avec la survenue de pathologies chez l'homme.

Ces travaux scientifiques sont très lourds à mettre en œuvre (enquête, sélection d'un groupe d'individus et de paramètres significatifs, prélèvements sanguins ou autres, analyses, traitement statistique) et ne mènent pas forcément à des conclusions tranchées quant à l'influence non univoque de la source de pollution incriminée. Les études font alors parfois l'objet de remise en cause par les associations de défense de riverains ou les ONG.

En ce qui concerne plus spécifiquement le transfert depuis les sols, le phénomène d'auto-consommation de végétaux et de denrées animales produits au voisinage d'une source d'émission est de plus en plus pris en compte (par exemple dans le protocole d'étude de AFSSA et InVS, 2003). Les recommandations principales pour limiter la contamination humaine concernent le lavage et l'épluchage des végétaux ainsi que la diversification alimentaire.

6. Analyse critique des données de dégradation - Conclusions

Cette partie propose une discussion des données de dégradation décrites précédemment et liste un certain nombre de perspectives.

En tant que polluants organiques persistants, les PCDD/F ont une durée de 1/2 vie dans les sols de quelques années à plusieurs dizaines d'années. Comme le présente le chapitre précédent un certain nombre de mécanismes effectifs de dégradation sont décrits dans la littérature.

Cependant, bon nombre de limites discutées ci-après existent, notamment quant à la pertinence des molécules de dioxines étudiées, des dispositifs expérimentaux utilisés, des problèmes de changement d'échelle à effectuer pour le transfert, en conditions *in-situ*, des données acquises ... Quelques pistes à explorer pour approfondir les données acquises sur le devenir des dioxines dans les sols, notamment au niveau des processus de biodégradation sont listées.

6.1. MOLECULES CIBLEES

L'essentiel des travaux menés sur la biodégradation des dioxines a été consacré aux molécules mono-, di- et tri-chlorés et aux équivalents non chlorés DD/F, non toxiques. Ce sont les molécules les plus facilement dégradables par des activités bactériennes aérobies ou anaérobies qui ont servi de support d'étude pour caractériser les mécanismes biochimiques de dégradation des dioxines. Certains des processus métaboliques de biodégradation ont été assez bien caractérisés sur ces molécules.

En revanche, les données disponibles sur la biodégradation des molécules de dioxines tétra- à octachlorées sont peu nombreuses. Globalement, la stabilité biochimique semble très importante pour les composés les plus chlorés. Le manque de données sur les molécules polychlorées constitue une limite majeure pour ces travaux. En effet, l'état actuel des connaissances ne permet pas de démontrer l'existence d'activités significatives de biodégradation des PCDD/F sur site. Par ailleurs, les mécanismes de biodégradation de ces molécules sont encore assez mal caractérisés et les facteurs de contrôle de ces activités ne sont pas réellement connus. Il n'est donc raisonnablement pas envisageable, sur la base des données acquises, de conclure précisément quant au devenir des dioxines et de leur biodégradation potentielle en conditions de sites. Il est par ailleurs très difficilement envisageable de proposer un procédé de biotraitement simple et efficace pour transformer les molécules de dioxines fortement chlorées en substances moins dangereuses pour l'environnement et la santé humaine.

6.2. REPRESENTATIVITE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES EXPERIMENTATIONS DE BIODEGRADATION

Les expérimentations ont généralement été réalisées au laboratoire, en batch, sur des molécules de dioxines assez ciblées (essentiellement les molécules faiblement chlorées) en conditions stériles aérobies ou anaérobies strictes. Elles sont effectuées soit avec des souches pures de micro-organismes cultivées dans un milieu nutritif soit avec des échantillons de sols ou de sédiments non stériles incubés dans un milieu nutritif. Les essais se font en général avec des rapports liquide/solide compris entre 2 et 100. Dans certains cas, des souches pures de micro-organismes sont cultivées avec des échantillons de sol pollués stériles non saturés en eau, par exemple avec une humidité de sol à 80% (Megharaj et al., 1997). Ces dernières conditions, pourtant plus réalistes par rapport au milieu naturel, font plutôt exception.

Les expérimentations en batch sont par ailleurs effectuées, à des températures constantes comprises entre 25 et 37°C selon les études, et sous agitation afin de faciliter les échanges de gaz entre les phases aqueuses et gazeuses. Cette approche de laboratoire est très intéressante pour pouvoir disposer d'un dispositif expérimental sur lequel un maximum de paramètres est contrôlé. Elle permet ensuite de déterminer un certain nombre de mécanismes et d'identifier les principaux facteurs qui les contrôlent.

En revanche, les conditions expérimentales utilisées dans la plupart des études de biodégradation des dioxines sont des conditions qui favorisent l'activité bactérienne mais qui sont très éloignées de celles réellement rencontrées sur site. Le transfert des connaissances acquises avec ces dispositifs simplifiés à l'échelle des écosystèmes naturels ne se fait pas aisément. Les études complémentaires réalisées sur sites sont donc primordiales. L'absence de données de biodégradation obtenues par des études de terrain ne permet pas de réaliser pour l'instant ce changement d'échelle.

6.3. LES MECANISMES BIOCHIMIQUES IMPLIQUES DANS LA DEGRADATION DES DIOXINES

Sur la base de la revue des mécanismes de biodégradation des dioxines réalisée, de nombreuses questions restent soulevées. Quelques-unes listées ci-dessous peuvent constituer des orientations de travaux qui permettraient d'apporter des compléments d'informations utiles à la compréhension des écosystèmes naturels contaminés par des dioxines et qui permettraient de construire une réflexion plus précise quant à la utilisation éventuelle des activités biologiques pour décontaminer les sites pollués.

- Existe t-il dans l'environnement des souches bactériennes qui possèdent des systèmes enzymatiques adaptés permettant de métaboliser directement les molécules de dioxines/furannes comme source de carbone et d'énergie et qui conduirait à la formation de sous-produits moins toxiques voire à une minéralisation totale (c'est notamment le cas pour certains pesticides, HAP) ?

- Existe-t-il des phénomènes naturels ou provoqués par induction (stimulation du gène codant pour la synthèse de l'enzyme) permettant la synthèse de nouvelles enzymes adaptées et spécifiques au(x) contaminant(s) ? Par comparaison aux mécanismes de biodégradation d'autres molécules organiques, il semble intéressant de savoir s'il existe certains plasmides bactériens naturellement porteurs des gènes codants pour la synthèse de ces enzymes ou s'il est éventuellement réalisable de construire ou de modifier la séquence de plasmide au laboratoire afin d'obtenir une souche recombinante possédant de nouvelles propriétés de biodégradation efficace. Ce travail de génie génétique n'est bien évidemment réalisable que si au préalable les mécanismes réactionnels ont été bien caractérisés. Quelques travaux ont été initiés dans ce sens (Kellner et al., 1997 ; Suenaga et al. 2001) mais de nombreuses questions restent en suspens d'un point de vue économique et écologique quant à l'utilisation de tels organismes recombinés (Hiraishi, 2003), mais aussi du point de vue législatif.
- Quels sont les produits formés lors de la biodégradation des molécules de dioxines fortement chlorées ? Les sous-produits formés constituent-ils des produits toxiques pouvant conduire à la destruction d'autres micro-organismes présents dans les niches écologiques environnantes ? La biodégradation de certaines molécules ne conduit-elle pas à des produits non ou peu métabolisables ? Un tel résultat pourrait éventuellement être rencontré lorsque la bactérie dégrade la molécule afin de lutter contre ce polluant et se maintenir en vie grâce à un mécanisme de détoxification.

6.4. SOUCHES ET MOLECULES ETUDIEES : INTERET ET REPRESENTATIVITE

La compréhension des mécanismes biologiques est d'autant plus complexe qu'il est important de considérer que l'activité des micro-organismes dans la biodégradation de polluants est très souvent le résultat d'une communauté bactérienne avec juxtaposition des propriétés des différentes souches qui la composent (Pelmont, 1993). La réalisation de tests au laboratoire sur souches pures cultivées en conditions contrôlées présente le risque de les placer dans des conditions anormales c'est-à-dire dans des conditions très éloignées de celles rencontrées sur site. Réaliser des incubations avec des souches pures peut donc constituer un inconvénient dans le cas où les espèces bactériennes sont très interdépendantes les unes des autres (échanges de substrats et de produits, modification des conditions redox à l'échelle de micro-environnements...). Il est donc très probable que la biodégradation d'un type de molécule de dioxine conduise à la production de sous-produits très différents si la souche bactérienne est cultivée en culture pure ou en population mixte.

Par ailleurs, les souches pures qui ont été majoritairement étudiées et utilisées dans les expérimentations de biodégradation des dioxines ont été isolées principalement de différents environnements : sédiments, sols situés à proximité d'incinérateurs... Mais aucune étude ne permet de conclure quant à la représentativité des souches isolées : Est-ce que les souches isolées sont localisées uniquement dans les lieux d'origine ou sont-elles aussi présentes dans d'autres environnements et lieux géographiques ? L'étude de biodiversité de plusieurs écosystèmes contaminés en dioxines peut permettre de voir si certains organismes sont présents de façon récurrente dans ces

environnements. Cette démarche peut aussi constituer une méthode de « criblage » permettant d'orienter les travaux de biodégradation sur certaines souches. L'application d'outils d'écologie moléculaire à la caractérisation de la biodiversité des milieux contaminés et la multiplication des études sur différents sites seraient nécessaires pour le développement d'une telle approche.

6.5. ECOTOXICOLOGIE DU SUBSTRAT ET DES PRODUITS DE DEGRADATION

Caractériser l'effet toxicologique des dioxines mais aussi des sous-produits issus de leur dégradation constitue un axe de travail important. Les techniques d'écotoxicologie présentent un intérêt majeur pour l'étude du devenir des polluants et de leurs effets sur l'homme et son environnement.

Pour caractériser le danger, des essais d'écotoxicité sont généralement effectués en laboratoire, sur des espèces représentatives ayant des caractéristiques bien étudiées. Les principales caractéristiques sont : une biologie connue, des espèces peu sujettes à des variations génétiques, des espèces d'une maintenance facile et de faible coût, des espèces ayant un rôle important dans les biocénoses. D'une façon générale, ces essais portent principalement sur des bactéries, des algues, des plantes supérieures, des invertébrés aquatiques et terrestres (daphnies, vers de terre, abeilles...), des poissons et des oiseaux avec étude des paramètres principaux suivants : mortalité, biomasse, reproduction ...

Les renseignements apportés par des tests d'écotoxicologie permettent de caractériser le danger potentiel des produits (dioxines et sous produits de dégradation) et d'évaluer les éventuels risques écologiques induits. L'application de tels outils sur la problématique des dioxines mérite actuellement d'être approfondie.

6.6. ATTENUATION NATURELLE

L'approche d'atténuation naturelle s'est développée initialement en Amérique du Nord, il y a environ une dizaine d'années, et regroupe tous les processus faisant intervenir des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet principal de réduire la masse, le volume, et donc la concentration des polluants présents, ainsi que la (bio)disponibilité et la toxicité qui en découle.

A l'heure actuelle, l'atténuation naturelle n'est pas considérée, en France, comme un mode de gestion des sites contaminés. Toutefois, plusieurs études ou projets émergent sur cette approche vis-à-vis de certains polluants (HAP, métaux...). Il paraît actuellement pertinent d'au moins s'interroger sur l'intérêt de l'étude de l'atténuation naturelle pour les dioxines afin de caractériser la réduction de la masse de la pollution et la réduction de la (bio)disponibilité des polluants, ceci dans le but d'utiliser l'atténuation naturelle comme mode de gestion des sites contaminés.

Les exemples d'atténuation naturelle de tout type de substances polluantes dans les sols sont peu nombreux (Mulligan et Yong, 2004). Dans leur revue, ces auteurs citent

des cas de sorption de molécules organiques sur les particules du sol pour réduire la pollution des eaux mais pas de réelle dégradation des molécules *in-situ*.

6.7. QUELQUES PERSPECTIVES

De cette étude, il ressort que très peu de résultats sont publiés en France concernant les teneurs en PCDD/F des sols (notamment la compilation européenne de la DG Environnement ne donne aucune données pour la France contrairement aux autres pays européens, Buckley-Golder et al. 1999). Il serait important de dresser un bilan au niveau français des teneurs en PCDD/F des sols, en prenant en compte le maximum de paramètres déterminants : type et nature du sol (teneur en C organique, profondeur échantillonnée,...), usage (agricole, forêt,...), distance par rapport à une source d'émission... Les données complètes compilées seraient traitées de façon statistique pour tirer les grandes tendances tant au niveau des concentrations totales que des équivalents toxiques et tenter d'identifier les sources majeures de pollution ainsi que les relations pouvant exister entre la nature et l'usage des sols. Une base de données pourrait être constituée. Il est à noter que bon nombre de données existent et qu'une étude approfondie des données de suivi de sites spécifiques (Gilly, Bordeaux,...) serait un bon préambule.

Ces perspectives sont en accord avec les recommandations d'action et de voies de recherche du rapport INSERM 'Dioxines dans l'environnement. Quels risques pour la santé ?, de 2000 et notamment celles concernant :

- le développement des recherches permettant une meilleure identification des sources (notion inventaire des sols),
- l'étude du transfert et devenir des dioxines dans l'environnement (BRGM cité).

Cette piste à explorer doit de plus se rapprocher de la stratégie dioxines élaborée au niveau de l'Union Européenne (notion de "points chauds") voire de la représentation de l'AFSSE au sein d'un GT sur le monitoring dioxines.

Des études expérimentales sur sites pollués seraient également nécessaires en France pour évaluer directement les notions de transfert, de biodisponibilité ou encore de complexation des PCDD/F sur la matière organique. Dans ce cadre, il serait possible d'évaluer l'impact de la pollution aux dioxines sur la biodiversité des organismes du sol. Pour cela, il serait intéressant de comparer la biodiversité de sols pollués avec celle des mêmes sols non pollués soumis aux mêmes « conditions agro-pédo-climatiques ». De telles études permettraient d'évaluer l'évolution des micro-organismes soumis à la contamination. En effet, il est raisonnable d'envisager sur des sites pollués depuis plusieurs années la présence de micro-organismes qui ont résisté à la pression de sélection exercée par les dioxines et qui se sont adaptés à la présence de ces molécules. Ces études pourraient mener à la sélection de population susceptible de dégrader les dioxines.

Le sujet du devenir des dioxines dans les sols est un sujet 'neuf', en pleine évolution. Les résultats obtenus par les différents laboratoires de recherche, notamment sur la biodégradation, mérite d'assurer une veille technologique sur ce thème, en incluant les PCB assimilés aux dioxines.

Bibliographie

- Ademe, 2004. Dioxines et Polluants Organiques Persistants (POP). Journées Techniques Nationales - Paris - 10-11 mars 2004.
- Adriaens P., Grbic'-Gralic' D., 1994. Reductive dechlorination of PCDD/F by anaerobic culture and sediments. *Chemosphere* 29, 2253-2259.
- Adriaens P., Chang P.R., Barkovskii A.L., 1996. Dechlorination of PCDD/F by organic and inorganic electron transfer molecules in reduced environments. *Chemosphere*, 32, 433-441.
- AFSSA, 2000. Rectificatif et rapport sur les données de contamination et d'exposition de la population française, 45 p., consultables sur <http://www.afssa.fr/>
- AFSSA et InVS, 2003. Exposition aux dioxines de la population vivant à proximité des UIOM. Etat des connaissances et protocole d'une étude d'exposition, 245 p., consultable sur <http://www.afssa.fr/>
- ATSDR - <http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHA/midland/midland.html>
- Badreddine R., Bartet B., François D., Pépin G., 2003. Impact sur les sols des dioxines de MIOM utilisés en techniques routières. *Déchets* 29, 16-21
- Barabas, N., Adriaens, P., and P. Goovaerts, 2004a. Modified polytopic vector analysis to identify and quantify a dioxin dechlorination signature in sediments. 1. Theory. *Environmental Science & Technology*, 38, 1813-1820
- Barabas, N., Goovaerts, P., and P. Adriaens, 2004b. Modified polytopic vector analysis to identify and quantify a dioxin dechlorination signature in sediments. 2. Application to the Passaic river. *Environmental Science & Technology*, 38, 1821-1827
- Beurskens J.E.M., Toussaint M., De Wolf J., Van Der Steen J.M.D., Slot P.C., Commandeur C.M., Parsons J.R., 1995. Dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic microbial consortium from sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 : 939-943.
- Barkovskii A.L., Adriaens P., 1996. Microbial dechlorination of historically present and freshly spiked chlorinated dioxins and diversity of dioxin-dechlorinating populations. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(12) : 4556-4562.
- Braga, AMCB; Krauss, T; Dos Santos, CRR; De Souza, PM. 2002. PCDD/F-contamination in a hexachlorocyclohexane waste site in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere* 46, 1329-1333, 9-10
- Buckley-Golder et al. 1999. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data pour la DG Environment de la Commission Européenne et le Department of the Environment Transport and the Regions (DETR) de Grande Bretagne. Disponible sur internet <http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/>
- Bumpus, JA; Tien, M; Wright, D; Aust, SD , 1985. Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science*, 228, 1434-1435, 4706

- Bunge M., Adrian, L., Kraus A., Opel M., Lorenz W.G., Andreesen J.R., Görish H, Lechner U., 2003. Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium. *Nature* 421, 357-360.
- Caserini S., S. Cernuschi, M. Giugliano, M. Grosso, G. Lonati, P. Mattaini, 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere* 54, 1279-1287, 9
- Cheng Pai-Sheng, Ming-Sheng Hsu, Edward Ma, Ukai Chou and Yong-Chien Ling 2003. Levels of PCDD/FS in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere* 52, 1389-1396, 9
- Chao, M-R, Hu, C-W, Ma, H-W, Chang-Chien, G-P, Lee, W-J; Chang, LW; Wu, K-Y., 2003. Size distribution of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of a municipal incinerator. *Atmospheric Environment* 37, 4945-4954, 35
- CITEPA (centre interprofessionnel d'études sur les pollutions atmosphériques) <http://www.citepa.org/>
- DG Environment, 1999. Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Final Report. Disponible sur <http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/>
- Du X., Zhu N., Xia X., Bao Z., Xu X., 2001. Enhancement of biodegradability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *J. Environ. Sci. Health*, A36(9) : 1589-1595.
- Duarte-Davidson R, Sewart A., Alcock R.E., Cousins I.T., Jones, KC., 1997. Exploring the balance between sources, deposition, and the terrestrial environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. *Terrestrial Environment: an aid to identifying uncertainties and research needs. Environmental Science & Technology* 31, 1-11, 1
- Dwernychuk, LW; Cau, HD; Hatfield, CT; Boivin, TG; Hung, TM; Dung, PT; Thai, ND, 2002. Dioxin reservoirs in southern Viet Nam - a legacy of Agent Orange. *Chemosphere* 47, 117-137, 2
- Domingo JL, Schuhmacher M, Llobet JM, Müller L, Rivera J., 2001a. PCDD/F concentrations in soil and vegetation in the vicinity of a municipal incinerator after a pronounced decrease in the emissions of PCDD/Fs from the facility. *Chemosphere* 43, 217-226
- Domingo JL, Granero S, Schuhmacher M., 2001b. Congener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples collected near to a municipal waste incinerator. *Chemosphere* 43, 517-524
- Dyke P.H., J. Stratford, 2002. Changes to the TEF schemes can have significant impacts on regulation and management of PCDD/F and PCB. *Chemosphere* 47, 103-116, 2
- Eisenberg, JNS; Bennett, DH; Mckone, TE, 1998. Chemical dynamics of persistent organic pollutants: A sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions. *Environmental Science & Technology* 32, 115-122
- Eljarrat, E; Caixach, J; Rivera, J., 2001. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain. *Chemosphere* 44, 6, 1383-1387, 6

- Falkenberg J.A. et Persson B., 2003. Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soils. 8th International conference on contaminated soil (CONSOIL), Gent, Belgium, 1236-1245
- FR2822237, 2002. Brevet français. Mesure des teneurs environnementales en polychlorodibenzodioxines et en polychlorodibenzofuranes en utilisant les lichens comme matériel de dosage. Date de publication : 2002-09-20. Déposant : Giraudeau P.
- Fueno H., Kazuyoshi Tanaka and Seiichi Sugawa, 2002. Theoretical study of the dechlorination reaction pathways of octachlorodibenzo-p-dioxin. *Chemosphere* 48, 771-778
- Floret N.; F. Mauny; B. Challier; P. Arveux; J-Y Cahn; J-F Viel, 2003. Dioxin Emissions from a Solid Waste Incinerator and Risk of Non-Hodgkin Lymphoma; *Epidemiology*;14;392-398
- Germain A., Chiu C., Poole G., 2002. Utilisation d'aiguilles de pins pour l'identification de sources de polychlorodibenzo-p-dioxines et de polychlorodibenzofuranes à l'atmosphère dans la région de Jonquières. Travaux publics et services gouvernementaux EN40-656/2002, 30 p.
- Grenon S., Lafortune B., 1997. Moss bags technique as a reliable atmospheric monitoring tool : comparison with PM10-2.5 analyser. Poster PHA présenté à SETAC 18th Annual Meeting, Bridging the global environment : technology, communication and education. 16-20 novembre 1997, San Fransisco, CA.
- Gribble GW, 2003. The diversity of naturally produced organohalogens. *Chemosphere* 52, 289-297
- Grundy, SL, Bright, DA, Dushenko, WT, Dodd, M, Englander, S, Johnston, K, Pier, D, Reimer, KJ, 1997. Dioxin and furan signatures in northern Canadian soils: Correlation to source signatures using multivariate unmixing techniques; *Chemosphere* 34,1203-1219, 5-7
- Habe H.J.S., Chung J.H.L., Kasuga K., Yoshida T., Nojiri H., Omori T., 2001. Degradation of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins by two types of bacteria having angular dioxygenases with different features. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3610-3617.
- Habe H., Ide K., Yotsumoto M., Tsuji H., Yoshida T., Nojiri H., Omori T., 2002. Degradation characteristics of a dibenzofuran-degrader *Terrabacter* sp. strain DBF63 toward chlorinated dioxins in soil. *Chemosphere*, 48, 201-207.
- Hagenmaier H, She J, Lindig C., 1992. Persistence of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany. *Chemosphere* 25, 1449-1456
- Hagblom M.M., Young L.Y., 1990. Degradation of chlorophenols coupled to sulfate reduction. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 3255-3260.
- Halden R.U., Dwyer D.F., 1997. Biodegradation of dioxin-related compounds : a review. *Bioremediation Journal* 1(1) : 11-25.

- Harjanto, Sri; Kasai, Eiki; Terui, Toshikatsu; Nakamura, Takashi, 2002. Formation and transport of PCDD/Fs in the packed bed of soil containing organic chloride during a thermal remediation process. *Chemosphere* 49, 217-224, 2
- Hashimoto, S, Wakimoto, T, Tatsukawa, R, 1990. PCDDs in the sediments accumulated about 8120 years ago from Japanese coastal areas. *Chemosphere*, 21, 825-835, 7
- Hiraishi A, 2003. Biodiversity of dioxin-degrading micro-organisms and potential utilization in bioremediation. *Microbes Environ.* 18, 105-125.
- Hong H.B., Chang Y.S., Nam I.H., Fortnagel P., Schmidt S., 2002. Biotransformation of 2,7-dichloro and 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin by *Sphingomonas wittichii* RW1. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(5) : 2584-2588.
- Hoekstra, Eddo J; De Weerd, Henk; De Leer, Ed WB; Brinkman, Udo Ath, 1999. Natural formation of chlorinated phenols, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in soil of a Douglas fire forest. *Environmental Science & Technology* 33, 2543-2549
- Hu S.-W., G.-P. ChangChien, C.-C. Chan, 2004. PCDD/Fs levels in indoor environments and blood of workers of three municipal waste incinerators in Taiwan. *Chemosphere* 55, 611-620, 4
- Im, SH; Kannan, K; Giesy, JP; Matsuda, M; Wakimoto, T, 2002. Concentrations and Profiles of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans in Soils from Korea. *Environmental Science & Technology* 36; 3700-3705 ;17
- Isosaari, P; Tuhkanen, T; Vartiainen, T., 2001. Use of Olive Oil for Soil Extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science & Technology* 35, 1259-1265, 6
- Isosaari, P; Pajunen, H; Vartiainen, T, 2002. PCDD/F and PCB history in dated sediments of a rural lake. *Chemosphere* 47, 575-583, 6
- Inserm, 2000, Dioxines dans l'environnement - Quel risque pour la santé. 370 p. consultable sur <http://disc.vjf.inserm.fr:2010/basisrapports/dioxine.html>
- Jiménez B., E. Eljarrat, L. M. Hernández, J. Rivera and M. J. González, 1996. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils. *Chemosphere* 32, 1327-1348, 7
- Kao, CM; Wu, MJ, 2000. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 74, 197-211
- Kellner, DG, Maves, SA, Sligar, SG, 1997. Engineering cytochrome P450s for bioremediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* 8, 274-278.
- Kim Y., Lee D., 2002. Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 91, 113-127, 1-3
- Knöth W., Rotard W., Christmann W., 1999. Background levels of PCDD/F in soils of Germany. *Organohalogen compound* 43, 173-177

- Korell J., Andersson S., Bolin P., Seifert H., Paur H-R., 2003. Mercury removal by the mercox process at a thermal soil remediation. 8th International conference on contaminated soil (CONSOIL), Gent, Belgium, 2431-2432
- Krauss P., Mahnke K., Freire L., 1995. Determination of PCDD/F and PCB in forest soils of Brazil. *Organohalogen Compd* 24, 357-361
- Liu Peng-Yan, Zheng Ming-Hui, Xu Xiao-Bai. 2002. Phototransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from photolysis of pentachlorophenol on soils surface. *Chemosphere* 46, 1191-1193, 8
- Lohman K., Seigneur C., 2001. Atmospheric fate and transport of dioxins : local impact. *Chemosphere* 45, 161-171
- Lohmann R. and K. C. Jones, 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *The Science of The Total Environment*, 219, 53-81,1
- Lorber, M, Pinsky, P, Gehring, P, Braverman, C, Winters, D, Sovocool, W. 1998. Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins. *Chemosphere* 37, 2173-2197, 9-12
- McLachlan M.S, 1997. A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain. *Chemosphere* 34, 1263-1276
- McLachlan M.S., Sewart A.P., Bacon J.R., Jones K.C., 1996. Persistence of PCDD/Fs in a Sludge-Amended Soil. *Environmental Science & Technology* 30, 2567-2571
- Martens, D, Balta-Brouma, K, Brotsack, R, Michalke, B, Schramel, P, Klimm, C, Henkelmann, B, Oxyinos, K, Schramm, K-W, Diamadopoulos, E, Kettrup, A., 1998. Chemical impact of uncontrolled solid waste combustion to the vicinity of the Kouroupitos ravine, Crete, Greece. *Chemosphere* 36, 2855-2866, 14
- Megharaj, M, Wittich, RM, Blasco, R., Pieper, DH, Timmis, KN, 1997. Superior survival and degradation of dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in soil by soil-adapted *Sphingomonas* sp. Strain RW1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48, 109-114.
- Meneses, M; Seuhmacher, M; Domingo, JL., 2002. A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils. *Chemosphere* 46, 1393-1402, 9-10
- Mori, T, Kondo, R, 2002. Oxidation of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl, and diphenyl ether by the white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 60 (1-2), 200-205
- Mulligan C.N., R.N. Yong, 2004. Natural attenuation of contaminated soils, *Environment International*, 30, 587-601
- Nadal, M, Agramunt, MC, Schuhmacher, M, Domingo, JL, 2002. PCDD/PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/PCDF emissions from the facility. *Chemosphere* 49, 153-159, 2

- Nam P., Shubhen Kapila, Qunhui Liu, Wander Tumiatti, Adriana Porciani and Virgil Flanigan, 2001. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. *Chemosphere* 43, 485-491, 4-7
- Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J., 2001. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink. *Chemosphere*, 45, 173-183, 2
- Oh, J-E, Chang, Y-S, Kim, E-J, Lee, D-W, 2002. Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles. *Atmospheric Environment* 36, 5109-5117, 32
- OMS (WHO en anglais), 1998. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, IPCS, Environmental Health Criteria, n°205, 303 pages, consultable en version complète sur internet http://www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_205.htm
- Orazio C. E., S. Kapila, R. K. Puri and A. F. Yanders, 1992. Persistence of chlorinated dioxins and furans in the soil environment. *Chemosphere*, 25, 1469-1474
- OTAN (NATO en anglais), 1989, International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds, North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society.
- Pelmont J., 1993. Bactéries et environnement, Collection Grenoble Sciences, Presses Universitaires de Grenoble.
- Petrovskis E.A., Vogel T.M., Saffarini D.A., Neelson K.H., Adriaens P., 1995. Transformation of tetrachloromethane by *Shewanella putrefaciens* MR-1, p61-67. In R.E. Hinchee, D.B. Anderson and R.E. Hoeppe (ed), Bioremediation of chlorinated solvents. Batelle Press, Columbus, Ohio.
- Pittman, CU Jr; He, J, 2002. Dechlorination of PCBs, CAHs, herbicides and pesticides neat and in soils at 25 degree C using Na/NH3. *Journal of Hazardous Materials* 92, 51-62, 1
- Prange, JA, Gaus, C, Paepke, O, Mueller, JF, 2002. Investigations into the PCDD contamination of topsoil, river sediments and kaolinite clay in Queensland, Australia, *Chemosphere* 46, 1335-1342, 9-10
- Quensen J.F., Matsumura F., 1983. Oxidative degradation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin by micro-organisms. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2, 261-268.
- Robert M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson (ed.) Collection Sciences de l'environnement.
- Rugge C.D., Ahlert R.C., O'Connor O.A., 1993. Development of bacterial cultures which can metabolize structural analogs of dioxin. *Environmental progress* 12, 114-122.
- Sakurai, T, Kim, J-G, Suzuki, N, Matsuo, T, Li, D-Q, Yao, Y, Masunaga, S, Nakanishi, J., 2000. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish and crab samples from Tokyo Bay area, Japan. *Chemosphere* 40, 627-640, 6

- Schreiner G., Wiedmann T., Schimmel H., Ballschmiter K., 1997. Influence of the substitution pattern on the microbial degradation of mono- to tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 34 : 1315-1331.
- She J, Hagenmaier H., 1996. Levels and fate of PCDD/Fs in soil around Rastatt in southwest Germany. *Organohalogen Compounds* 28, 31-34
- Sinkkonen, S; Paasivirta, J, 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943-949, 9-11
- Skurlatov, Y.I., Ernestova, L.S., Vichutinskaya, E.V., Samsonov, D.P., et al., 1998. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in the photochemical transformation of polychlorinated phenols. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, 31–35
- Suenaga H, Goto M, Furukawa K, 2001. Emergence of multifunctional oxygenase activities by random primig recombination. *J. Biol. Chem.* 276, 22500-22506.
- Suhara, H, Daikoku, C, Takata, H, Suzuki, S, Matsufuji, Y, Sakai, K, Kondo, R., 2003. Monitoring of white-rot fungus during bioremediation of polychlorinated dioxin-contaminated fly ash. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 62, 601-607
- Takada, S; Nakamura, M; Matsueda, T; Kondo, R; Sakai, K, 1996. Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 4323-4328, 12
- Takei T., Araki S., Kanai M., Morita M., 2000. Environmental levels of dioxins in Japan: Results of Nationwide Survey of dioxins. *Organohalogen compound* 46, 475-478
- Valli, K; Brock, BJ; Joshi, DK; Gold, MH, 1992. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 221-228, 1
- Viel D, 2000. Les lichens nous parlent de notre environnement. http://perso.wanadoo.fr/co-evolution/co-evolution_lichens_DV.htm.
- Voutsas D., H. Terzi, L. Muller, C. Samara, T. Kouimtzi. 2004. Profile analysis of organic micropollutants in the environment of a coal burning area, NW Greece. *Chemosphere* 55, 595-604, 4
- WO02089922, 2002. Brevet international. Système et procédé photochimiques destinés à évacuer les composés PCDD ou PCDF des émissions industrielles. Date de publication : 14 nov 2002. Air Control Techniques, P.C., USA.
- WO03101472, 2003. Brevet international. Promoteur d'élimination de dioxines. Date de publication : 2003 -12-11. Déposant : CALPIS CO., LTD
- Wagenaar W.J., Boelhouwers E.J., de Kok H.A.M., Groen C.P., Govers H.A.J., Olie K., de Gerlache J., de Rooij C.G., 1995. A comparative study of the photolytic degradation of octachlorodibenzofuran (OCDF) and octachlorodibenzo-*p*-dioxin (OCDD). *Chemosphere* 31, 2983-2992, 4
- Wood J.L., Green N.J.L, Johntson A.E., Jones K.C., 1999. PCDD/F in archived soils. *Organohalogen. Compd* 43, 159- 162

Ye D.J.F., Quensen III J.F., Tiedje J.M. , Boyd S.A., 1992. Anaerobic dechlorination of polychlorobiphenyls (Aroclor 1242) by pasteurized and ethanol-treated microorganisms from sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1110-1114

Zhong, Y; Overcash, MR; McPeters, AL, 1993. Near Sunlight Zone Model for Photodegradation of TCDD in Soils Containing Organic Solvents. *Chemosphere* 26, 1263-1272, 7



Centre scientifique et technique
Service Environnement & Procédés
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34