

Dioxines

par Alfred MATHIS

Lycée Jean Rostand, 67000 Strasbourg

1. INTRODUCTION

C'est l'accident de Seveso en Italie qui a été le point de départ des discussions relatives aux dioxines et de leur influence sur la santé et sur l'environnement.

L'accident de Seveso n'était cependant de loin pas le premier de ce type au cours duquel une dioxine s'échappait dans l'atmosphère. Il y avait déjà plus de vingt accidents connus de ce type [1].

Parmi ces accidents on peut citer :

1949 à Nitro en West Virginia aux USA

1953 à Ludwigshafen en Allemagne Fédérale

1966 à Grenoble en France

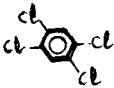
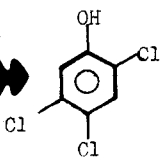
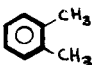
1968 à Bolsover en Grande Bretagne

et 1976 à Seveso

2. ANALYSE DE L'ACCIDENT DE SEVESO

2.1. Production du trichlore - 2, 4, 5 phénol. [2], [3]

Le vendredi 9 juillet 1976 à 16 h on a rempli un réacteur de capacité 10 m³ avec le chargement suivant en vue d'obtenir du trichloro - 2, 4, 5 phénol.

tétrachloro - 1, 2, 4, 5 benzène		2000 kg	}  
éthylèneglycol	HOCH ₂ - CH ₂ OH	3235 kg	
xylène		609 kg	
hydroxyde de sodium	(Na ⁺ + OH ⁻)	1100 kg	

2.2. Conditions de l'accident

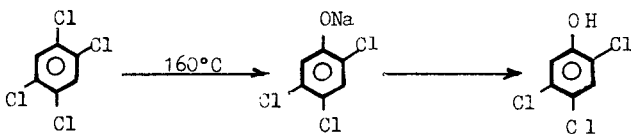
Ce mélange réactionnel est chauffé vers 160°C sous agitation continue. Le samedi 10 juillet à 5 heures du matin la réaction est terminée. On coupe donc le chauffage et on arrête l'agitation mais on laisse le réacteur sans le décharger à cause de l'arrêt de travail de fin de semaine.

Huit heures après un disque de rupture cède et sous l'effet de la pression régnant dans le réacteur les produits chimiques se dispersent dans l'atmosphère environnante.

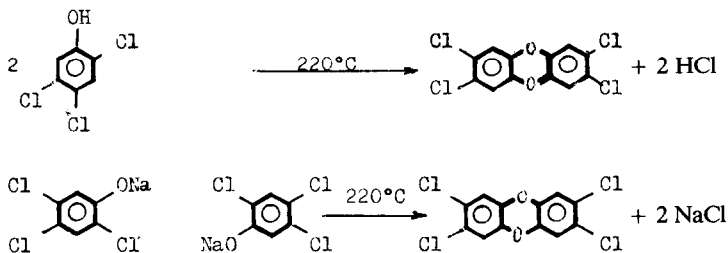
Une semaine après seulement, 730 personnes sont évacuées.

2.3. Réaction principale et réactions secondaires

La réaction principale de production de trichloro -2, 4, 5 phénol se fait selon :



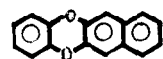
Cependant si la température augmente et atteint 220°C alors il se forme un nouveau produit qui est «la dioxine de Seveso».



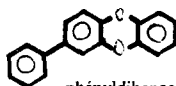
C'est donc une augmentation anormale de la température qui est à l'origine de l'accident de Seveso.

3. STRUCTURE DES DIOXINES

Le terme dioxines représente un ensemble de produits tels que :

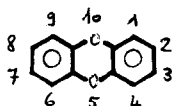


benzonaphthodioxines
substituées



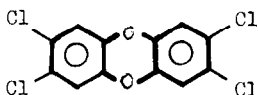
phényldibenzodioxines
substituées

Les dibenzodioxines ou dibenzoparadioxines sont construites à partir de la structure de base suivante :



Il existe au total 75 isomères de dibenzoparadioxines chlorées représentés par le symbole général PCDD.

La dioxine de Seveso est donc



la -2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine
ou la -2,3,7,8 T C D D

Des dioxines ont été synthétisées depuis plus de cent ans mais certaines structures n'ont été élucidées que par la suite. Ainsi l'octachlorodibenzodioxine (OCDD) a été préparée dès 1872 (4) mais sa structure a seulement été déterminée en 1957.

4. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES DIOXINES CHLORÉES

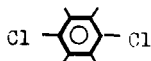
La propriété la plus importante de ce type de composés et sans doute la grande stabilité en particulier vis à vis des autres produits chimiques.

Seuls des oxydants puissants tels que l'ozone, le tétraoxyde de ruthénium ou des enzymes d'oxydation peuvent réagir avec les dioxines en particulier avec la -2, 3, 7, 8 TCDD.

La stabilité augmente avec le nombre d'atome de chlore présent dans la molécule. Cette stabilité a évidemment pour conséquence la non

destruction et l'accumulation de ces produits dans la nature et en particulier dans l'organisme humain.

En effet du point de vue biologique ces produits se dégradent difficilement. Ils ne suivent en cela que le principe de la «-1,4 ou para récalcitrance». Ce principe indique simplement que pour des composés possédant le groupement para dichloro représenté ci-dessous on constate une inhibition à la dégradation biologique.



5. SOURCES DE FORMATION DE DIOXINES

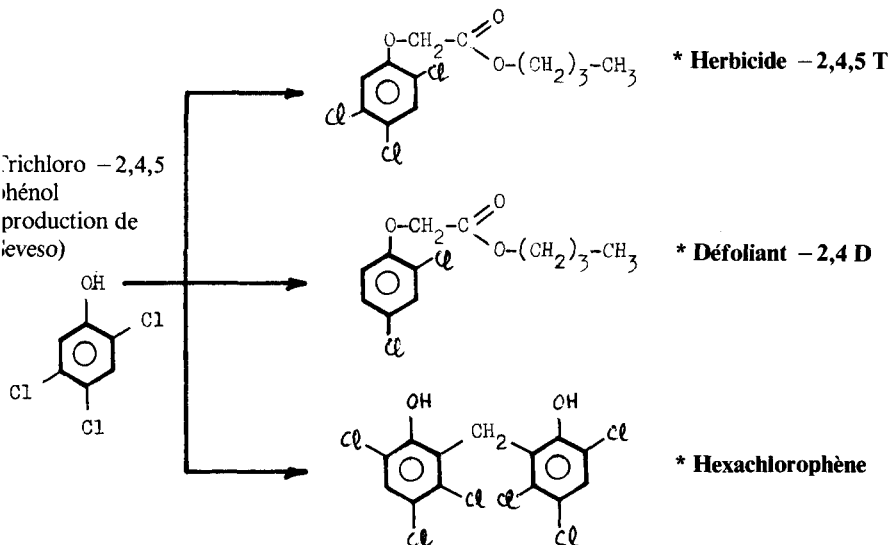
D'une façon générale les dioxines se forment lors de certaines synthèses organiques (comme à Seveso) mais aussi lors de toutes les combustions.

5.1. Formation de dioxines lors de synthèses organiques

On trouve à l'état de trace mais jusqu'à environ 50 mg.kg⁻¹ des dibenzodioxines polychlorées, mais aussi des dérivés chlorés du furane lors de la production de certains produits organiques tels que :

- * phénols chlorés (produits de protection pour bois)
- * beaucoup d'herbicides
- * biphenyl polychloré (transformateurs, condensateurs)

Exemples de telles synthèses industrielles :



Remarques sur ces produits [5]

* Hexachlorophène.

Ce produit était présent dans le talc de Morhange et il a causé à l'époque la mort d'une trentaine de nouveau-nés qui étaient soignés avec ce talc.

Ce produit est toujours encore présent comme agent de désinfection dans divers produits comme les savons, les eaux bucales, des sprays intimes...

* Le -2,4 D et le -2,4 ,5 T

Ces produits ont été utilisés comme défoliant pendant la guerre du Viet Nam par les américains de janvier 1962 à Février 1972.

Il a ainsi été répandu 25 Mkg de -2, 4 D et

20 Mkg de -2, 4, 5 T

et ces produits contenaient comme impureté environ 166 kg de -2, 3, 7, 8 TCDD !

5.2 Formation des dioxines lors des combustions

Des chercheurs de la Dow Chemical ont montré que tout processus de combustion entraîne la formation de dioxines à l'état de traces [6]. On peut donc dire que les dioxines existent dans la nature depuis le premier feu sur la terre. Mais ce n'est que grâce aux moyens de détection modernes et puissants que ces produits ont pu être mis en évidence.

Parmi les combustions au cours desquelles il se forme des dioxines on peut citer :

- incinération des ordures ménagères et industrielles
- la combustion des combustibles fossiles
- la combustion de l'essence
- la combustion du charbon de bois (barbecue)
- la combustion des cigarettes (jusqu'à 2.10^{-12} g de TCDD par cigarette)
- les combustions accidentelles des biphenyl polychlorés des transformateurs par exemple.

Dans les cendres des usines d'incinération des ordures on trouve de la -2, 3, 7, 8 TCDD toujours dans une concentration typique de 10^{-10} à 10^{-9} g.g⁻¹ de cendre [7].

Des études menées au centre de recherche nucléaire de Karlsruhe (KFK) en Allemagne ont montré que ces dioxines se formaient à partir d'atomes de carbones non oxydés et de chlorures minéraux [8]. Par conséquent la théorie classique selon laquelle les dioxines résulteraient de l'assemblage de bouts de molécules au cours des combustions s'avère inexacte. Il avait aussi été admis que les dioxines nécessitent de hautes températures (1200°C environ) pour être décomposées, mais là aussi il a été montré que les dioxines peuvent être décomposées complètement dès 600°C.

6. TOXICITÉS DES DIOXINES POLYCHLORÉES

La toxicité des dioxines semble dépendre du nombre d'atomes de chlore qu'elles renferment. Les dioxines les plus toxiques sont celles avec des atomes de chlore dans les positions latérales c'est à dire 2, 3 et 7, 8. Parmi ces dioxines se trouve donc la -2, 3, 7, 8 TCDD de Seveso.

La -2, 3, 7, 8 TCDD du fait de sa grande stabilité et de sa grande liposolubilité se concentre dans l'organisme humain et ne s'y dégrade pas non plus. La toxicité de la dioxine de Seveso peut être comparée à celle d'autres produits toxiques [9].

Substances toxiques	dose mortelle $\mu\text{g}, \text{kg}^{-1}$ pour souris en injection sous cutanée
Botulisme A	0,00003
Ricine	0,02
-2,3,7,8 TCDD	1
Aflatoxine B1	10
Strychnine	500
Cyanure de sodium	10000

Les affections causées par les dioxines font apparaitre le tableau clinique suivant [10].

* Affections de la peau

L'inhalation et le contact avec la peau font apparaitre une chloracné décrite comme une acné apparaissant le plus souvent à la face, récalcitrante et laissant des cicatrices avec présence de kystes et de pustules.

* Affections des organes internes

En cas d'empoisonnement par des dioxines on observe des désordres hépatiques et métaboliques ainsi que des désordres neurologiques et psychiatriques.

* Cancer

Les conclusions dans ce domaine sont controversées. Le temps de latence est beaucoup trop faible pour tirer actuellement une conclusion par exemple sur l'accident de Seveso.

7. ANALYSE DES DIOXINES POLYCHLORÉES

L'analyse de traces de dioxines est dans tous les cas (sol - air - eau - lait maternel par exemple), difficile et nécessite un appareillage complexe.

Seuls des laboratoires spécialement équipés peuvent faire ces analyses à raison de 200 à 300 analyses au maximum par an.

C'est l'importance du nombre d'isomères des dibenzoparadioxines chlorées qui est à l'origine de la complexité et des difficultés de ces analyses.

Nombre atomes de chlore	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbole	M1CDD	D2CDD	T3CDD	T4CDD	P5CDD	H6CDD	H7CDD	O8CDD
Nombre d'isomères	2	10	14	22	14	10	2	1

Les analyses qualitatives et quantitatives sont faites par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (HRGC/MS).

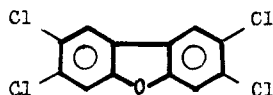
La chromatographie utilise des capillaires de 0,2 à 0,3 mm de diamètre en verre ou en quartz de 35 à 60 cm de long.

Les dioxines sont après leur séparation par chromatographie à haute résolution identifiées par spectroscopie de masse. [4] et [11]

La limite de détection de cette méthode d'analyse est de l'ordre de 1 picogramme.

8. CONCLUSION

Les problèmes posés par la présence des dioxines et en particulier de la -2, 3, 7, 8 tétrachlore dibenzo para dioxine dans notre environnement ne sont de loin pas résolus. De plus il ne faut pas oublier que là où il se forme les dioxines chlorées il se forme également des polychlorodibenzofurane tel que le -2, 3, 7, 8 tétrachlorodibenzofurane de formule.



Ce dernier produit est tout aussi toxique que la -2, 3, 7, 8 TCDD et de plus il est même généralement présent en quantité dix fois supérieure à celle de la dioxine -2, 3, 7, 8 TCDD. Pour le moment on ne sait pas grand chose de l'action de ce composé sur l'homme. [11]

Les accidents causés par les industries chimiques devraient toujours être pour les enseignants l'occasion d'attirer l'attention des élèves sur la gravité de ces questions. On pourrait alors aussi leur montrer qu'il ne sert à rien de dépolluer, car dépolluer veut nécessairement dire polluer ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Koch et F. Vahrenholt
Seveso ist überall
Edition Kiepenheuer et Witsch (Köln)
- [2] Que s'est il passé à Seveso ?
Actualités chimiques 7 52 (1976)
- [3] G. Chahine
Tendances actuelles de la recherche sur la sécurité dans l'industrie chimique
Actualités chimiques 3 65 (1987)
- [4] O. Hutzinger
PCDD und PCDF : Gefahr für Mensch und Umwelt ?
Chemie in unserer Zeit 20/5 165 (1986)
- [5] G. Lévy
Faut il faire entrer la dioxine au lycée ?
B.U.P. 654 1063 (1983)
- [6] Dioxine
Chemie für Labor und Betrieb 30/2 64 (1979)
- [7] Dioxinentstehung bei der Müllverbrennung
Chemie in unserer Zeit 22/1 34 (1988)
- [8] Dioxinentstehung geklärt
Chemie für Labor und Betrieb 39/3 129 (1988)
- [9] Toxikologie (Folienserie Nr. 17)
Fonds der chemischen Industrie
Frankfurt am Main (1988)
- [10] I.N.R.S.
Cahiers de notes documentaires 99 243 (1980)
Chlorophénols et dioxines
Risques pour les travailleurs de l'industrie chimique et pour les utilisateurs
- [11] M. van Embden
Einführung in die Dioxin-Problematik
Chemie für Labor und Betrieb 36/1 2 (1985)