

LE POINT DES CONNAISSANCES SUR...

ED 5024



Les dioxines et furanes sont des polluants chimiques organiques générés à l'état de traces au cours de processus thermiques industriels ou naturels. Ces processus peuvent être des combustions incomplètes, des pyrolyses de composés organiques, des événements naturels comme les éruptions volcaniques ou les feux de forêts.

Ils constituent une famille de composés dont le seuil d'activité toxique est particulièrement bas. Chez l'homme, l'exposition à ces substances peut être à l'origine d'effets cutanés, immunologiques, cancérigènes et de troubles de la reproduction. Une partie de ces propriétés toxiques est vraisemblablement en rapport avec une activité hormonale (œstrogénique).

L'exposition professionnelle a lieu essentiellement lors du nettoyage de filtres dans les incinérateurs. Sauf situations accidentelles ou très particulières, les salariés ne sont pas exposés à des concentrations importantes de dioxines et furanes. En revanche, leur persistance dans l'environnement, associée à leur toxicité, en fait des polluants très problématiques.

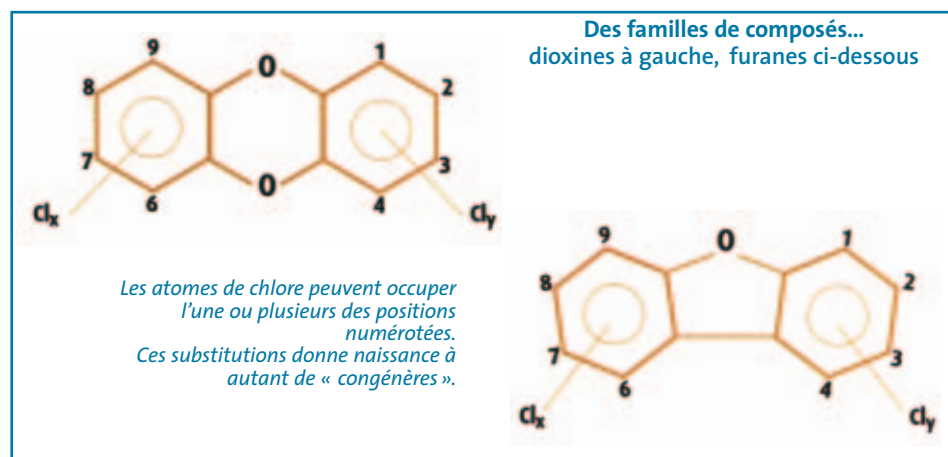
Fumée d'usine d'incinération

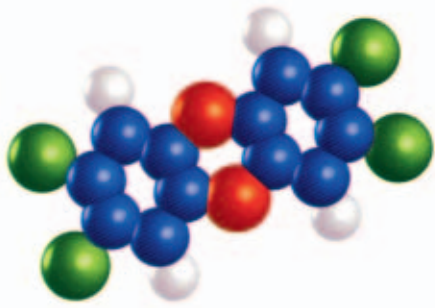
Dioxines et furanes

Que sont les « dioxines et furanes » ?

Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) ou « dioxines » et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) ou « furanes » sont des composés aromatiques polycycliques chlorés de structures chimiques proches. En fonction du nombre d'atomes de chlore et de leur position, on dénombre 75 « congénères » de PCDD et 135 de PCDF.

Parmi ces 210 congénères, 17 suscitent un intérêt particulier compte tenu de leur toxicité importante. Ils contiennent au moins 4 atomes de chlore en position





2,3,7,8-PCDD
la plus toxique des dioxines

2,3,7,8. La 2,3,7,8-TCDD (tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine dite « dioxine de Seveso ») est la plus connue.

La présence de brome, à la place de chlore, conduit à des composés similaires, les polybromodibenzo-*p*-dioxines (PBDD) et les polybromodibenzofuranes (PBDF).

Mécanismes de formation des dioxines et des furanes

Les « dioxines et furanes » n'ayant pas d'applications industrielles ne sont donc pas fabriqués pour eux-mêmes.

Ils résultent de réactions de condensation ou de réarrangement moléculaires au cours de processus thermiques, en particulier :

- l'incinération des déchets industriels, hospitaliers ou ménagers ;
- la mise en œuvre de produits industriels à température élevée, comme dans la métallurgie, les cimenteries, l'industrie des matières plastiques et de la pâte à papier ;
- la synthèse industrielle de chlorophénols (pentachlorophénol), d'herbicides du type chlorophénoxyacétique, de composés aliphatiques chlorés, de diphenyléthers chlorés..., certaines de ces productions étant d'ailleurs abandonnées dans les pays industrialisés.

D'autres modes de formation contribuent à l'émission de dioxines et furanes dans l'environnement, mais en moindre quantité : chauffage domestique et urbain, décharges, feux de transformateurs contenant des polychlorobiphényles (PCB), feux d'entrepôts, cigarettes...

Mécanismes de synthèse

Seul le mécanisme de synthèse des dioxines et furanes dans les incinérateurs a été établi. Les polluants se forment en aval du foyer, dans les installations de dépoussiérage et traitement des fumées. Le carbone nécessaire à la synthèse peut être sous forme particulière (cendres) ou sous forme de composés organiques présents dans la phase gazeuse. L'élément chlore est ubiquitaire mais pourrait provenir essentiellement de la dégradation thermique du PVC.

Les mécanismes de synthèse intervenant dans les autres secteurs d'activité ont été peu étudiés et sont mal connus.

Les propriétés physico-chimiques

Les dioxines et furanes sont des composés solides extrêmement stables thermiquement, non volatils, très solubles dans les graisses et résistants à l'action bactérienne.

Ils sont totalement détruits dans des conditions sévères de combustion, à température élevée (plus de 2 secondes à température supérieure à 800 °C) en présence d'excès d'oxygène. Les autres voies de destruction ou de dégradation possibles (photochimie, voie enzymatique, oxydation chimique...) n'ont été que peu exploitées.

Ces propriétés expliquent l'importante rémanence des dioxines et furanes dans l'environnement.

RISQUES POUR L'HOMME

Les connaissances sur les effets toxiques de ces substances proviennent de l'expérimentation animale mais également de données chez l'homme, collectées lors d'expositions accidentelles à forte concentration ou d'expositions répétées à faible dose.

Effets chez l'animal

Au plan expérimental, les dioxines et furanes figurent parmi les toxiques les plus puissants chez de nombreuses espèces animales. Les effets dépendent de l'espèce, les individus les plus jeunes étant les plus vulnérables.

Il existe une très grande différence de toxicité entre les « congénères » : ainsi le plus dangereux est la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine dite « dioxine de Seveso ». Les molécules à structure coplaire sont les plus dangereuses, car elles s'adaptent mieux à un récepteur cellulaire qui conditionne et amplifie leurs effets.

Ces substances, difficiles à éliminer par l'organisme, ont tendance à s'y accumuler au cours des années.

Effets chez l'homme

Effets généraux

Ce sont les plus faciles à mettre en évidence. Ils apparaissent lors d'expositions aiguës et comprennent notamment une atteinte particulière de la peau qui peut associer une chloracné particulièrement étendue au visage et au tronc, un hirsutisme et une altération des nerfs périphériques qui se

traduit par des fourmillements, des douleurs et des anomalies des réflexes.

Les examens biologiques peuvent révéler une atteinte du foie, un diabète et des anomalies du métabolisme des graisses.

Effets immunologiques

Plus difficiles à mettre en évidence, ils ne semblent pas avoir de conséquences à long terme. Ils se caractérisent par une modification du nombre de lymphocytes et une diminution des réactions à certains allergènes. Ces modifications semblent régresser plusieurs années après l'arrêt de l'exposition.

Effets neurologiques

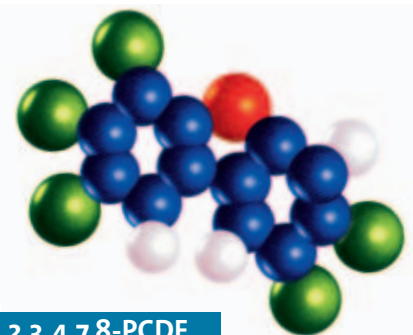
Dysfonctionnement sexuel, céphalées, neuropathies, troubles sensoriels, troubles du sommeil, dépression, anxiété... ont été signalés mais sans qu'on soit à même de démontrer que les dioxines en étaient à l'origine. En effet, les personnes ont été exposées à des mélanges de produits contenant, entre autres, des traces de dioxine(s) à une concentration souvent inconnue.

Effets cancérigènes

Ces effets ont été largement étudiés et recherchés à la fois sur de nombreux groupes de sujets exposés en milieu industriel et sur les personnes ayant subi l'accident de Seveso en 1976.

Les dioxines provoquent un excès de cancers sans localisation spécifique, les plus cités selon les études étant certains cancers du sang (lymphomes, myélomes), des sarcomes des tissus mous, des tumeurs des poumons et du foie. Ces excès de cancers sont observés dans des populations exposées à des concentrations 100 à 1 000 fois plus élevées que dans la population générale.

Les résultats enregistrés sur les victimes les plus exposées de Seveso montrent une augmentation chez les hommes des tumeurs rectales et pulmonaires et des lymphomes chez les deux sexes. Les résultats souvent discordants des études peuvent être dus aux difficultés d'appréciation des expositions et à la nature des dioxines responsables. Enfin, il faut noter que certaines tumeurs dont le développement est lié à des effets hormonaux, voient leur nombre



2,3,4,7,8-PCDF

réduit chez les exposés ; ainsi le risque de tumeurs du sein et de l'utérus est-il réduit chez les exposées de Seveso.

Effets sur la reproduction

Les études réalisées en milieu professionnel n'ont pas montré d'incidence de l'exposition (principalement des pères) sur le taux de malformations. En revanche, certaines études effectuées sur des sujets considérés comme fortement exposés (pulvérisation de l'agent Orange, défoliant utilisé pendant la guerre du Vietnam et contenant des dioxines) ont montré une augmentation de malformations comme les spina bifida (anomalie de formation du système nerveux) ou les becs-de-lièvre.

Le suivi de la population de Seveso a également montré une modification du rapport des sexes dans la descendance des sujets de la zone la plus exposée. Plus de naissances de filles que de garçons ont été observées dans les 7 années qui ont suivi l'accident avant de redevenir non significatif. Cet effet serait, d'après l'étude, dépendant du taux sanguin de dioxine et d'autant plus important que les sujets ont été exposés avant l'âge de 19 ans. Cette variation dans le rapport des sexes pourrait être expliquée par les actions des dioxines sur certaines hormones (œstrogènes).

Enfin les informations fournies par d'autres contaminations de l'environnement ont permis de définir une action fœtotoxique des dioxines. Les enfants atteints présentent des anomalies spécifiques associant une hyperpigmentation de la peau et des gencives, une hypertrophie gingivale et des signes de retard de croissance intra-utérin mais également des retards persistants du développement notamment psychomoteur.

COMMENT PROTÉGER LES HOMMES ?

Évaluation des risques

Dix-sept des congénères de PCDD et PCDF ont été sélectionnés car considérés comme



LA RÉGLEMENTATION

PROTECTION DES SALARIÉS SUR LE LIEU DE TRAVAIL

Il appartient au chef d'établissement de prendre les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et protéger la santé des travailleurs (Principes généraux de prévention, art. L. 230-2 du code du Travail).

Ces mesures comprennent des actions de prévention ainsi que des actions de formation et d'information des salariés. Elles sont mises en œuvre sur la base de principes généraux énoncés par la loi : éviter les risques, évaluer les risques qui ne peuvent être évités, combattre les risques à la source... lesquels sont précisés notamment par des règles générales de prévention du risque chimique : articles R. 231-54 à R. 231-54-17.

L'article R. 231-54-6 rappelle notamment que la prévention du risque chimique est fondée :

- sur la substitution aux agents chimiques dangereux d'autres agents chimiques ou procédés moins dangereux ;
- lorsque la substitution n'est pas possible, sur la mise en place de procédés de travail et de mesures de protection collective ou, à défaut, individuelle, adaptées aux risques encourus.

Au vu des informations disponibles, certains dioxines et furanes pourraient être classés cancérigènes et toxiques pour la reproduction de catégorie 2, voire de catégorie 1, suivant les critères de classification de l'annexe VI de la directive 67/548/CEE. De ce fait, ces substances sont soumises à des règles particulières de prévention prévues aux articles R. 231-56 à R. 231-59-2.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA POPULATION

La réglementation destinée à la protection de l'environnement contribue à la protection générale de la population :

- *surveillance des installations* : certaines installations peuvent être soumises à des dispositions particulières pour l'activité qu'elles exercent ;

- *prévention des risques liés aux rejets* : arrêté du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement et de co-incinération soumise à autorisation ;

- *cas particulier des installations d'incinérateurs* : deux arrêtés du 20 septembre 2002, l'un relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des

déchets d'activités de soins à risques infectieux, l'autre relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

PRÉLÈVEMENT

L'arrêté du 1^{er} juillet 2003 porte agrément des laboratoires suivants pour effectuer certains types d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère :

- Laboratoires CARSO, 321, avenue Jean-Jaurès, 69362 Lyon cedex 7
- Micropolluants Technologies SA, 5, impasse des Anciens-Hauts-Fourneaux, 57100 Thionville
- E.T.S.A., 49, rue Mustel, BP 4063, 76022 Rouen cedex
- DIOXLAB, 291, avenue Dreyfous-Ducas, Zone portuaire de Limay, 78520 Limay
- LEM Groupe, 20, rue du Kochersberg, BP 47, 67702 Saverne cedex

Nota :

La méthode de détermination des PCDD et PCDF émis par les sources fixes est l'objet de la norme NF X 43-313 datée de 1991.

Le coût des analyses est important, de l'ordre de 800 euros pour l'analyse des PCDD et PCDF dans les cendres, jusqu'à 1200 euros pour l'analyse dans le lait et dérivés.

les plus toxiques. La potentialité toxique de leur mélange est exprimée par référence à celle du plus toxique d'entre eux, c'est-à-dire la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine.

Un facteur de toxicité (*Toxic Equivalent Factor* (TEF)) est attribué à chaque congénère, sur la base des observations animales, et en

considérant que le TEF de la molécule de référence (2,3,7,8-TCDD) est égal à 1.

TEF (composant) = (potentialité toxique du composant / potentialité toxique de la 2,3,7,8-TCDD).

L'indice international de toxicité d'un mélange (*International Toxic Equivalent Quantity* = I-TEQ) est alors la somme des concentrations des différents congénères présents dans une matrice, multipliées par leurs TEF respectifs.

$$I\text{-TEQ} = \sum (\text{TEF} \times \text{concentration PCDD ou PCDF})$$

Exemple : 30 ng d'un congénère ayant un TEF de 0,1 ont le même potentiel toxique que 3 ng de 2,3,7,8-TCDD.

L'exposition des populations aux dioxines et furanes se fait essentiellement par voie alimentaire. En France, la valeur médiane de l'exposition alimentaire de la population adulte est estimée à environ 1,3 pg TEQ/kg de poids corporel/jour.

FACTEURS DE TOXICITÉ (TEF) DES 17 DIOXINES ET FURANES LES PLUS TOXIQUES

PCDD	TEF
2,3,7,8-TétraCDD	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01
OctaCDD	0,0001
Autres	0

PCDF	TEF
2,3,7,8-TétraCDF	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
OctaCDF	0,0001
Autres	0

Unités de masse: mg, µg, ng, pg, fg... sont l'abréviation de milligramme, microgramme, nanogramme, picogramme et femtogramme. Ces unités de masse correspondent respectivement à un gramme divisé par mille, par 1 million, par 1 milliard, par mille milliards et par 1 million de milliards.

Les produits d'origine bovine contribuent pour 50 % aux apports quotidiens de dioxines et furanes, et les produits de la mer pour 26 %. Ce taux de 1,3 pg est compatible avec la dose journalière admissible (DJA) recommandée par l'OMS en 1998 (entre 1 et 4 pg TEQ/kg de poids corporel/jour).

La France a retenu une **DJA de 1 pg TEQ/kg** de poids corporel/jour. Cette valeur prend en compte le modèle déterministe selon lequel les effets nocifs ne sont présents qu'à partir d'une certaine dose seuil.

En revanche, aux États-Unis, l'Agence pour la protection environnementale (EPA) s'appuie sur un modèle stochastique qui admet qu'il n'existe pas de dose à risque nul, si faible soit-elle, et considère que la DJA devrait être de **0,006 pg TEQ/kg** de poids corporel/jour. Cette valeur, très sévère, n'est pas justifiée par les connaissances actuelles en matière de cancérogénèse.

Valeurs limites d'exposition professionnelle

Seule l'Allemagne a adopté une concentration technique de référence (TRK) pour les dioxines et les furanes : **50 pg/m³** (calculée en TEQ).

La TRK est une valeur moyenne rapportée à une exposition quotidienne de 8 heures, 5 jours par semaine. Elle peut servir de guide aux mesures préventives et aux contrôles de l'atmosphère aux postes de travail. Elle est basée sur une DJA de 7 pg/kg de poids corporel/jour.

Métrologie

Les dioxines et furanes sont prélevés soit à l'émission ou en ambiance pour ce qui concerne la pollution atmosphérique, soit par prélèvements massifs représentatifs pour les cendres, les mâchefers, l'eau, le lait, les viandes... De nombreux laboratoires sont compétents et souvent accrédités pour ce type de prélèvement qui ne présente pas de difficultés particulières. En revanche, l'analyse des dioxines et furanes à l'état de traces (jusqu'à 1 pg, voire 1 fg) nécessite des procédures particulièrement complexes demandant un savoir-faire et des moyens analytiques puissants.

Exposition et protection

L'exposition des travailleurs aux dioxines et furanes a lieu essentiellement lors des opérations de nettoyage et de maintenance des installations équipant les incinérateurs industriels et domestiques (électrofiltres, filtres à manche, lavage des gaz...). Dans les autres secteurs où la présence des dioxines et furanes est démontrée (papeteries, fours à ciment, sidérurgie...), l'exposition atmosphérique reste très faible et, par suite, le risque de pathologies induites pratiquement nul.



Pour les opérations de nettoyage et maintenance, les salariés devront être équipés de combinaisons jetables de type 5, de gants et de bottes, de lunettes et d'un demi-masque avec filtre P3.

Après usage, combinaisons et filtres doivent être éliminés comme des déchets dangereux. La fabrication et l'emploi des principaux précurseurs de formation des dioxines et furanes (phénols polychlorés dont le 2,4,5-trichlorophénol et le pentachlorophénol, polychlorobiphényles) étant maintenant abandonnés, les expositions aiguës accidentelles sont peu probables. Dans de telles situations, les personnes appelées à intervenir doivent être équipées d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaison de type 1 ET (*Emergency Team*).

Surveillance médicale

Il est possible de dégager quelques lignes directrices pour établir une surveillance médicale de personnes exposées aux dioxines et furanes, en distinguant les expositions accidentelles aiguës et les expositions professionnelles.

Exposition accidentelle aiguë

Dans ce cas, au plus proche de l'accident, il est souhaitable de réaliser un examen médical complet qui servira d'élément de comparaison à la surveillance ultérieure. La recherche de troubles cutanés et oculaires, d'une anomalie du foie, de signes neurologiques et d'une grossesse en cours sera complétée par des examens des urines, pour mettre en évidence une éventuelle présence de sang, et par un bilan sanguin. Celui-ci comprendra une numération, des examens à la recherche d'atteinte hépatique et de perturbation du métabolisme des graisses.

TRAVAUX DE RECHERCHE EN FRANCE

Les recherches, généralement financées par les organismes publics (ministères, ADEME, INSERM...), sont menées par des laboratoires dont le savoir-faire analytique est reconnu et quelques laboratoires agroalimentaires comme le Laboratoire d'étude des résidus et contaminants dans les aliments (LABERCA, École nationale vétérinaire de Nantes).

Les recherches portent essentiellement sur l'évolution des teneurs en PCDD, PCDF, PCB dans la chaîne alimentaire, puisque l'absorption de ces toxiques se fait à 90 % par voie alimentaire. Ces recherches se font pour beaucoup en collaboration avec des organismes et laboratoires européens.

Un prélèvement sanguin peut être effectué pour permettre un éventuel dosage de dioxines. D'autres examens plus complexes sont possibles mais seulement à des fins de recherche ou d'études.

Exposition professionnelle potentielle

Dans ce cas, on recherchera des anomalies cutanées, hépatique et neuropsychiatrique. Les examens complémentaires sont les mêmes que ceux envisagés lors d'accidents aigus et seront répétés de façon périodique selon l'importance de l'exposition présumée. Du fait des sites de tumeurs le plus souvent signalés dans les études épidémiologiques, un suivi par numération de formule sanguine, radiographie pulmonaire et échographie hépatique pourrait être envisagé après plusieurs années d'exposition. La fréquence de ces examens n'est actuellement pas codifiée.

LES PUBLICATIONS DE L'INRS

- *Les perturbateurs endocriniens*, coll. « Le point des connaissances sur... », 2000, ED 5008
- « Perturbateurs endocriniens et risques professionnels », *Documents pour le médecin du travail*, 2002, 92, p. 337-352
- « Santé : les dioxines, une longue durée de vie dans l'organisme », *Travail & Sécurité*, sept. 1999, 588, p. 8-9
- « Élimination du pyralène : marier environnement et sécurité », *Travail & Sécurité*, janvier 1996, 544, p. 24-29

Auteurs : M. Falcly, N. Poisson, J.-C. Protois, avec G. Dornier
Coordination : M. Puzin
Dessins : Wag
Contacts e-mail : nathalie.poisson@inrs.fr,
michel.falcly@inrs.fr, jean-claude.protois@inrs.fr



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr