

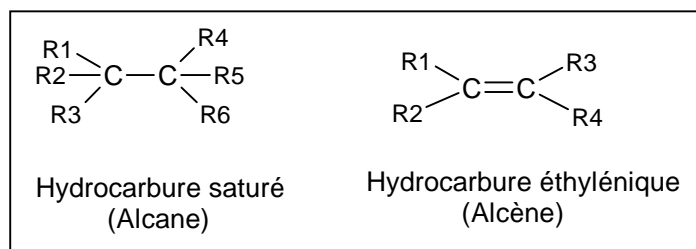
LES DIOXINES : C'EST QUOI ?

1. DIOXINES OU DIOXINE: DE QUOI PARLE T'ON ?

Sous le terme de **dioxines**, on regroupe **différents composés chimiques organiques halogénés** et qui appartiennent à la classe des **hydrocarbures polyaromatiques halogénés (HPAH)** qui sont le plus souvent **chlorés** ou **bromés**.

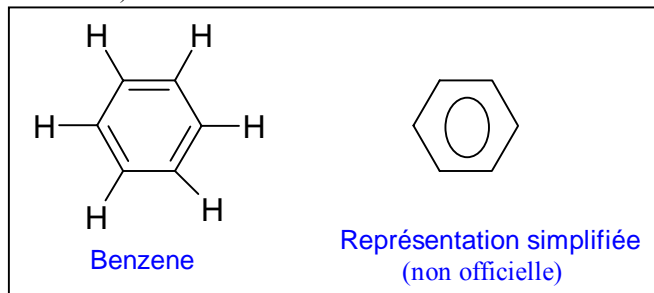
Les composés organiques correspondent à des produits chimiques à base de **carbone (C)**, élément non métallique le plus souvent lié à de **l'hydrogène (H)** comme dans les **hydrocarbures** qui renferment généralement **l'enchaînement C-H**.

Ces hydrocarbures possèdent un squelette de base hydrocarboné, soit simple (**hydrocarbures saturés** ou **alcane**) soit présentant une ou plusieurs insaturations, comme par exemple dans les **hydrocarbures éthyliques** ou **alcènes** dont l'insaturation correspond à au moins une double liaison.

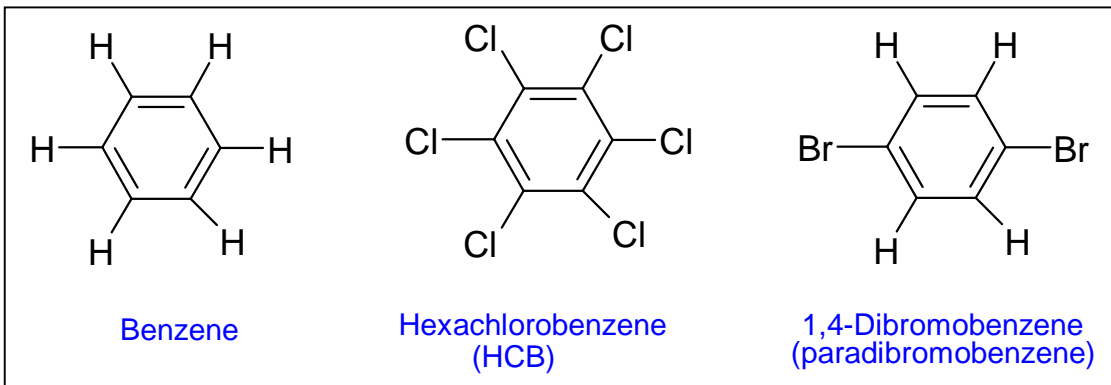


Dans le cas des **dioxines**, les hydrocarbures de base sont des **composés aromatiques**, c'est à dire des dérivés du plus simple d'entre eux, le **benzène**.

Le benzène est un hydrocarbure cyclique à 6 atomes de carbone (C_6H_6) dont la structure dite aromatique, comporte trois doubles liaisons associées (liaisons dites conjuguées, que l'on représente par simplification sous forme d'un hexagone avec un cercle central)



Les hydrogènes portés par les noyaux aromatiques peuvent être remplacés par des atomes d'**halogène**, c'est à dire des éléments minéraux non métalliques dont les représentants les plus courants sont le **chlore (Cl)** et le **brome (Br)**.

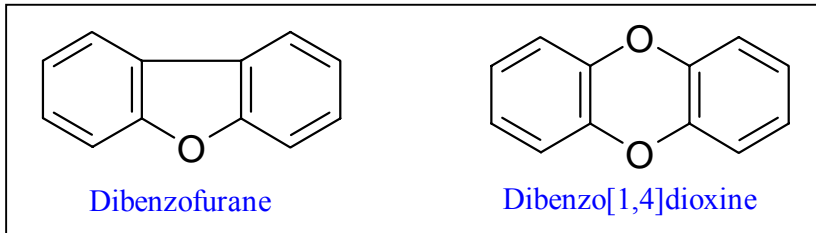


Le benzène et deux de ses dérivés polyhalogénés

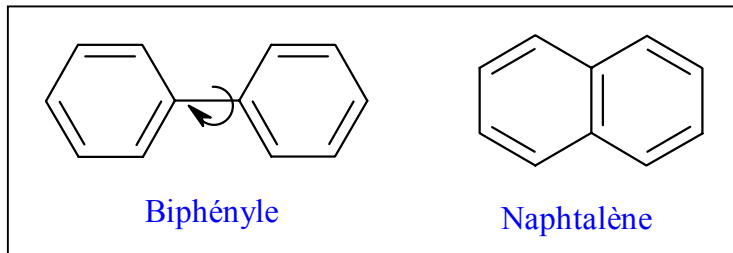
En général les dioxines renferment **du chlore**, mais peuvent aussi posséder des atomes de **brome**, et plus exceptionnellement de **fluor**.

Il est classique de regrouper dans les **dioxines** deux familles de composés:

- les **dioxines proprement dites**, sont dérivées de la **dibenzo [1,4] dioxine** ou **dibenzo-para-dioxine**.
- Les **furanes**, possédant un squelette **dibenzofurane**.

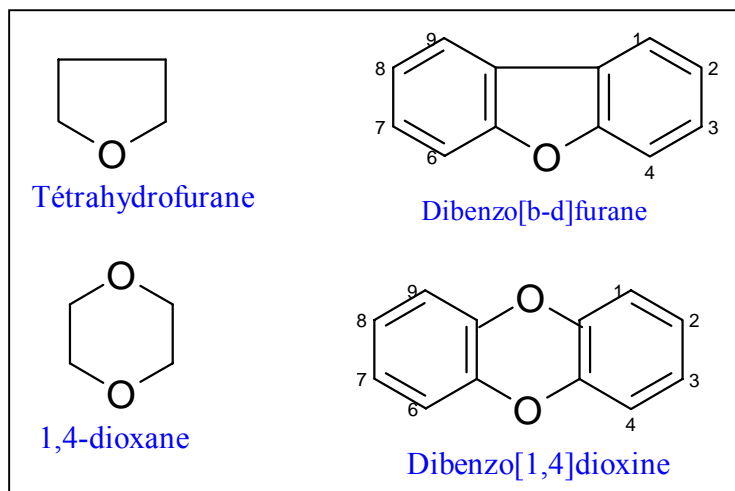


En s'appuyant sur des propriétés biologiques et toxiques proches, certaines instances internationales (OMS, EPA...) associent à ces deux familles certains composés dérivés du **biphényle**, composé non oxygéné comportant deux noyaux aromatiques liés par une liaison simple covalente autour de laquelle peuvent pivoter les deux cycles benzéniques. Par convention, on ne regroupe pas le biphényle dans les composés hydrocarbonés polycycliques aromatiques (HPA) dont les noyaux aromatiques sont accolés, comme par exemple dans le **naphtalène**.

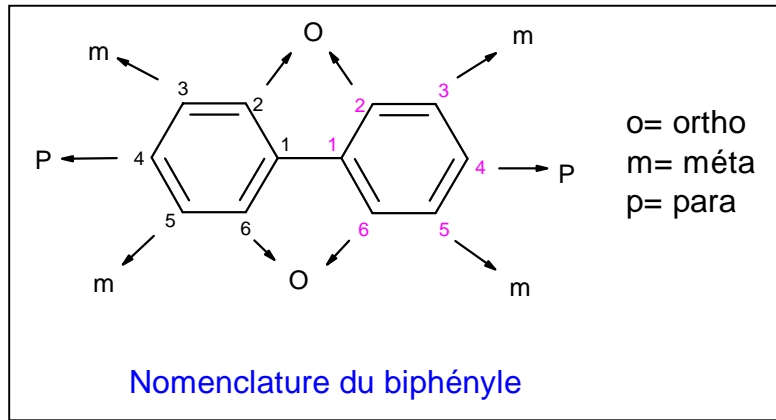


Dans le squelette du **dibenzofurane**, les deux cycles aromatiques sont reliés entre eux par **un seul atome d'oxygène** formant un hétérocycle oxygéné à cinq atomes de type **tétrahydrofurane**.

La structure de la **dibenzo [1,4] dioxine** ou **dibenzo-para-dioxine** (dibenzo-p-dioxine) possède **deux atomes d'oxygène**, formant un hétérocycle oxygéné à 6 atomes de type **1,4-dioxane**.

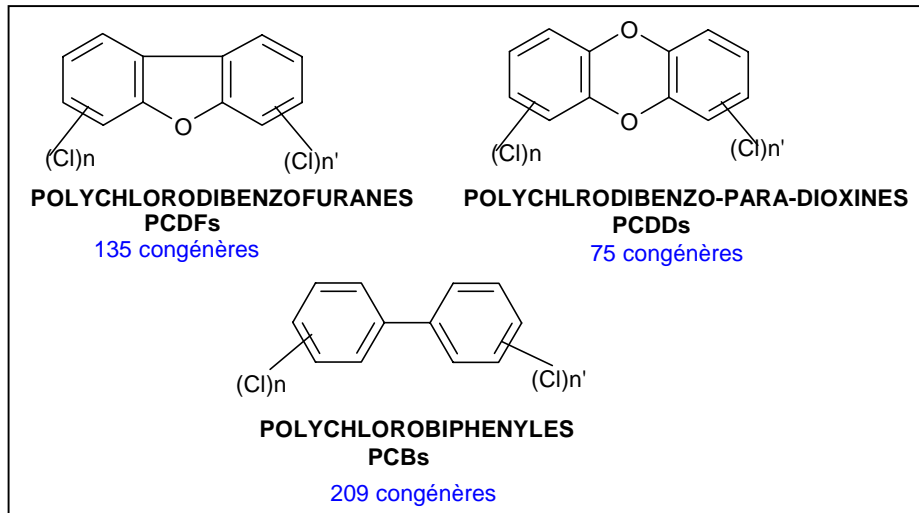


La nomenclature du **biphényle** permet de localiser les positions ortho (2 et 6), méta (3 et 5) et para (1 et 4), nomenclature en général réservée aux noyaux aromatiques.

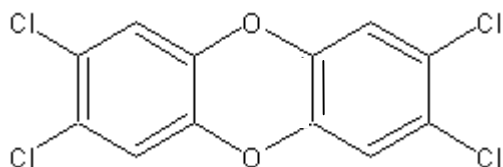


Dans les familles des dibenzo-para-dioxines, des dibenzofuranes et des biphényles, les carbones possédant un atome d'hydrogène peuvent être remplacés (on parle de substitution) par un atome d'halogène (chlore ou brome, éventuellement fluor ou iode) et vont former des composés possédant le même squelette, mais un nombre d'hydrogène variable. On les nomme des **congénères**, terme à ne pas confondre avec les **isomères**, qui sont des congénères possédant un nombre identique d'hydrogène et d'halogène, mais dans différentes positions sur un même squelette.

Le nombre maximum d'halogènes portés par les noyaux aromatiques sera de huit pour les dioxines et les furanes polyhalogénés et de dix pour les biphényles polyhalogénés. Dans la famille des composés polychlorés, les **polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs)** comportent **75 congénères**, les **polychlorodibenzofuranes (PCDFs)** **135 congénères** et les **polychlorobiphényles (PCBs)** **209 congénères** soit en tout 419 composés différents.



Dans la grande **famille des dioxines**, regroupant actuellement les **dérivés chlorés** (et éventuellement bromés) des **dioxines proprement dites (PCDDs)** des **furanes (PCDFs)** et éventuellement des **biphényles (PCBs)** la **molécule modèle et de référence** est la **2,3,7,8- tétrachlorodibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD)** dite **dioxine de Sévés**. C'est à Sévés dans le nord de l'Italie, qu'a eu lieu en 1976, l'explosion d'une usine de produits organochlorés, libérant dans l'atmosphère vraisemblablement plus d'un kilo de cette dioxine, molécule à la toxicité à long terme redoutable.



2,3,7,8- Tétrachlorodibenzo-p-dioxine (2,3,7,8- TCDD)

Les **propriétés physicochimiques**, de **bio-accumulation** dans les **organismes vivants** et **toxiques** des dioxines vont dépendre de leur **structure chimique**, c'est à dire du nombre et de la position sur leur squelette des atomes de chlore ou de brome.

Dans l'évaluation de la toxicité des dioxines, il est attribué par convention, **une valeur de référence de 1 pour la 2,3,7,8- TCDD**.

Dans les familles des **polychlorodibenzodioxines** (PCDDs) et des **polychlorodibenzofuranes** (PCDFs), **dix sept composés** (sur 210), comportant un minimum de 4 atomes de chlore en position, 2,3,7,8 comme dans la 2,3,7,8-TCDD (la dioxine de référence) sont actuellement considérés comme les plus toxiques.

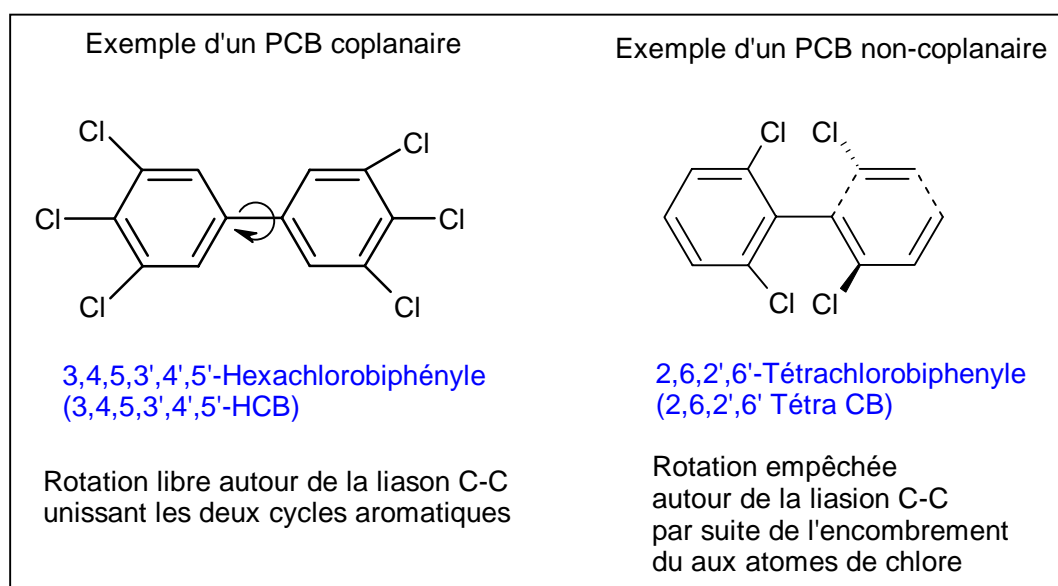
Parmi les **polychlorobiphényles** (ou les dérivés bromés correspondants) on distingue ceux dont la libre rotation des deux cycles aromatiques n'est pas entravée par la taille des atomes d'halogène.

Ces molécules, plates dans l'espace, sont dites **coplanaires**.

D'autres molécules de PCBs, qui possèdent sur leurs positions ortho-ortho' des atomes encombrants, ne pourront pas tourner autour de leur axe et les deux cycles aromatiques vont se placer perpendiculairement l'un par rapport à l'autre.

Ces polychlorobiphényles encombrés correspondent aux **PCBs non-coplanaires**.

Les **biphényles polysubstitués en position 2,2',6,6'** par des **substituants stériquement encombrants**, ne pouvant adopter la conformation plane au niveau des cycles benzeniques, entraîne l'apparition d'une **chiralité** (isomérisation optique caractérisée par la capacité de faire dévier la lumière polarisée et que l'on mesure grâce à la détermination de $[\alpha]_D$). Il peut ainsi se former des **stéréoisomères**, dénommés **atropisomères**, que l'on peut isoler et séparer.



En 1997, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a proposé d'inclure dans la **famille des dioxines toxiques** les **polychlorobiphényles (PCBs) co-planaires**, dont **13** sont considérés, comme ayant une toxicité proche de la 2,3,7,8-TCDD. Ce sont des **PCB-dioxin-like**.

Espérons, que les différentes instances internationale en charge de l'évaluation des dioxines harmonisent rapidement leur position sur la prise en compte ou non des composés dioxin-likes, ce qui ne devrait pas être selon nous limité aux PCBs dioxin-likes.

André PICOT
A SUIVRE