

Chimie du chlore dans la nature

Klaus Naumann* *docteur ès sciences*

L'élément chlore intervient dans les produits du métabolisme de nombreux organismes marins et terrestres en fonction de sa biodisponibilité. Le nombre de composés chlorés naturels connus à ce jour est estimé à plus de 800 et ceci avec une tendance à la croissance. On doit admettre que la production naturelle totale au niveau mondial de ces composés est bien supérieure à ce que nous en connaissons aujourd'hui. Il existe également pour des composés chlorés naturels des capacités naturelles de dégradation et de nombreux mécanismes de dégradation. La recherche dans ce domaine n'en est encore cependant qu'à ses débuts et constitue un domaine important de la recherche appliquée sur l'environnement. Le fait de reconnaître que la nature réalise également une chimie du chlore ne doit cependant pas nous conduire à sous-estimer les problèmes de l'environnement provoqués par des composés chlorés organiques bien définis de la production industrielle. Ces problèmes doivent être définis spécifiquement selon les produits.

Des techniques modernes telles que des circuits fermés et des mesures prises dans le cadre de la protection intégrée de l'environnement, mais également, suivant les circonstances, la mise en place de produits de remplacement, empêcheront à l'avenir que les produits posant problèmes ne viennent accroître la charge de l'environnement.

Depuis quelques années, la discussion autour de la chimie du chlore prend une part croissante et fait l'objet de controverses multiples sur le rôle de l'industrie chimique.

Ceci a débuté en 1962 avec le livre de Rachel Carsons «Le Printemps Silencieux» (Silent Spring), dans lequel l'auteur, avec un ton dramatique, mettait l'accent sur les effets écologiques menaçants et dévastateurs dus à l'introduction massive d'hydrocarbures polychlorés persistants, tels les insecticides du type Heptachlor, dieldrine, DDT, Lindane et autres composés analogues. Les préoccupations sont nombreuses : les biphényles polychlorés (PCB), jadis largement utilisés en raison de leurs caractéristiques techniques favorables, se sont répandus, à l'état de traces, au point d'atteindre les pingouins ; les bouteilles en PVC, pratiques et bon marché, polluent de manière durable les plages du sud ; la tétrachlorodibenzodioxine, même en quantités infimes, est considérée comme extrêmement toxique pour l'homme ; tous les produits chlorés ont un effet oestrogène [1] et les hydrocarbures chlorofluorés (CFC) mettent toujours notre couche d'ozone en

danger. Toutes ces hypothèses ont eu pour effet de concentrer les soupçons sur les auteurs communs présumés de tous ces problèmes : l'élément chlore, dix septième élément du tableau de Mendeleiev, et ses applications industrielles. Ainsi, l'activité de base pour l'ensemble de la chimie, la chlorochimie, est mise en accusation.

Jusque là, le point culminant des activités politiques «autour» de cet élément constitue l'introduction d'un processus législatif provenant de l'administration des États-Unis, avec pour objectif d'interdire la fabrication de chlore et l'utilisation des composés chlorés pour tous usages au cours des prochaines années (1er février 1994) [2]. Mais l'action politique n'a de signification que sur la base des connaissances actuellement disponibles, parmi lesquelles il faut prendre en compte la production naturelle des composés organiques chlorés.

Un argument important des adversaires du chlore consiste à dire que la nature a su exclure son poison de l'environnement, le chlore, sous forme de sels très stables. Selon eux, la science a créé deux péchés mortels, à savoir la fission de l'atome et la scission du sel gemme [3]. Ils affirment également que la bonne nature évite autant que possible d'utiliser l'élément chlore dans ses propres produits : les substances naturelles [4]. Est-ce bien exact ?

Produits naturels contenant du chlore : un problème de recherche

A première vue et selon d'anciens chimistes cela paraît être le cas. C'est

* Bayer AG, Centre phytosanitaire Monheim, Alfred-Nobel Strasse 50, D- 51368 Leverkusen, Allemagne. Tél. : +49 (2173) 38.3801. Fax : +49 (2173) 38.4107.

seulement en 1934 [5] que le «Diploïcine 32»¹, produit contenu dans le lichen, déjà isolé en 1904 [6], était reconnu comme le premier produit naturel contenant du chlore. Mais on enseignait encore dans les années 60 que la nature évite le chlore [40] [41]. Des produits naturels chlorés n'existaient que comme une curiosité et ne justifiaient pas une ligne dans les journaux les plus lus. Mais, déjà une revue de J.F. Suida de l'année 1973 [42] publiée dans un journal à peine connu, regroupait plus de 170 produits naturels contenant du chlore, issus de nombreux organismes. L'auteur supposait déjà à l'époque que ces produits étaient plus largement répandus dans la nature (ce qui ne cadre pas très bien avec la discussion écologique de l'époque) et exprimait l'espoir que les rédacteurs des articles, à l'époque d'une nouvelle génération d'ordinateurs, introduiraient le mot-clé. «Natural halogenated compounds» pour que le thème fasse l'objet de recherches face à l'importance des travaux. En vain malheureusement. Aujourd'hui encore, la recherche (simple et peu coûteuse grâce à l'ordinateur) en direction des produits naturels chlorés demeure improductive. Le vœu d'un mot-clef incorporé est toujours et encore d'actualité. Comment se présente la réalité ? L'étude des articles abrégés [40] [56], qui ne revendiquent même pas l'exhaustivité, fournit l'image suivante (nombre des produits naturels contenant du chlore) :

- 1968 : 30.
- 1971 : 65 (uniquement dans les champignons).
- 1973 : 171 (dans 70 types d'organismes)
- 1986 : 130 (uniquement dans les plantes)
- 1992 : plus de 500 (estimation 750 dans 275 familles)

Un examen des Abstracts «Natural Products update» (qui suivent environ 190 journaux), de 1987 à 1992 donne 170 produits naturels chlorés. Sur environ 2 500 produits naturels (par an) dont la structure a été élucidée, il y a environ 1,5 % de chlorés et 1,5 % de produits seulement bromés ; à ce rythme, s'y ajouteraient donc par an 30 à 40 de ces produits (figure 1). En ce qui concerne la chimie du chlore, il est regrettable que aujourd'hui même, des informations existantes ne soient pas portées

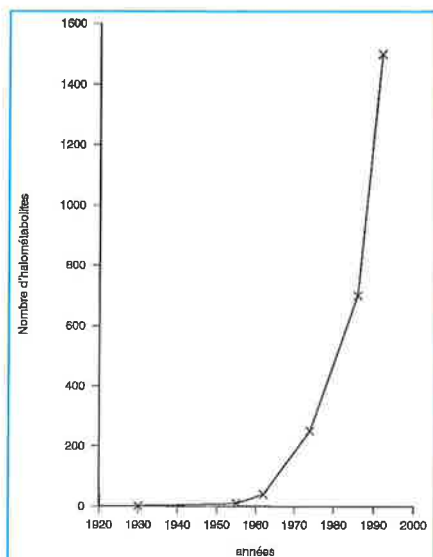


Figure 1 - Taux d'identification de métabolites d'origine naturelle [24]. (≈50 % contiennent du Cl, ≈50 % contiennent seulement du Br, peu contiennent de l'iode et très peu du fluor.

suffisamment à la connaissance, telle que l'excellente monographie de Neideman de 1986 [43] relative aux bio-halogénations.

Le chlore dans la biosphère

Le chlore élémentaire très réactif ne se présente que très rarement dans la nature dans des laves de volcan [7]. Le chlore naturel dans le sens de cet article est soit un chlorure inorganique non réactif, Cl⁻, soit lié à l'élément carbone dans des produits naturels sous forme de chlore organique plus ou moins réactif.

Un litre prélevé dans 1,4.10¹⁸ t d'eau de l'océan contient 19 g de chlore, cela donne environ 26 .10¹⁵ t de chlore. Dans la croûte terrestre, l'élément est présent à 0,031 %. Les chlorures représentent 5 % des éléments inorganiques des cours d'eau naturels [7]. Nous-mêmes, nous possédons dans la composition ionique de nos liquides corporels, une image particulièrement «chlorée» de notre origine marine [8]. Comme une bonne partie du chlore est fixée dans des mines de sel gemme de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, l'élément important pour la vie, dans la biosphère terrestre, est limité et précieux. Les prix pratiqués jadis pour le sel en sont la preuve, fait confirmé par la richesse culturelle des anciennes villes du «sel» et par la longueur des routes commerciales historiques du sel.

La décomposition des roches libère constamment de faibles quantités de chlore, c'est pourquoi les lichens jouissent, dans cette optique, d'un avantage local. Plus de 80 produits chlorés contenus dans le lichen sont connus [44]. Les volcans émettent chaque année, selon la puissance de l'éruption, entre 0,5 et 11 millions de tonnes d'acide chlorhydrique. [9, 10, 11] qui à plus de 90 % parviennent sur terre avec la pluie. De fortes éruptions expédient des quantités considérables d'acide chlorhydrique dans la stratosphère [9] où elles peuvent avoir une importance pour l'ozone. La fraction la plus importante (10 milliards de tonnes) [12, 13, 14] du chlorure terrestre disponible biologiquement est soufflée sur les continents par le biais des aérosols d'eau de mer provoqués par une mer démontée.

Utilisation du chlore par les organismes

De nombreux champignons [43] et plantes [45] fixent du chlorure qui leur est offert et incorporent cet élément dans de nombreux composés à bas poids moléculaire ou dans la biomasse. Un dépouillement des produits naturels chlorés, décrits dans la littérature de 1987 à 1993, fournit les origines suivantes à partir du monde vivant : algues marines 20 % - animaux marins 16 % - bactéries terrestres 29 % - champignons 18 % - lichens 8 % - plantes 9 %. Un regard posé sur l'état actuel de la connaissance du potentiel génétique pour la synthèse de produits chlorés issus de 300 types d'organismes est représenté (tableaux I et II). 75 % de tous les types connus produisant des organochlorés, vivent sur la terre ferme, parmi lesquels on compte environ 80 types de plantes terrestres [45] constituées partiellement de plusieurs espèces. On a identifié jusque-là dans environ 200 espèces d'algues, des organochlorés naturels [43].

Organochlorés naturels

Un rôle particulier dans le cycle global du chlore est joué par environ 5 millions de tonnes de chlorure de méthyle «bio-généré» par an [13, 15, 16], qui mettent dans l'ombre les 30 000

tonnes de chlorure de méthyle d'origine industrielle. Ces 5 millions de tonnes sont libérées aussi bien par des organismes marins (70 %) que par des processus terrestres de décomposition du bois, particulièrement par les champignons mais aussi - en plus de la tétrachlorodibenzodioxine [17] - sans influence humaine par combustion du bois (incendies de forêt [18]) ; ces émissions représentent le quart de la teneur globale en chlore de l'atmosphère. Les algues marines produisent en plus de grandes quantités de bromoforme, de chloroforme, du CH₂BrCl, CH₂ClI [16], ainsi que du tétra- et du trichloréthylène [19]. Leur dégagement spontané de la surface des glaces sous le soleil printanier arctique est en corrélation, depuis un assez long temps d'observation, avec une perte d'ozone dans l'ozonosphère plus basse dans les zones arctiques. Les microbes terrestres responsables de la décomposition de la biomasse dans les sols produisent comme substances secondaires inévitables du tétrachloroéthylène, du trichloroéthylène [20], de l'acide trichloroacétique et, en plus des oligochloroacétones, du chloroforme dans des quantités qui se trouvent bien au-dessus des valeurs de référence de l'eau potable selon les prescriptions réglementaires (0,1 ppb). Ainsi, les eaux souterraines les plus pures directement issues de la nature, peuvent, en partie, accuser des teneurs de 2,5 ppb [21] [22].

Des eaux souterraines, abandonnées à elles-mêmes, non contaminées ou fossiles particulièrement situées sous des forêts, contiennent des acides fulviques et humiques de teneur variable en chlore (5 à 75 atomes Cl pour 15 000 atomes C [21] [23] [25]). Mais, également, les eaux de surface contiennent ces produits naturels organochlorés. Ils représentent actuellement 70 % de l'AOX² total dans le Rhin [22]. Cela signifie pour le Rhin une pénétration naturelle dans la mer du Nord de 1000 t/an de chlore lié aux produits humiques ou, pour les marais suédois seuls, 300 000 t/an de chlore sous forme TOX³ [24] [25]. Pour la totalité de la nature suédoise, on a ainsi calculé une quantité de 7 millions de t [25]. Les découvertes de savants scandinaves sont surprenantes ; elles montrent qu'on a pu identifier dans les dépôts de lacs intérieurs, des composés naturels inattendus, bien

Tableau I - Origine des produits naturels halogénés (état des connaissances en 1992).

Les valeurs entre parenthèses sont les nombres approchés des espèces (total 274), sans identification, des divers types et souches ; les valeurs entre crochets sont les fractions en % des produits ramenés au nombre total des produits naturels chlorés.

Produits	Fluor	Chlore	Brome	Iode
bactéries terrestres	+	+(17) [29]	+	-
champignons	-	+(64) [19]	-	-
plancton marin	-	+(12) [20]	+	+
algues marines	-	+(27) [20]	+	-
lichens	-	+(34) [8]	-	-
plantes supérieures	+	+(88) [9]	+	-
animaux marins	-	+(29) [16]	+	+
autres animaux	-	+(3)	+	+
humains	-		+	+

Tableau II - Espèces constituant des sources très généreuses de composés organochlorés.

Bactéries terrestres	Streptomyces, pseudomonas
Champignons de moisissure	Penicillium, aspergillus
Varech marin	Laurencia, plocamium, asparagopsis
Lichen	Lecanora
Eponge marine, coraux	
et autres animaux marins	Briareum, spongia
Mollusques marins	Aplysia

connus dans l'industrie. Dans ce type de sédiments moyennageux, temporellement éloignés de toute pollution industrielle, on a pu caractériser des tritétrachloro- et pentachlorophénols ! Des essais contrôlés de compostage effectués avec du feuillage, de l'herbe et d'autres déchets horticoles non contaminés ont montré qu'en peu de temps, se forme dans le compost la série des chlorophénols qui, en final, via le pentachlorophénol, se transforment en hepta et octachlorodibenzodioxine [28]. On a pu auparavant montrer la génération enzymatique de tels produits à partir de chlorophénols en présence de chloroperoxydases en éprouvette [29]. Dans les stations d'épuration, également, ces produits se forment en quantité allant jusqu'à 6 mg/t [28]. Il n'est donc pas étonnant de caractériser de l'octachlorodibenzodioxine dans des sédiments côtiers japonais datant de 8000 ans [30]. Il faut bien accepter qu'au cours de processus de putréfaction de tout type, soient générés en faible quantité et de manière naturelle de tels produits fortement chlorés [31]. Parfois, les connaisseurs se fâchent après débouchage d'une bouteille de vin à cause du goût «bouchonné». La cause se trouve dans le tétrachlorophénol et le trichloro-anisol. Tous les deux appartiennent au groupe des métabolites des moisissures (*Penicillium sp.*). Cette moisissure peu désirée se loge dans les interstices des bouchons de qualité médiocre [39a, 39b].

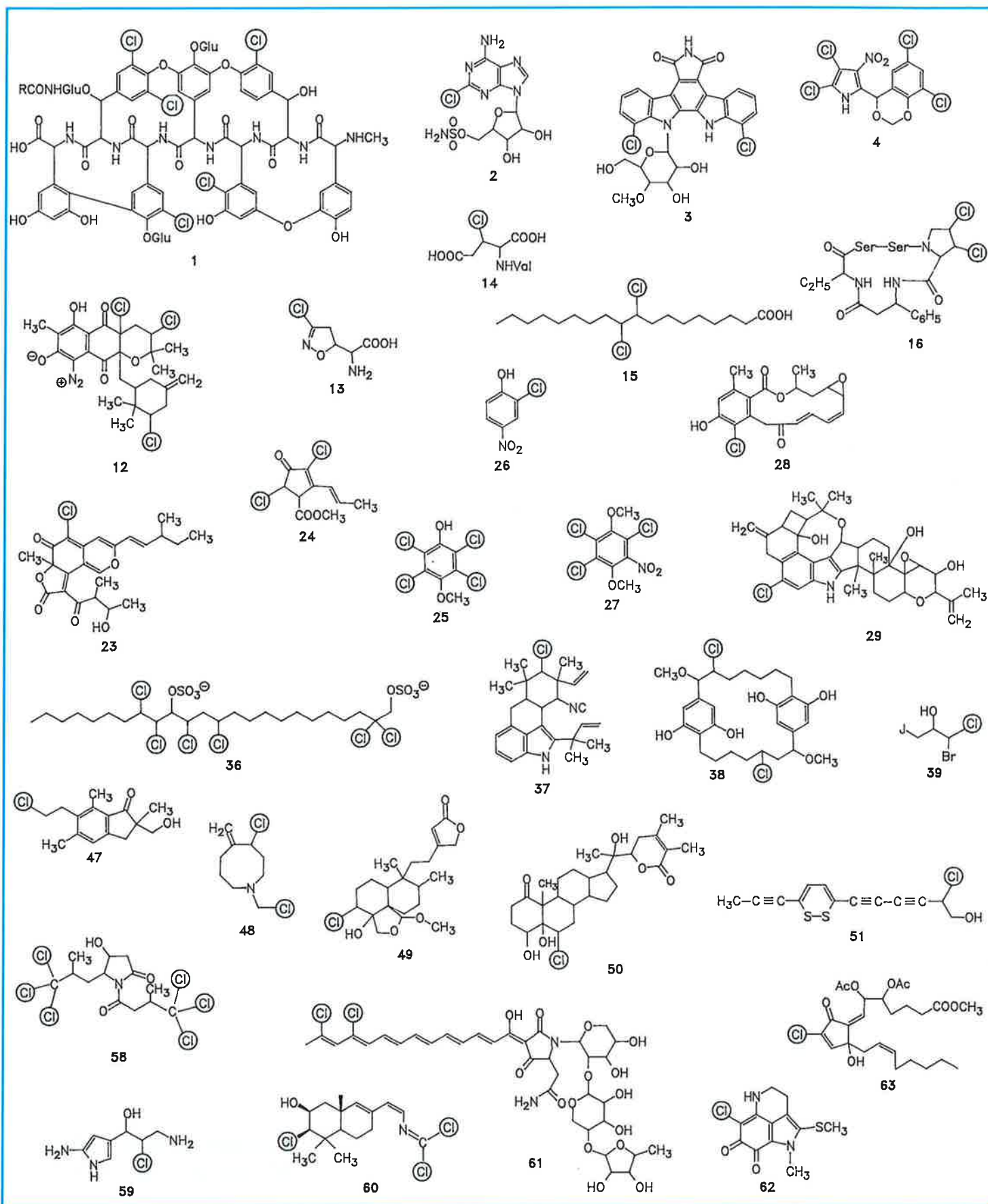
La plupart des organismes vivants possèdent des haloperoxydases pouvant ou non contenir des métaux. Leur pouvoir d'oxydation dépend de la présence d'halogénures et d'H₂O₂ [32] [33]. Il apparaît alors, selon l'enzyme, différentes espèces à pouvoir chlorant différent (radicaux ou hypochlorite). Ces réactions de chloration ont lieu soit dans l'organisme lui-même, soit après excrétion des chloroperoxydases, même en dehors de l'organisme. Ces exochloroperoxydases résistantes et l'hypochlorite qu'elles génèrent sont responsables de la réaction de chloration naturelle dans les sols, sédiments et eaux [24].

A partir du nombre sans cesse croissant de métabolites chlorés, on obtient une grande variété de structures (*voir Composés chlorés d'origine naturelle*, p. 14-16) et types de liaison Cl-C. Dans quelques espèces, la palette d'une structure donnée se présente avec une grande variété. Par exemple, dans les produits contenus dans le lichen [44] ou dans les diterpènes plusieurs fois chlorés/bromés, isolés de l'algue rouge *Plocamium* [46]. Des espèces de streptomycètes sont, là aussi, des agents chlorants pleins de fantaisie.

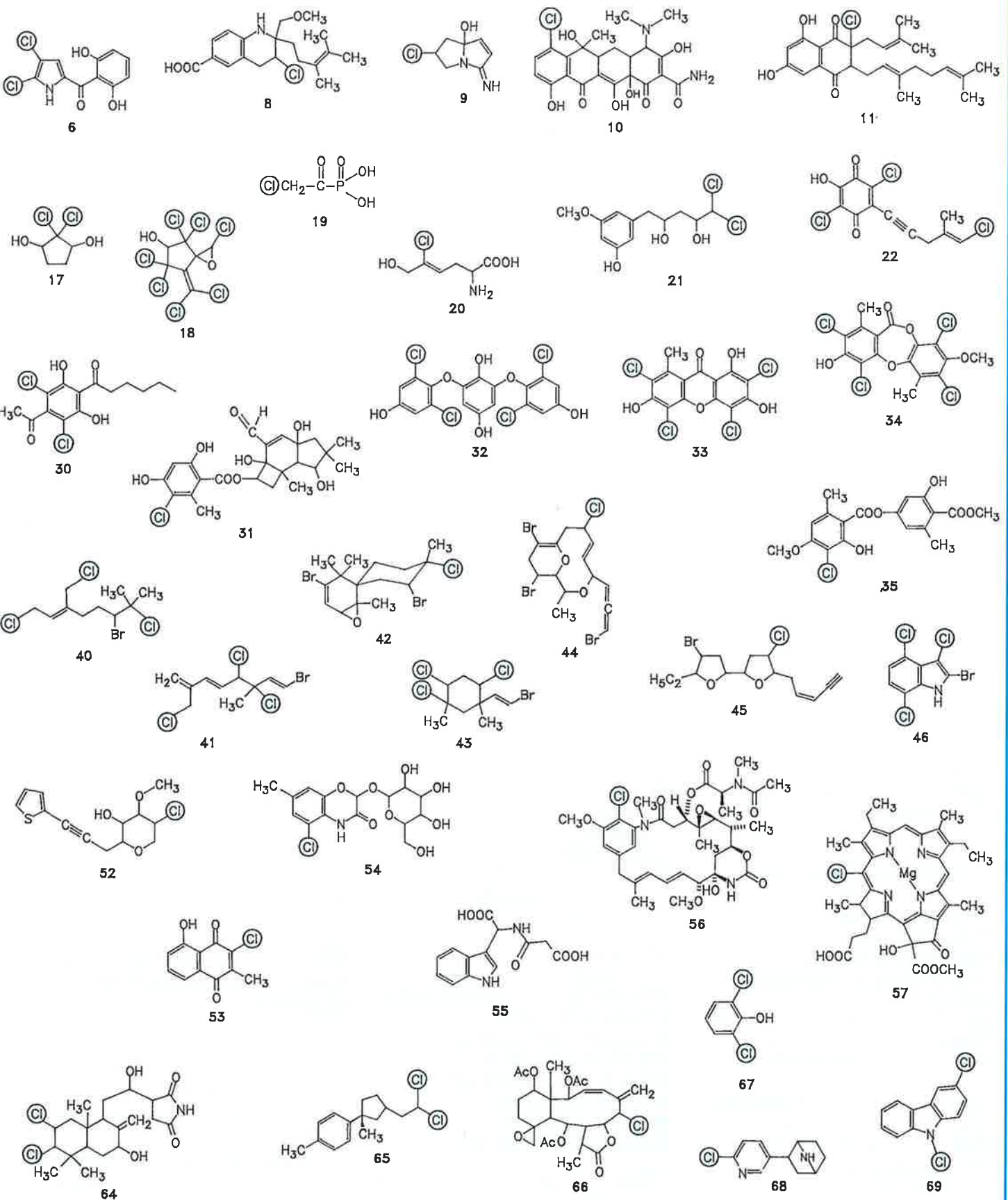
Produits chlorés naturels biologiquement actifs

On peut trouver le chlore dans un environnement aliphatique pur, au

Composés chlorés d'origine naturelle



Reproduit avec l'autorisation de *Chemie in unserer Zeit* (7 janv. 1993,1, p.38-39) [57].



contact d'aromatiques iso- ou hétérocycliques, sur des doubles liaisons et dans des positions réactives allyliques, ou à côté de groupes carbonyle ; partout où le chimiste de synthèse peut placer, en laboratoire, le chlore. Une partie des caractéristiques désagréables de certains organismes marins ou les propriétés thérapeutiques d'un produit que l'on a isolé, peuvent être attribuées à la réactivité spécifique du chlore, par exemple en position 2-chloroéthylamino d'un composé naturel du type Yperite N. Dans

la plupart des cas, la nature a anticipé un principe d'efficacité de la recherche de produits actifs industriels : un atome Cl non réactif en position très spécifique dans la molécule, et seulement à cet endroit, accroît l'activité biologique. Ceci est le cas pour un métabolite à l'intérieur de l'organisme dans son activité comme hormone, aussi bien que pour un produit de défense vis-à-vis des autres organismes. Grâce à un tel substituant chloré, on peut obtenir le même effet biologique dans certains cas avec

une quantité de produit 10 à 100 fois plus faible, comparativement à la molécule sans chlore. De façon correspondante, 13 % des produits pharmaceutiques et 25 % des phytosanitaires actuels contiennent du chlore.

Comme agent protecteur chloré formé naturellement, citons aussi l'hypochlorite généré dans les leucocytes humains en cas d'infection [25a] dont les réactions de chloration ou bien nuisent directement aux bactéries ou bien activent par chloration des produits antibiotiques endogènes.

Composés chlorés d'origine naturelle

(voir formules p. 14-15)

• Bactéries

- 1 d'*Amycolatopsis* sp.
- 2 Ascamycin, de *Streptomyces* sp.
- 3 Rébeccamycine, de *Nocardia aerocolonigenes*
- 4 Dioxapyrrolomycine, de *Streptomyces* sp.
- 6 Pyolutéorine, de *Pseudomonas fluorescens*
- 8 de *Streptomyces nitrosporeus*
- 9 de *Streptomyces puniceus*
- 10 Auréomycine, de *Streptomyces aureofaciens*
- 11 de *Streptomyces* sp.
- 12 de *Streptomyces aculeolatus*
- 13 Avicidine, de *Streptomyces aviceus*
- 14 *Streptomyces xanthocidius*

• Champignons

- 15 de *Verticillium daliae*
- 16 Islanditoxine, de *Penicillium islandicum*
- 17 Caldariomycine, de *Caldariomyces fumago*
- 18 de *Mollisia ventosa*
- 19 Fosfonomycine, de *Fusarium* sp. et *Talaromyces flavus*
- 20 d'*Amanita abrupta*
- 21 de *Penicillium* sp.
- 22 Mycénone, de *Mycena* sp.
- 23 Chaetoviridine, de *Chaetomium globosum* (plancton)
- 24 Cryptosporiopsine, de *Sporormia affinis*
- 25 de *Drosophila substrata*
- 26 de *Stephanospora caroticolor*
- 27 de *Fomes robiniae*
- 28 Monorden de *Monosporium bonorden*
- 29 Pénitrem de *Penicillium* sp.
- 30 de *Dictyostelium discoideum*
- 31 Mellodonal, d'*Armillaria mellea*
- 32 de *Russula subnigricans*

• Lichens

- 33 de *Lecanora* sp.

34 Diploicine, de *Buellia canescens*

35 d'*Erioderma wrightii*

• Algues unicellulaires

- 36 d'*Ochromonas danica*
- 37 Hapalindol, de *Hapalosiphon fontinalis*
- 38 Nostocyclophane, de *Nostoc linckia*

• Algues marines

- 39 d'*Asparagopsis* sp.
- 40 de *Portiera hornemannii*
- 41 de *Plocamium cartilagineum*
- 42 de *Laurencia okamurai* et *Aplysia californica*
- 43 Telfairine, de *Plocamium telfairiae*
- 44 Bromobutusalène, de *Lauriencia obtusa*
- 45 Notoryne, de *Laurencia nipponica*
- 46 de *Rhodophyllus membranacea*

• Plantes supérieures

- 47 de *Pteridium aquilinum*, *Pteris podophylla*
- 48 Oxyptérine, de *Lotononis oxyptera*
- 49 de *Gutierrezia draconenboides*
- 50 de *Physalis peruviana*
- 51 d'*Ambrosia chamissonis*
- 52 d'*Helichrysum* sp.
- 53 de *Plumbago zeylanica*
- 54 de *Zea maïs*
- 55 de *Pisum sativum*
- 56 Maytansine, de *Maytenus ovatus*
- 57 de l'épinard

• Animaux marins

- 58 Dysidamide, de *Dysidea herbacea*
- 59 Girolline, de *Pseudaxinyssa cantharella*
- 60 de *Pseudaxinyssa pitys*
- 61 Aurantoside, de *Theonella* sp.
- 62 Batzelline, de *Batzella* sp.
- 63 Punaglandine, de *Telesto rüsei*
- 64 de *Lissoclinum voeltzkowii*
- 65 d'*Aplysia dactylomelia*
- 66 Juncine, de *Juncella juncea*

• Animaux terrestres

- 67 d'urine de ruminants
- 68 d'*Epibates tricolor*
- 69 *Amblyomia americanum*

Synthons chloroactifs naturels en biosynthèse

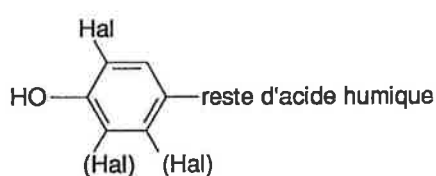
Le chlorure de méthyle mentionné plus avant est caractérisé dans un nombre croissant d'organismes. Quelques-uns parmi ces derniers l'utilisent pour la méthylation enzymatique [34]. Dans d'autres cas, on peut faire l'hypothèse que la transposition de Favorski d'une α -chlorocétone, caractérisée dans l'organisme en question, serait utilisée comme principe de biosynthèse pour un produit naturel sans chlore qui a également été caractérisé. Face à l'omniprésence des chloroperoxydases [24] et de la mise en évidence croissante de l'existence de matières organochlorées partiellement réactives (par exemple dans le foin jusqu'à 100 mg/kg [25], dans les champignons de moisissures de bois comme le halimasch jusqu'à 90 mg/kg de matière sèche, dans les algues [43] 2 mg/kg de matière humide), on peut exprimer l'hypothèse que la nature réalise également la synthèse organique via des produits intermédiaires «chloroactifs» comme une des nombreuses stratégies de synthèse [43].

Chimie naturelle du chlore. Une grande production planétaire

Il a été d'abord surprenant de voir que la nature était en mesure de produire des composés polychlorés qui n'étaient connus que dans les activités industrielles (figure 2).

Quelques-uns des composés indiqués sont considérés comme des produits posant des problèmes écologiques à l'industrie, car leur aptitude à la décomposition biologique est rendue difficile à

grande échelle. Pour ces produits, il existe dans la nature visiblement des voies de décomposition, car, depuis des millions d'années, on aurait assisté à une forte accumulation. En réalité ce n'est pas le cas. Mais une grande partie d'entre eux est engagée dans des cycles de très longue durée, via les produits humiques chlorés à poids moléculaire élevé. Dans des eaux et des roches fossiles issues d'anciens récifs coralliens (sols calcaires), on peut encore caractériser aujourd'hui sous forme de traces [36] les constituants humiques terrestres chlorés et marins contenant chlore - brome et iode.



Les glaciers préindustriels suédois et les glaces de l'Antarctique (là où ont lieu les précipitations de l'hémisphère Sud peu industrielle) contiennent respectivement 0,19 µg/l et 0,26 µg/l d'acide trichloroacétique [27a]. Cela fournit une représentation de l'apport naturel annuel de cet acide par les précipitations.

Quelques chercheurs dans le domaine des produits naturels halogénés supposent que la quantité des composés organohalogénés naturels est beaucoup plus forte que nous le savons aujourd'hui [43], et qu'elle n'est pas inférieure à la quantité des composés organochlorés fabriqués dans l'industrie [37] [38]. Un petit calcul approximatif le démontre : un produit naturel organochloré ubiquiste issu de micro-organismes terrestres correspondrait, si on le trouvait dans les 10 premiers centimètres du sol, à une teneur de 0,1 mg/kg (0,1 ppm), à une introduction de 200 g/ha, soit une quantité de l'ordre de grandeur réaliste de l'emploi d'un produit phytosanitaire. Calculé sur la superficie de la France 5,5.10⁷ ha, cela donnerait une quantité de 11 000 t. Ceci est un ordre de grandeur typique pour la production d'un agent phytosanitaire très prisé, fabriqué industriellement pour les marchés mondiaux.

Des estimations d'un autre genre [25] conduisent à une productivité moyenne globale annuelle des sols vivants de 100 kg de matière organochlorée par hectare. Car indépendamment du lieu d'origine

CH₃Cl, CH₃I, CH₃Br, CH₂Cl₂, CHCl₂Br, CHClBr₂, CHCl₃, CHBr₂, CF₂Cl₂, CF₃Cl, CCl₄, ClCH₂COOH, Cl₂CHCONH₂, FCH₂COOH, ClCH₂COCHCl₂, CCl₃-COCCl₃, CCl₃COOH.

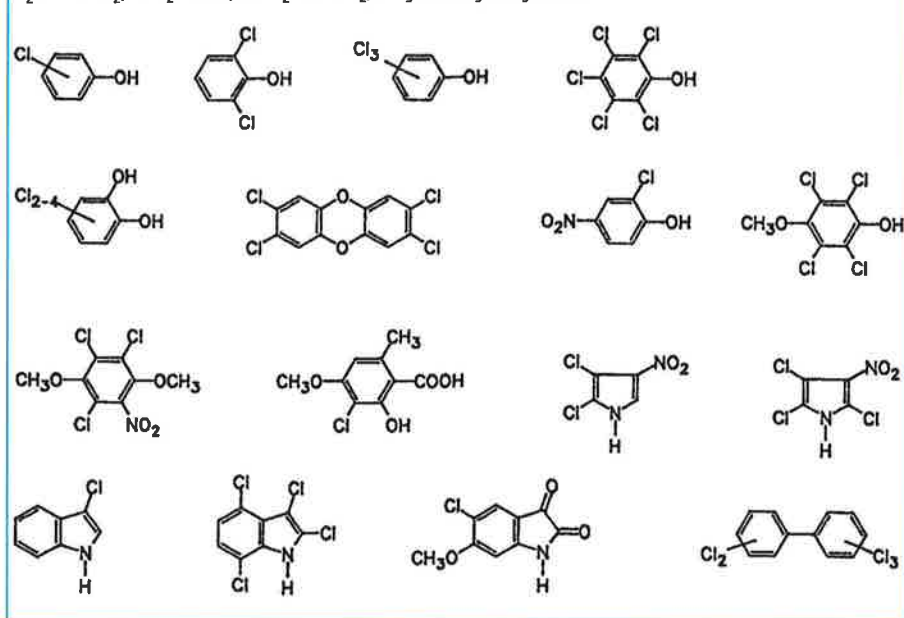


Figure 2 - Composés organohalogénés produits par la nature (et fabriqués récemment par l'industrie chimique).

d'un grand nombre d'échantillons de sols de toutes les parties du monde, on a relevé partout des activités chlorochimiques significatives atteignant jusqu'à 800 kg/ha de ces substances. Dans les aérosols marins cités au début, ont lieu d'autres réactions de chloration sous l'influence de la lumière [14]. On en déduit qu'avec les précipitations, des organochlorés naturels pleuvent en quantité de quelques millions de tonnes à l'échelle mondiale (rien qu'en Suède environ 5 000 t) [24] [39].

Comment éviter les divergences entre la loi de la nature et celle des humains ?

Les estimations de l'inventaire mondial des organochlorés naturels ne font que commencer. Mais il est déjà évident actuellement que le cumul des quantités de ces produits décelables à l'état de traces au niveau local conduit à l'échelle planétaire à plusieurs millions de tonnes et donne un fond naturel à la chimie du chlore. Il faut le prendre en compte dans les valeurs limites légales et raisonnables pour les produits chimiques industriels dans l'environnement ; les quantifications des paramètres globaux tels AOX, EOX⁴, TOX, etc., n'ont plus de sens dans le cadre de l'analyse de

traces écochimiques des composés organiques halogénés. Une valeur AOX, résultant de produits naturels pour 90 %, ne peut plus servir de mesure pour la pollution de l'environnement liée à l'activité industrielle. Concernant le nombre (ramené à une vue d'ensemble) de produits à problèmes de la grande industrie, potentiellement important pour l'environnement, il existe des méthodes de caractérisation ciblées. On peut ainsi s'assurer que l'industrie chimique travaille proprement sous l'angle écologique mais investit également de façon économiquement raisonnable. Car ce ne peut être le rôle de l'industrie chimique d'épurer la nature de ses propres traces d'organochlorés naturels. L'objectif de l'industrie est de fabriquer des produits utiles et de maintenir notre environnement à l'abri des charges dues aux produits chimiques à problèmes. Cela est également assuré dans le cadre du progrès technique de la civilisation.

Notes

- 1 Cf. figure 2, composé n° 32.
- 2 AOX (adsorbable organic halogen) : composés organiques halogénés adsorbés.
- 3 TOX (total organic halogen) : composés organiques halogénés totaux.
- 4 EOX (extractable organic halogen) : composés organiques halogénés extractibles.

Références

- [1] Hileman B., *Chem. Eng. News*, 19 avril **1993**, 11.
- [2] *Chem. Eng. News*, 4 Février 1994, 3.
- [3] Greenpeace, Argument «Chlorchimie» 12/1991, Chlorchimie - die organisierte Vergiftung.
- [4] Greenpeace, tract, Allemagne, 4.7.1992.
- [5] Nolan J., *Sci. Proc. Roy. Dub. Soc.*, **1934**, 21, 67.
- [6] Zopf W., *Liebigs Ann. Chem. Chemie*, **1904**, 336, 46.
- [7] Gmelin, *Handbuch der Anorg. Chemie*, vol. VII (Chlor), **1926**.
- [8] Sverdrup, H.U., Fleming M.V., Jonston H.R., «*The Ocean*», New York, **1942**.
- [9] Symonds K.B., Rose W.I., Reed M.H., *Nature*, **1988**, 334, 415.
- [10] Parnell R.A., *Soil Sci.*, **1986**, 142, 43.
- [11] Pinto J.P., Turco R.P., Toon O.B., *Geophys. J., Res.*, **1989**, 94, 11165.
- [12] Friend J.P., *Natural Chlorine and Fluorine in the Atmosphere Water and Precipitation*. World Meteorological Organisation, Global Ozone Research and Monitoring Project N° 20, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone 1989, II. Dept. of Environment (RU), NASA et NOAA (États-Unis), UNO Environmental Program.
- [13] Warneck P., in *Chemistry of Natural Atmosphere*, Academic Press, Londres, **1988**, 267.
- [14] Keene W.C., Univ. Charlottesville, Virginie, in [56].
- [15] Cowan M.T., Glen T.A., Hutchinson S.A., McCartney M.E., *Trans. Br. Mycol. Soc.*, **1973**, 60, 347.
- [16] Harper D.B., Univ. Belfast, communication à la 1st International Conference on Naturally produced Organohalogenes, Delft 9/1993. Actes à paraître, Edit. A. Grimwall, E.W.B. De Leer.
- [17] Thoma H., *Chemosphere*, **1988**, 17, 1369.
- [18] Tashiro C., Clement R.E. et al., *Chemosphere*, **1990**, 20, 1533.
- [19] Abrahamson K., Univ. Göteborg, in [56].
- [20] Hoekstra E.J., TNO Delft, in [56].
- [21] Grön C., Univ. Lyngby, in [56].
- [22] De Leer E.W.B., TNO Delft, in [56].
- [23] Asplund G., Grimwall A., Peterson C., *The Science of the total Environment*, **1989**, 81/82, 239.
- [24] Asplund G., Grimwall A., Peterson C., *The Science of the total Environment*, 1989, 81/82, 239.
- [24] Asplund G., thèse, Univ. Linköping, à paraître.
- [25] Asplund G., Univ. Linköping, in [56].
- [25a] Utrecht J.P., *Drug. Metab. Rev.*, **1992**, 24, 299.
- [26] Manninen P.K.G., VIT Finland, in [56].
- [27] Paasivirta J., Knuutinen J.K., Maatela P., Paukku R., Soikkeli J., Särkka J., *Chemosphere*, **1988**, 17, 137.
- [27a] von Sydow L., Boren H., Grimwall A., à paraître en 1994.
- [28] Öberg L., Univ. Umea, in [56].
- [29] Öberg L., Glas B., Swanson S.E.S., Rappe C., Paul K.G., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1990**, 19, 930.
- [30] Hashimoto S., Wakimoto T., Tatsukawa R., *Chemosphere*, **1991**, 21, 825.
- [31] Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [32] Vilter H., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1991**, 39, 686.
- [33] van Peé K.H., Haag T., Lingens F., *Angew.*, **1991**, 103, 1550.
- [34] Harper D.B., Hamilton J.T., Kennedy J.T., McNalley K.I., *Appl. Environ. Microbiol.*, **1989**, 55, 1981.
- [35] de Jong E., Univ. Wageningen, communication à la 1st Int. Conf. on Nat. produced Organohalogenes, Delft 9/1993. Actes à paraître, Edit. A. Grimwall, E.W.B. De Leer.
- [36] Johanson C., Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [37] Gschwend Ph. M., McFarlane J.K., *Science*, **1985**, 227, 1033.
- [38] Sturges W.T., Cota G.F., Buckley P.T., *Nature*, **1992**, 358, 660.
- [39] Laniewski K., Grimwall A., Univ. Linköping, in [56].
- [39a] Tanner H., *Naturwissenschaft Rundschau*, **1989**, 36, 524.
- [39b] Maujean A., Millery H., Lemaesquier H., *Rev. Franc. Oenol.*, 1985, 99, 55.
- Turner W.B., *Fungal Metabolites*, Academic Press, Londres, **1971**, S.446.
- Neidleman S.L., *Crit. Rev. Microbiol. Cleveland*, **1975**, 5, 333.
- DGMK - Forschungsbericht 461-01. 1991. Bearbeiter D. Witt, GSF Forsch.-Zentr. Neuherberg, ISBN 3-928164-17-1.
- Naya Y., *Kagaku Sosetsu*, **1979**, 25, 88.
- van Peé K.H., *Kontakte Merck*, **1990**, (1) 41.
- Gribble G.W., *J. Nat. Prod.*, **1992**, 55, 1353.
- Nauman K., *Chemie in unserer Zeit*, **1993**, 27, 33.
- Actes du 1st Internat. Conf. on Naturally produced Organohalogenes, Delft Sept. 1993, à paraître Ed. A. Grimwall, E.B.W. De Leer
- Naumann K., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, 42, 389.

Pour en savoir plus

- Pretty M.A., *J. Bacteriol.*, **1961**, 25, 11.
- Fowden L., *Proc. Roy. Soc.*, **1968**, 171, 5.
- Suida S.F., De Bernardis, *Lloydia*, **1973**, 36, 107.
- Neidleman S.L., Geigert J., *Biohalogenations*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**.
- Flechteninhaltsstoffe : Huneck S., *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **1971**, 29, 255. Elix J.S., Whitton A.A., Sargent M.V., *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **1984**, 45, 124.
- Engvild K.C., *Phytochemistry*, **1986**, 25, 781.
- Faulkner D.J., Hutzinger O. *The Natural Environment and the Biochemical Cycles I*, Springer, **1980**, 1, s. 229.
- Hunneck S., in *Lichen Substances* (Edit. : L. Reinhold), *Progress in Phytochemistry*, Intersci, London, **1968**, 224-346.
- Fenical W., *Elsevier Oceanogr. Ser.*, **1981**, 31, 375.