

# Les propriétés environnementales des dérivés organiques halogénés

Roger Papp \* professeur, directeur sécurité/environnement

**L**es dérivés organiques halogénés ou "organohalogénés" sont des substances chimiques organiques contenant une ou plusieurs liaisons carbone-chlore (ou brome, fluor, iode). Les organohalogénés d'intérêt industriel représentent une vaste famille de produits, depuis les plus simples : les chloroalcanes, jusqu'aux plus sophistiqués, tels les pesticides organochlorés, les polymères chlorés, et de nombreux composés pharmaceutiques. On peut s'attendre à ce qu'une si large famille de produits possède également un large éventail de propriétés environnementales. On cite souvent en exemple des composés persistants bioaccumulatifs tels que les PCB, le DDT, l'hexachlorobenzène, les pentachlorophénols pour caractériser les effets négatifs des organohalogénés. Les propriétés écotoxicologiques négatives bien connues de ces substances, par ailleurs réglementées sinon interdites, sont souvent attribuées à toutes les substances organohalogénées. Ces généralisations ne sont pas scientifiquement justifiées. C'est ce que se propose de montrer cet article.

## Les organohalogénés substances naturelles

L'élément chlore, présent sous forme de chlorure de sodium à la concentration de 30 grammes par litre dans l'eau de mer est un des éléments les plus répandus de la planète. On évalue à  $37.10^{15}$  tonnes la quantité présente et, de ce fait, il n'est pas étonnant que plus de 1500 substances organohalogénées soient produites par processus naturels [1].

Dans des articles récents, car ce sujet a été longtemps négligé, on fait de plus en plus état de la découverte de très nombreuses substances organohalogénées produites par la nature [6]. Certaines en très grande quantité : les émissions de chlorure de méthyle ont été estimées par Rasmussen et D.B. Harper au niveau de 5 millions de tonnes par an, alors que les émissions liées aux activités de l'homme sont estimées à 26 000 tonnes par an [2] (cf. aussi l'article de K. Naumann, p. 11).

Du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle sont également émis par les océans. Le *tableau 1* donne quelques sources naturelles d'haloalcanes [1].

La nature fabrique aussi des produits plus complexes : plusieurs chlorophénols et diphenyléthers bromés ont été trouvés d'origine naturelle [3].

Des dioxines (PCDD/F) ont été trouvées dans des sédiments côtiers japonais [4] vieux de plus de 8 000 ans. La moitié des organohalogénés constituant les AOX du Rhin sont attribués à des sources naturelles [5].

La présence de chlore dans une molécule n'est pas un critère de haute stabilité ou de persistance biologique. Dans certains cas, la substitution d'un atome

de chlore donne une moindre stabilité environnementale alors que, dans d'autres cas, les dérivés chlorés ont une durée de vie plus longue que les substances analogues non chlorées.

Cependant, il existe une différence entre les substances non halogénées et les analogues halogénés : ces derniers sont beaucoup plus faciles à analyser à de très faibles concentrations. De ce fait, les organohalogénés sont devenus un champ d'expérience privilégié de la recherche environnementale.

Un certain nombre de substances critiques, telles que les PCB, le DDT ont vu leur production interdite dans la plupart des pays développés.

Mais il est facile de montrer que les propriétés des substances organohalogénées sont très diverses.

Les paramètres clés à utiliser dans une analyse de risque environnementale sont principalement les suivants :

- La solubilité dans l'eau et la volatilité de la substance dans la solution (constante de Henry).
- Le facteur de bioconcentration (BCF) ou le Log Pow (Pow coefficient de partage de la substance entre le n-octanol et l'eau).
- La biodégradation.
- L'hydrolyse, la dégradation par photolyse, l'oxydation.
- La dégradation atmosphérique.
- La toxicité pour les espèces aquatiques et le métabolisme.

Pour évaluer le risque possible dans l'environnement aquatique, un des premiers critères à considérer est la tendance à l'évaporation. Généralement, les chloroalcanes, les alcènes et les monochloroaromatiques ont des tensions de vapeur élevées, une relative faible solubi-

\* Elf Atochem, 4, cours Michelet, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense 10. Tél. : (1) 49.00.77.58. Fax : (1) 49.00.80.83.

Tableau I - Sources naturelles des composés halogénés [1].

Composants	Sources
CH <sub>3</sub> Cl	Algues marines, algues géantes, moisissures, champignons, petit cyprès, cèdre de Virginie, cyprès, phytoplancton, feux de forêts, feux de prairies, volcans, fumée de tabac
CH <sub>3</sub> Br	Océans, algues marines, volcans
CH <sub>3</sub> I	Océans, algues marines, volcans
CHCl <sub>3</sub>	Algues marines, cyprès, citron, orange, mousse, orge, volcans
CHBr <sub>3</sub> , CHBr <sub>2</sub> Cl,	Algues marines, océans
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Volcans, orge
CH <sub>2</sub> ClBr, CH <sub>2</sub> ClI, CH <sub>2</sub> BrI, CHI <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I,	Algues marines
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I, CH <sub>2</sub> BrI, CHBrCl, CHBrI <sub>2</sub>	
Cl <sub>2</sub> =CHCl, Cl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	Océans, volcans
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub>	Océans
CHFCl <sub>2</sub> , CFCl <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHF <sub>2</sub> Cl, CHCl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> ,	Volcans
FCIC=CF <sub>2</sub> , CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	

lité dans l'eau et forment avec l'eau des azéotropes qui renforcent la tendance à l'évaporation à partir des solutions (tableau II).

Les substances organohalogénées qui s'évaporent doivent être étudiées pour leur impact dans l'atmosphère, mais ne peuvent être sujettes à bioaccumulation dans le milieu aquatique, avec quelques exceptions (exemple de l'hexachlorobenzène).

## Facteurs de bioconcentration (BCF)

Les mêmes différences importantes existent pour la bioaccumulation [4] dans divers médias ainsi que le montre le tableau III.

Il n'y a pas de différences fondamentales entre substances chlorées ou non. Les facteurs de bioconcentration dépendent de propriétés spécifiques moléculaires et non de la présence ou de l'absence d'halogènes.

La même différence importante peut être constatée pour les Log Pow (tableau IV). En première analyse, ils peuvent être considérés comme une indication d'aptitude à bioaccumuler.

Il n'est pas surprenant que le DDT, les PCB et, à un degré moindre, l'hexachlorobenzène (HCB), ainsi que quelques autres substances, puissent être mesurés à l'état de traces dans des échantillons biologiques. Ces composés possèdent des valeurs élevées de BCF et Log Pow, et, de surcroît sont peu sinon pas biodégradables<sup>1</sup>. Leurs temps de demi-vie élevés en font des substances persistantes.

## Biodégradation

Les substances organiques chlorées, comme les autres substances orga-

niques, peuvent être biodégradables.

Parmi les substances qui peuvent être biodégradées, on trouve :

- des substances facilement biodégradables : 1,2-dibromoéthane, chlorophénols, chlorure de benzyle, 2,4,6-trichlorophénol,
- des substances facilement biodégradables avec une forte concentration en bactéries : 2,4-dichlorophénol, 3,3-dichlorobenzidine
- des substances biodégradable dans des conditions spécifiques : 1,3-dichlorométhane, 1,3-dichloropropane, 1,2-dichloropropane, trichloréthylène, 4-chloro-3-méthylphénol, dichlorobenzènes.

De nombreuses bactéries sont capables de déhalogéner des organohalogènes à travers des enzymes spécifiques appelées déhalogénases [8].

Le chloroforme est dégradé dans l'environnement par des populations de microorganismes [9]. L'acide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D), un herbicide chloré, n'est pas persistant dans la plupart des sols, parce qu'il est rapidement métabolisé dans les plantes, le sol et le milieu aquatique par des bactéries et des champignons qui l'utilisent comme nutriment. La persistance est mesurée en

Tableau II - Évaporation à partir du milieu aquatique : temps de demi-vie<sup>3</sup> [7].

Dibromométhane	50 % en 18 min à 48 h
1,1,2-trichloroéthane	50 % en 21 min
Trichloroéthylène	50 % en quelques min
1,2-dichloroéthane	50 % en 0,5-4 h
Chlorure de vinyle	50 % en 0,8 h
1,2-dichloroéthylène	50 % en 3 h
1,2,4-trichlorobenzène	50 % en 4,2 h
1,2-dichlorobenzène	50 % en 4,4 h
1,1-dichloroéthane	50 % en 6,4 h
1,2-dichloropropane	50 % en 8 h
Chlorobenzène	50 % en 12 h
Hexachloroéthane	50 % en 15 h
Chloroforme	50 % en 33 h (rivières)
Chloroforme	50 % en 10 jours (lacs)
2-chlorophénol	50 % en 73 jours

Tableau III - Facteurs de bioconcentration (BCF) pour algues (*Chlorella fusca*) et poissons (Golden Ide).

Composés	BCF algues	BCF poisson
<b>Organiques chlorés typiques</b>		
Hexachlorobenzène	24 800	2 320
DDT	9 350	1 900
Chlorobenzène	50	70
Pentachlorophénol	1 250	260
Tétrachlorure de carbone	300	<10
Acide 2,4-D	<10	<10
1,2-dichloroéthane		2
Dibromoéthane		0,71
<b>Organiques non chlorés</b>		
Benzoanthracène	3 180	350
Acétate de sodium	16 000	<10
Phénanthrène	1 760	1 760
Méthanol	28 600	<10

jours ou semaines (Stevens and Summur, 1991 ; Mac Ewen 1979).

## Autres modes de dégradation

Un autre mode de dégradation des organohalogènes est l'hydrolyse, c'est-à-dire la minéralisation d'atomes de

Tableau IV - Valeurs de Log Pow pour certaines substances organohalogénées [9].

Épichlorhydrine	- 0,21
Dichlorométhane	1,25
Chlorure de vinyle	1,38
Chloroforme	1,97
Trichloroéthylène	2,42
Chlorobenzène	2,80
Dieldrine	4,55
Hexachlorobenzène	5,31
PCB	4,1 - 6,2
DDT	6,19

Tableau V - Dégradation par rayonnement UV [12].

% Décomposition	
<b>Composés Organochlorés</b>	
2,4,6-trichlorophénol	65,8
Pentachlorophénol	50,0
Trichloroéthylène	36,8
Chlorobenzène	18,5
DDT	5,4
Hexachlorobenzène	1,5
Tétrachlorure de carbone	1,0
<b>Composés organiques non chlorés</b>	
Coumarine	59,2
Acide palmitique	58,9
Benzène	15,2
Acétate d'éthyle	0,2

chlore. C'est le mécanisme préférentiel d'élimination des chloropropènes et de l'épichlorhydrine qui rend ces substances non persistantes et non bioaccumulables [10].

Par irradiation aux rayons ultraviolets, de nombreux produits peuvent être dégradés dans l'environnement aquatique [11] (tableau V).

Les chlorophénols sont ainsi rapidement décomposés alors que d'autres produits sont plus stables. Ici aussi, les vitesses de décomposition sont peu différentes pour les substances halogénées et les substances équivalentes non halogénées. D'évidence, il faut aussi considérer les produits de décomposition et leur propriétés.

**Dégradation atmosphérique**

Les substances à faible masse molaire, certaines étant très utilisées comme solvants, ont une forte tendance à s'évaporer à partir du milieu aquatique. Elles sont dégradées dans l'atmosphère, principalement par réaction avec des radicaux OH. Elles forment du CO<sub>2</sub> et des chlorures inorganiques à travers des intermédiaires instables rapidement décomposés [13,14]. Ici encore de très grandes différences de vitesse de décom-

Tableau VI - Dégradation atmosphérique de certains organohalogénés [14].

Composés	Temps de demi-vie <sup>3</sup> (semaines)
Chlorure de vinyle	0,2
Dichloroéthylène	4
Chlorure de méthyle	12
Chloroforme	15
Perchloroéthylène	8
Trichloroéthylène	1
Tétrachlorure de carbone	> 1000

position existent (tableau VI).

Le temps de demi-vie élevé du tétrachlorure de carbone induit la possibilité d'une action d'appauvrissement de la couche d'ozone et a entraîné le contrôle de cette substance dans le cadre du protocole de Montréal, comme les chlorofluorocarbures (CFC).

Le potentiel d'appauvrissement de l'ozone (ODP) attribué au tétrachlorure de carbone est de 1,018<sup>2</sup>. Deux organohalogénés, le bromure de méthyle (ODP de 0,7) et le 1,1,1-trichloroéthane (ODP de 0,12) sont aussi contrôlés par le protocole de Montréal.

De nombreuses études ont été faites sur les organohalogénés susceptibles d'être émis par l'activité de l'homme dans l'atmosphère. Ces études ont conclu que seuls les 3 produits cités ci-dessus étaient susceptibles d'avoir une action notable sur la couche d'ozone.

**Toxicité aquatique**

Il existe des différences considérables entre les organohalogénés pour leur toxicité aquatique, les composés aromatiques étant en général plus toxiques que les substances aliphatiques vis-à-vis des organismes aquatiques (tableau VII).

Du fait de leur aptitude à l'évaporation, les organohalogénés aliphatiques disparaissent rapidement du milieu aquatique. Comme les concentrations mesurées en général dans l'eau n'excède pas 500 µg/l dans l'hypothèse la plus défavorable, on peut s'attendre à ce qu'aucun effet négatif ne se manifeste pour ce groupe de substances.

Les mesures de réduction des émissions qui ont déjà été prises ont conduit, dans le Rhin (tableau VIII), à une réduction remarquable des concentrations en organohalogénés dans ce fleuve.

**Conclusion**

Les organohalogénés forment une famille de produits très divers. Un nombre limité de ces produits possède un potentiel de bioaccumulation qui pourrait entraîner des concentrations suffisantes pour être associées à des effets adverses dans le milieu naturel.

L'analyse des relations entre les doses et les effets montre que les concentrations des produits halogénés non persistants sont très en dessous des concentrations qui pourraient entraîner des effets d'après les essais de laboratoire, et avec application des facteurs traditionnels de sécurité.

Il est aussi évident que de nombreuses substances organohalogénées produites par l'activité industrielle sont produites par activité naturelle. Les quantités en cause ne sont pas encore clairement établies. Néanmoins, leur existence même montre que les écosystèmes naturels ont évolué avec une capacité d'accepter les concentrations de substances entraînant des expositions au-dessous de seuils limites acceptables sans entraîner d'effets négatifs.

Pour les substances présentant une potentialité de persistance, des effets négatifs peuvent être prévus sur la base d'études de laboratoire et des critères de risques présentés dans cet article. C'est seulement lorsque tous ces facteurs sont déterminés qu'une analyse de risque environnementale peut être effectuée pour une substance spécifique.

Tableau VII - Toxicité aquatique (poissons) [7].

	Toxicité chronique LC 50* mg/l eau courante
DDT	15 d** : 0,0003
Lindane	21 d : 0,03
Hexachlorobenzène	15 d : 0,01 (LCO)
Polychlorobiphényles	25 d : 0,05 - 0,21
Pentachlorophénols	10 d : 0,2 - 17
2,4-dichlorophénol	8 d : 0,07 - 1,35
1,3-dichloropropane	7 d : 84
Chloroforme	14 d : 295
Trichloroéthylène	14 d : 55
Tétrachlorure de carbone	7 d : 17,8 - 30,9
1,1,1-trichloroéthane	d : 133
Chlorure de méthylène	14 d : 295

\*LC50 : concentration létale pour 50% des espèces exposées

\*\*d : jour

Tableau VIII - Concentration moyennes en µg/l en organohalogénés dans le Rhin [15].

	1976	1980	1984	1989
Tétrachlorure de carbone	1,17	1,0	0,13	< 0,1
Chloroforme	66,5	4,5	0,75	0,3
Hexachlorobenzène	0,051	0,01	0,015	< 0,01
Trichloroéthylène	0,56	0,32	0,1	< 0,01
Tétrachloroéthylène	0,34	0,26	0,13	0,2
1,1,1-trichloroéthane	2,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1

### Références

- [1] Gribble G., Naturally occurring organohalogen compounds, *A. Survey J. Nat. Prod.*, **1992**, JJ 10, p.1353-1395.
- [2] David B. Harper, *Nature*, **1985**, vol. 2.
- [3] Paasvirta J. *et al.*, *Chemosphere*, **1988**, 17, 137 ; T. Higa, S. Sakemi, *J. Chem. Ecol.*, **1983**, 21, 825.
- [4] Hashimoto S. *et al.*, *Chemosphere*, **1991**, 21, 825.
- [5] *Chem. Ind.*, **1992**, 61 (5).
- [6] Naumann K., *Chemie in unserer Zeit*, **1993**, 27, 33.
- [7] Environmental properties of organochlorines, report Elf Atochem-Solvay.
- [8] Tahon C., Biver C., Synergic behaviour of microorganisms able to degrade halogenated organic substances, EEC sixth European Symposium Lisbon **1990**, Kluwer Publishers.
- [9] Tabak, Quave Mashni, Sarth, Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds, *J. Water Poll. Control. Fed.*, **1981**, 53 (10), p. 503-1518.
- [10] Krijgsheld K.R., ESF report, Assesment of the impact of certain organic compounds : chlorophenols, chloropropenes and epichlorhydrin, University of Leiden, Pays-Bas, **1984**.
- [11] Lemaire L.J. *et al.*, *Chemosphere*, **1985**, 14, 53. Ollis D.F., *environ. SCI, Technol.*, **1985**, 19, p. 480.
- [12] Freitag D. *et al.*, *Chemosphere*, **1985**, 14, 1598. Klein W. *et al.*, *Chemosphere*, **1984**, 13, p. 203.
- [13] Wendell *et al.*, *Env. SCI. Technol.*, **1976**, 10 (4), p. 351-356.
- [14] Georgia Tech. University, note en cours de publication.
- [15] Mall K. G., *Chem. in Unserer Zeit*, **1991**, 25, p. 257.

### Notes

- 1 La DDT montre 0 % de dégradation en 7 jours d'incubation suivis de 3 sous-cultures hebdomadaires. Dans le sol, une certaine biodégradation est observée : de 1,7 à 4,9 % après un an. Les PCB sont seulement biodégradables quand leur degré de chloration est inférieur à 4. Pour des degrés de chloration supérieurs, associés à de très faibles solubilités dans l'eau, les produits sont d'abord associés avec les composants organiques des sédiments et tendent à s'accumuler dans ces médias, entraînant une capacité de bioaccumulation dans la vie aquatique.
- L'hexachlorobenzène montre 0 % de dégradation en 7 jours d'incubation suivis de 3 sous-cultures hebdomadaires, mais il est susceptible d'évaporation lente.
- 2 Base 1 pour les CFC 11 et 12.
- 3 Le temps de demi-vie est le temps nécessaire pour dégrader 50 % de la substance.