



(ID Modèle = 454913)

Ineris-19-177734-00120B-v1.0

10/01/2020

EXPOSITIONS AUX DIOXINES ET FURANES BROMES

**Synthèse des données disponibles : sources,
émissions, exposition et toxicité pour l'homme**

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction des Risques Chroniques

Rédaction : Sabine Guérin

Vérification : Nathalie Velly

Approbation : Martine Ramel – le 10/01/2020

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Michèle Bisson

Table des matières

1.	Glossaire.....	8
2.	Démarche relative à la revue de la littérature mise en œuvre	9
3.	Introduction	9
4.	Propriétés physico-chimiques.....	11
5.	Sources et voies de formation.....	13
5.1	Les sources de PBDD/F dans l'environnement	13
5.2	La formation des PBDD/F	13
5.2.1	La formation des PBDD/F à partir de précurseurs	14
5.2.2	La synthèse « De Novo »	15
5.2.3	Les PBDD/Fs non détruits après un feu ou après un autre traitement	16
5.2.4	Une potentielle voie de formation naturelle des PBDD	16
5.3	Paramètres influençant la voie de formation majoritaire des PBDD/F	17
5.4	Formation des PXDD/F	18
6.	Emissions atmosphériques de PBDD/F lors de la combustion	18
6.1	Combustion contrôlée	18
6.2	Combustion incontrôlée.....	21
6.2.1	Feux de décharges.....	21
6.2.2	Feux accidentels.....	22
6.2.3	Recyclage de déchets électroniques	22
7.	Présence et devenir des PBDD/PBDF dans l'environnement et expositions humaines.....	24
7.1	Présence et devenir de PBDD/F dans l'environnement.....	24
7.1.1	Présence de PBDD/F dans l'air extérieur	24
7.1.2	Présence de PBDD/F dans les sols	25
7.1.3	Présence de PBDD/F dans les milieux aquatiques.....	26
7.1.4	Présence de PBDD/F dans la chaîne alimentaire.....	27
7.1.5	Présence de PBDD/F dans l'environnement intérieur (poussières et air intérieur)	31
7.2	Présence de PBDD/F dans le corps humain.....	32
8.	Métrologie	34
8.1	Mesures des rejets atmosphériques en sortie d'incinérateurs.....	34
8.2	Mesures dans l'environnement	34
8.2.1	Air	34
8.2.2	Sols et sédiments	35
8.2.3	Végétaux	35
9.	Toxicologie et risques sanitaires associés aux PBDD/Fs	36
9.1	Toxicocinétique.....	36
9.1.1	Absorption	36
9.1.2	Distribution.....	36
9.1.3	Métabolisme	36
9.1.4	Élimination	37
9.1.5	Mécanisme d'action.....	37
9.2	Effets aigus.....	37

9.3	Effets lors d'expositions répétées.....	38
9.4	Effets sur la reproduction	38
9.5	Valeurs toxicologiques de référence	39
10.	Règlementation existante.....	40
11.	Conclusion.....	41
12.	Bibliographie.....	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs calculées pour les logs du coefficient de partage eau-octanol (Kow), du coefficient de partage octanol-air (Koa), du coefficient de partage air-eau (Kaw), la solubilité (S) et le coefficient de partage carbone organique/eau (Schechter et al., 2012, Lundstedt, 2016 et Fiedler & Schramm, 1990)	12
Tableau 2 : Concentrations en dioxines et furanes bromés (PBDD/Fs) présents dans les émissions de cheminées, pour différents procédés de traitement thermique industriel (M. Wang et al., 2016; Zhang et al., 2016)	20
Tableau 3 : Concentrations en dioxines et furanes bromés (PBDD/F) dans le cas de feux domestiques accidentels (Zhang et al., 2016)	22
Tableau 4 : Concentrations en PBDD/F dans l'air ambiant extérieur (Lundstedt, 2016)	25
Tableau 5 : Concentrations en PBDD/Fs dans les sols dans différents environnements (zones rurale, urbaine et industrielle) (Lundstedt, 2016)	26
Tableau 6 : Concentrations en PBDD/F dans les sédiments (Lundstedt, 2016; Arnold Schechter et al., 2012)	27
Tableau 7 : Concentrations en PBDD/F dans divers types d'aliments.....	30
Tableau 8 : Concentrations en PBDD/F dans les poussières de l'environnement intérieur (Lundstedt, 2016).....	31
Tableau 9 : Valeurs limites en PBDD/F dans les substances, préparations et autres articles mis sur le marché (réglementation allemande)	40

Liste des figures

Figure 1 : Représentations des PBDD (dessin de gauche) et PBDFs (dessin de droite)(Piskorska-Pliszczynska & Maszewski, 2014).	8
Figure 2 : Voies de formation des PBDD/Fs à partir de PBDE (Zhang et al., 2016). 14	
Figure 3 : Dégradation thermique du TBBP-A et formation de bromophénols et bromobenzènes (Zhang et al., 2016).....	15
Figure 4 : Etapes intermédiaires pour la formation de PBDD/Fs à partir de bromophénols (Zhang et al., 2016).....	15
Figure 5 : Proposition de voie de synthèse biologique pour les PBDDs.	17
Figure 6 : Voies de bio-transformation proposée du 2,3,7,8-TeBDD chez le rat (De Jongh, Buser, & Poiger, 1993).....	37

Liste des abréviations

AhR : Récepteur Aryl-Hydrocarbone

BP : Bromophénol

CEn : concentration d'un composé où n % de l'effet maximal est observé sur la courbe dose-effet

Kaw : Coefficient de partage air/eau

Koa : Coefficient de partage octanol/air

Koc : Coefficient de partage carbone organique/eau

Kow : Coefficient de partage octanol/eau

OBDD : Ortho-bromodibenzo-p-dioxine

OBDF : Ortho-bromodibenzofurane

OMS : Organisation mondiale de la Santé

PBB : PolyBromoBiphényle

PBDD : Polybromodibenzo-p-dioxine

PBDD/F : Dioxines et furanes bromés

PBDE : Polybromodiphényléther

PBDF : Polybromodibenzofurane

PCDD : Polychlorodibenzo-p-dioxine

PCDF : Polychlorodibenzofurane

POP : Polluant organique persistant

PXDD : Poly(bromo/chloro)dibenzo-p-dioxine

PXDF : Poly(bromo/chloro)dibenzofurane

RFB : Retardateurs de Flamme Bromés

REP : relative effect potency, terme que l'on peut assimiler à la comparaison de potentiels toxiques

S : solubilité

TBBP-A : Tetrabromobisphénols A

TEF : Facteur d'Equivalence Toxique (FET), concept destiné à établir une valeur toxicologique pour des effets cancérigènes induits par un mélange de composés chimiquement proches et ayant le même mécanisme d'action. Ce concept a d'abord été appliqué aux PCDD/PCDF puis étendu à d'autres membres de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés, dont les PCB *dioxin-like*, puis aux HAPs.

TEQ : Quantité Equivalente Toxique

UIOM : Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères

UNEP : Programme des Nations unies pour l'environnement

Résumé

Les polluants organiques persistants (POP) sont largement répandus dans l'environnement. Les dioxines et les furanes sont des composés organiques halogénés formés essentiellement lors de phénomènes de combustion incomplète ou pour lesquels les technologies (refroidissement et traitements) mises en place ne permettent pas leur élimination efficace. De nombreuses études ont été consacrées aux dioxines et furanes chlorés (PCDD/F). *A contrario*, peu se sont focalisées sur les dioxines et furanes bromés (PBDD/F), alors qu'il est attendu un accroissement du volume de déchets bromés. Par ailleurs, des organisations environnementales expriment leurs préoccupations quant à l'émission de ces composés et aux expositions des populations qui en découlent.

Suite à une première note bibliographique concernant les sources de dioxines et furanes bromés, leur présence dans l'environnement, et les valeurs de référence existantes, le présent document constitue une synthèse générale des informations disponibles sur cette famille de substances. Certaines données concernant les composés polyhalogénés de type dioxines et furanes (PXDD/F) ont également pu être recensées.

Les récents travaux de l'Ineris destinés à mieux appréhender les expositions des populations aux dioxines et furanes bromés et les risques sanitaires potentiels associés ont permis de compléter utilement les données disponibles concernant les émissions atmosphériques : campagne nationale de mesures au rejet des incinérateurs de déchets non dangereux et essais de feux de déchets non contrôlés en plateforme incendie.

La source principale de brome est issue des retardateurs de flamme bromés dont le caractère est ubiquitaire du fait de leurs applications nombreuses et variées. Les PBDD/F sont principalement retrouvés dans les émissions des incinérateurs de déchets, de feux accidentels et lors du recyclage de plastiques.

La formation des PBDD/F est similaire à celle des PCDD/F. Trois voies de formation sont identifiées : (i) la formation à partir de précurseurs par voies directe ou indirecte, (ii) la formation selon la synthèse « de novo », (iii) la formation à partir de PBDD/F non détruits. Une autre voie de formation a été mentionnée dans la littérature ; des PBDD/F semblent être synthétisés naturellement par certains organismes aquatiques (poissons et crustacés). Les trois premières voies de formation peuvent avoir lieu en combustion, contrôlée ou incontrôlée. La proportion de PBDD/F dans les émissions de dioxines et furanes dépend en grande partie, non seulement de la proportion de déchets bromés incinérés mais également des conditions de combustion. Ces mêmes paramètres déterminent la voie de formation majoritaire des dioxines et furanes bromés. L'encadrement de l'usage des précurseurs devrait permettre de limiter la formation de PBDD/F. Cependant, leur présence ubiquitaire dans l'environnement et leur persistance pourraient ralentir la réduction des expositions aux PBDD/F.

Les données d'émissions de PBDD/F issues de la revue de la littérature proviennent aujourd'hui majoritairement d'Asie orientale. Ces données concernent le plus souvent les incinérateurs de déchets municipaux ou industriels mais aussi des feux accidentels et des sites de recyclage des métaux tels que le cuivre, l'aluminium et le fer.

La littérature rapporte très peu de données de concentrations des PBDD/F à l'émission en Europe. La première campagne française de caractérisation des émissions de dioxines et furanes bromés des incinérateurs de déchets non dangereux, réalisée par l'Ineris a montré que ces installations n'étaient pas de nature à changer l'appréciation du risque sanitaire pour les populations autour des installations, sauf si ces émissions se surajoutent dans une situation où les niveaux d'émission sont déjà proches des valeurs repères de risque usuelles.

Des investigations réalisées notamment en Suède, au Royaume-Uni et au Japon ont permis de confirmer la présence de PBDD/F dans toutes les matrices environnementales (air extérieur, sols, eaux, sédiments, chaîne alimentaire, poussières et air intérieur). Aucune donnée française dans ces milieux n'est disponible actuellement, excepté pour l'air extérieur. Une campagne de mesures des dioxines bromées dans l'air ambiant a été menée au cours de l'année 2017 en région francilienne. La présence de ces composés pourrait être liée à des combustions non maîtrisées (potentiels brûlages de déchets ou autres sources).

Le mécanisme d'action et le type de toxicité des composés bromés sont considérés comme similaires à ceux des composés chlorés. En l'absence de données spécifiques pour chaque congénère bromé, un article issu d'un groupe d'experts sous l'égide de l'OMS rapporte que l'OMS

et l'UNEP recommandent d'appliquer pour les dérivés bromés les valeurs de TEF établies pour les composés chlorés de manière provisoire, en attente de valeurs spécifiques pour les dérivés bromés.

A ce jour, seule l'Allemagne dispose de valeurs réglementant l'exposition des travailleurs dans l'air ambiant ainsi que les concentrations en PBDD/F dans les produits mis sur le marché.

Au vu des connaissances encore parcellaires concernant les dioxines et furanes bromés, des études complémentaires portant sur les PBDD/F apparaissent nécessaires pour approfondir les connaissances en termes de toxicité et de processus de formation (en particulier la synthèse de novo et la voie naturelle).

A l'échelle de la France, au vu de la toxicité avérée des dioxines et furanes bromés, il apparaît nécessaire de caractériser les émissions de différents secteurs qui auront été identifiés comme pouvant émettre ces composés, en complément de la campagne nationale effectuée sur les incinérateurs de déchets non dangereux.

Compte tenu de la présence potentielle de ces composés dans l'air ambiant, notamment à proximité de sites de brûlage de déchets, il apparaît également nécessaire de mener des campagnes dans les matrices environnementales (notamment dans la chaîne alimentaire) afin de préciser les niveaux d'expositions et les potentiels effets pour la population française.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Dioxines et furanes bromés : source, émissions, exposition et toxicité pour l'Homme, Verneuil-en-Halatte : Ineris-19-177734-00120B-v1.0, 10/01/2020.

Mots-clés : dioxines bromées, sources, production, émissions, réduction, exposition, toxicité

1. Glossaire

- Dioxines et furanes bromés

A l'instar de leurs congénères chlorés, il s'agit de composés organo-bromés, dont la structure renferme deux cycles aromatiques, d'oxygène et de brome (**Figure 1**). Ces molécules se forment essentiellement lors de phénomènes de combustion dont l'efficacité n'est pas maximale ou pour laquelle les technologies (refroidissement et traitements) mises en place ne permettent pas l'élimination efficace de ces composés. Leur synthèse nécessite au minimum la présence de composés halogénés (généralement sous formes d'halogénures métalliques), d'un catalyseur (le cuivre, le fer...) ou de précurseurs (molécules de structure chimique proche de celle des dioxines). Les dioxines sont au nombre de 75 et les furanes au nombre de 135, on parle de congénères.

Si aujourd'hui, il est établi que les dioxines et furanes chlorés sont des composés stables donc peu biodégradables et à caractère lipophile donc bio-cumulatif, peu d'informations sont disponibles quant au mécanisme toxique et au niveau de l'exposition humaine aux dioxines et furanes bromés qui sont possiblement dotés d'un potentiel toxique et cumulatif similaire à celui de leurs homologues chlorés (INSERM, 2000).

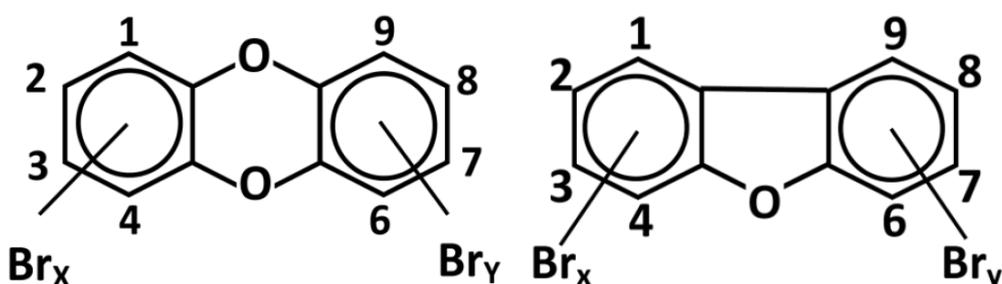


Figure 1 : Représentations des PBDD (dessin de gauche) et PBDFs (dessin de droite)(Piskorska-Pliszczynska & Maszewski, 2014).

I.TEQ : International Toxic EQuivalent.

C'est le coefficient attribué à chaque congénère, proportionnellement à son degré de nocivité. Ces coefficients s'échelonnent entre 1 et 0,001. Les concentrations mesurées sont donc exprimées en I.TEQ en fonction des différentes dioxines et furanes présentes dans l'échantillon en utilisant la formule suivante (INERIS, 2001) :

$$I.TEQ = \sum_{i=1}^{17} \text{Concentration en congénère } i \times I.TEF_i$$

Exemples : C_1 de Dio_{x9} ($I.TEF_9=1$) et C_2 de Fura₁₄ ($I.TEF_{14}=0.1$) donnera

$$C_{I.TEQ} = C_1 \times 1 + C_2 \times 0,1$$

- Unités

mg : milli gramme = 10^{-3} g = 0,001 g

µg : micro gramme = 10^{-6} g

ng : nano gramme = 10^{-9} g

pg : pico gramme = 10^{-12} g

fg : femto gramme = 10^{-15} g

A la différence de leurs homologues chlorés, les Facteurs d'Equivalence Toxique (TEF) pour les PBDD/F ne sont pas à ce jour déterminés.

- Retardateurs de flamme bromés (RFB)

Molécules chimiques utilisées pour réduire l'inflammabilité des matériaux et pour diminuer l'intensité ou l'extension d'un feu. Il existe deux types de RFB : les réactifs et les additifs, comprenant une multitude de composés chimiques. Les plus connus sont le tétrabromobisphénol A (TBBP-A), les polybromodiphényléthers (PBDE), l'hexabromocyclododecane (HBCD) et les polybromobiphényles (PBB).

- UIOM : Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères.

2. Démarche relative à la revue de la littérature mise en œuvre

La recherche d'informations concernant les dioxines et furanes bromés n'avait pas pour objectif d'être exhaustive mais plutôt de dresser un bilan des données actuellement disponibles.

Les bases de données suivantes ont été consultées en juin 2018 principalement avec des recherches plus spécifiques entre juillet et août 2018 :

- ScienceDirect (www.sciencedirect.com) ;
- EBSCO Article + ;
- PubMed (www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed) ;
- Google et Google Books ;
- ResearchGate (www.researchgate.net).

Les mots-clés utilisés étaient les suivants : occurrence¹, émission, PBDD, PBDF, brominated, dioxin(s), furan(s), food, indoor, air. Des combinaisons entre ces différents mots-clés ont permis de restreindre le champ de recherche lors de la compilation d'articles pertinents.

Les premiers articles consultés faisant souvent référence à d'autres articles, des recherches secondaires ont été effectuées pour obtenir ces articles. En première approche, un total de plus d'une centaine d'articles publiés entre 1987 et 2018 ont été retenus comme pertinents.

3. Introduction

Les polluants organiques persistants (POP) sont largement répandus dans l'environnement. La convention de Stockholm listait initialement 12 POP causant des effets délétères sur l'homme et les écosystèmes, dont les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF).

Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études portant sur leurs mécanismes de formation, leur comportement dans l'environnement, ainsi que leur toxicité. Du fait de leur toxicité avérée, les émissions de ces substances sont aujourd'hui réglementées au niveau des usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM)².

Comparativement aux dioxines et furanes chlorés, les connaissances relatives à leurs analogues bromés, les polybromodibenzo-p-dioxine (PBDD) et polybromodibenzofurane (PBDF), sont encore parcellaires. De plus, ces derniers ne sont pas inscrits sur la liste des polluants organiques persistants visés par la convention de Stockholm.

Cependant, les études menées ces dernières années sur les PBDD/F ont permis de mettre en avant des similitudes dans la structure chimique avec leurs homologues chlorés. Malgré le peu d'informations disponibles, les PBDD/F sont possiblement dotés d'un potentiel toxique et cumulatif similaire à celui des PCDD/F.

¹ Mot anglais pour signifier « présence, fréquence, apparition »

² Arrêté ministériel du 20 septembre 2002 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

En raison de l'accroissement attendu du volume de déchets bromés par rapport à celui des déchets chlorés, des questions se posent quant à l'émission de PBDD/F et quant à leur transfert dans l'environnement.

En 2017, une première note de synthèse non exhaustive concernant les dioxines et furanes bromés (INERIS, 2017a) a présenté des éléments spécifiques aux sources potentielles et voies de formation préférentielles (chapitre 5), aux émissions, à leur présence et leur devenir dans l'environnement, aux données toxicologiques et valeurs réglementaires disponibles. Le présent document constitue une mise à jour de cette synthèse tout en intégrant les données relatives aux propriétés physico-chimiques (chapitre 4), les méthodes de mesure de ces substances (chapitre 8), leur présence dans l'environnement, principalement en Europe (chapitre 7), et leurs effets sur la santé en termes de mécanismes d'action et de pharmacocinétique (chapitre 9). Certaines de ces données ont également été fournies pour les composés polyhalogénés de type dioxines et furanes (PXDD/F) quand elles étaient disponibles.

De plus, ce document intègre également de récents résultats de travaux de l'Ineris concernant les émissions atmosphériques de dioxines et furanes bromés (campagne de mesures au rejet d'incinérateurs de déchets non dangereux et essais de feux de déchets non contrôlés en plateforme incendie).

Les aspects métrologiques abordés ici sont issus de données sur les dioxines chlorées, car d'après le retour d'expérience de l'INERIS, compte tenu des méthodes présentées dans la littérature et de la grande similitude chimique entre les PCDD/F et les PBDD/F, il peut être retenu des modalités identiques entre les dioxines et furanes chlorés et bromés.

Notons que parmi les articles recensés traitant des PBDD/F, un grand nombre vient d'Asie orientale, pour les mesures à l'émission notamment, et très peu concernent l'Europe.

4. Propriétés physico-chimiques

Les polybromodibenzo-p-dioxines (PBDD) et les polybromodibenzofuranes (PBDF) sont des composés aromatiques tricycliques. Théoriquement, 75 PBDD et 135 PBDF sont possibles. A cause des limites analytiques, seul un petit nombre de congénères a pu être caractérisé.

Malgré les similitudes structurales entre les PBDD/F et les PCDD/F, ces derniers n'ont pas tout à fait les mêmes propriétés physico-chimiques et le même comportement dans l'environnement. Cette différence est liée à l'atome halogéné que ces substances contiennent. En effet, l'atome de brome est plus large que l'atome de chlore et la liaison brome-carbone (276 kJ/mol) est plus faible que la liaison chlore-carbone (397 kJ/mol) (Arnold Schecter, Kannan, Liao, & Hyo-Bang, 2012).

Le **Tableau 1** présente plusieurs propriétés physico-chimiques estimées pour les différents congénères.

Les PBDD/F sont solubles dans les graisses, les huiles et les solvants organiques et sont plus lipophiles que les PCDD/F et donc davantage bio-accumulatifs. Ils sont par ailleurs un peu moins persistants dans l'environnement que les PCDD/F car plus sensibles à la dégradation par les UV (Buser, 1988; Chatkittikunwong & Creaser, 1994).

Les PBDD/F ont des poids moléculaires, des températures de fusion et des coefficients de partition eau-octanol (Kow) plus élevés que les PCDD/F mais des pressions de vapeur et des solubilités dans l'eau plus faibles (Arnold Schecter et al., 2012).

La pression de vapeur estimée pour le 2,3,7,8-TBDD est de $1,8 \cdot 10^{-8}$ Pa tandis qu'elle est de $6,2 \cdot 10^{-6}$ Pa pour le 2,3,7,8-TCDD (X.-W. Li, Shibata, & Nakamura, 2005). Au regard de ces caractéristiques, les PBDD/F sont considérées comme peu volatils. Du fait de leur plus faible volatilité et de leurs poids moléculaires plus élevés, les PBDD/F apparaissent moins sensibles à une dispersion atmosphérique sur de grandes distances que leurs homologues chlorés.

A l'instar de leurs homologues chlorés, il est possible d'admettre que les retombées atmosphériques des PBDD/F contaminent plus particulièrement les sols, les milieux aquatiques et les végétaux plutôt que l'air, en raison de leur forme particulière prédominante.

En présence de chlore en excès, certains atomes de brome peuvent être substitués par du chlore, ce qui conduit à la formation préférentielle de PXDD/PXDF (où X = Cl et Br) (OMS IPCS, 1998). Il existe 1 550 congénères possibles pour les PXDD et 3 050 pour les PXDF rendant l'analyse de ces composés et leur quantification dans les différentes matrices de l'environnement plus complexe. La multiplicité des congénères (4 600) apparaît comme une limite à leur analyse et à leur caractérisation. Le nombre de congénères analysés est donc souvent restreint (Fernandes et al., 2014).

Tableau 1 : Valeurs calculées pour les logs du coefficient de partage eau-octanol (Kow), du coefficient de partage octanol-air (Koa), du coefficient de partage air-eau (Kaw), la solubilité (S) et le coefficient de partage carbone organique/eau (Schechter et al., 2012, Lundstedt, 2016 et Fiedler & Schramm, 1990)

Congénères	Poids moléculaire	Log Kow*	Log Koa*	Log Kaw*	Log S**	Log Koc** (mol/l)
PBDD						
Mono-BDD	263,1	5,07-5,1(5,08)	8,27-8,38 (8,33)	-3,31 à -3,18 (-3,24)	-6,12	4,39
Di-BDD	342,0	5,46-5,92 (5,65)	9,08-9,35 (9,23)	-3,83 à -3,30 (-3,58)	-7,24 à -6,90	4,74-5,22
Tri-BDD	420,9	5,89-6,41 (6,16)	10,0-10,3 (10,2)	-4,30 à -3,84 (-4,00)	-7,99	-
Tetra-BDD	499,8	6,36-7,04 (6,69)	10,9-11,2 (11,1)	-4,75 à -3,84 (-4,40)	-8,72	5,54
Penta-BDD	578,7	6,88-7,40 (7,19)	11,9-12,2 (12,1)	-5,07 à -4,66 (-4,87)	-9,45	5,87
Hexa-BDD	657,6	7,45-7,86 (7,69)	12,9-13,1 (13,0)	-5,50 à -5,14 (-5,33)	-	-
Hepta-BDD	736,5	8,09-8,16 (8,13)	13,9-14 (14)	-5,86 à -5,85 (-5,86)	-10,89	6,50
Octa-BDD	815,4	8,6	15	-6,35	-11,69	6,82
PBDF						
Mono-BDF	247,1	4,74-4,92 (4,83)	7,57-7,75 (7,66)	-2,97 à -2,65 (-2,82)	-5,42	4,08
Di-BDF	326,0	5,15-5,63 (5,35)	8,39-8,79 (8,58)	-3,44 à -3,05 (-3,23)	-6,25	4,47
Tri-BDF	404,9	5,54-6,19 (5,87)	9,35-9,72 (9,51)	-3,88 à -3,39 (-3,64)	-7,26	4,90
Tetra-BDF	483,8	5,99-6,7 (6,38)	10,3-10,6 (10,5)	-4,38 à -3,79 (-4,08)	-7,99	5,22
Penta-BDF	562,7	6,48-7,16 (6,88)	11,3-11,6 (11,4)	-4,84 à -4,27 (-4,55)	-8,71	5,54
Hexa-BDF	641,6	7,08-7,54 (7,36)	12,3-12,5 (12,4)	-5,33 à -4,89 (-5,06)	-9,43	5,86
Hepta-BDF	720,5	7,73-7,93 (7,79)	13,4-13,5 (13,4)	-5,75 à -5,5 (-5,61)	-	-
Octa-BDF	799,4	8,26	14,4	-6,18	-	-

*Schechter et al., 2012

**Fiedler & Schramm, 1990

5. Sources et voies de formation

5.1 Les sources de PBDD/F dans l'environnement

Les dioxines et les furanes sont des composés organiques halogénés formés essentiellement lors de phénomènes de combustion dont l'efficacité n'est pas maximale ou pour laquelle les technologies (refroidissement et traitements) mises en place ne permettent pas l'élimination efficace de ces composés.

Deux catégories de combustion peuvent être à l'origine des PBDD/Fs : les combustions contrôlées et les combustions incontrôlées. En combustion contrôlée, les principales sources émettrices sont les incinérateurs de déchets domestiques municipaux et de déchets industriels, ainsi que les installations de frittage et fonte de fer, d'aluminium et de cuivre, utilisant une part de métaux recyclés. En combustion incontrôlée, les sources émettrices à considérer sont les feux et incendies accidentels domestiques ou industriels (combustion de plastiques, de déchets électroniques, ...), le secteur du recyclage de plastiques contenant des RFBs et des PBDD/Fs, ainsi que celui du recyclage de matériaux électroniques (circuits imprimés, câbles, boîtiers, ...).

Une cartographie des flux halogénés (hors chlore) entrant dans les incinérateurs (RECORD, 2016), indique que la source principale de brome dans les déchets est issue des retardateurs de flamme bromés (RFB) étant donné leurs applications nombreuses et variées : équipements électriques et électroniques, bâtiments et construction, transport et textile. Le brome peut également être utilisé en applications industrielles sous forme de bromure d'hydrogène ou en intermédiaire de fabrication des produits agrochimiques et pharmaceutiques.

Des analyses réalisées sur les Equipements Electriques et Electroniques (EEE) ont été réalisées par le laboratoire SGS Multilab sous la direction de l'INERIS en 2017. Les catégories d'EEE les plus fréquemment bromées sont les gros appareils électroménagers (GEM), les jouets et les outils (>70% des équipements bromés), puis les petits appareils ménagers et les appareils d'éclairage (> 50% des équipements bromés) et finalement, les équipements audio et vidéo et d'information et de télécommunication (\pm 25% des équipements). Pour trois³ des sept⁴ catégories analysées, la présence de brome a été quantifiée à des concentrations supérieures à 2 000 mg/kg⁵ (INERIS, 2017c).

Les PBDD/F peuvent également être présents dans certains produits (textiles, équipements électroniques, mobiliers) sous forme d'impuretés lors de l'application de retardateurs de flamme (Hanari et al., 2006; Van Den Berg et al., 2013; R. Wang et al., 2018) et être émis sous forme gazeuse (OMS IPCS, 1998).

5.2 La formation des PBDD/F

Il existe trois voies de formation des PBDD/F à partir de RFB, toutes liées à un stress thermique (entre 50 et 250°C d'après Ortuño, Lundstedt, & Lundin, 2015) ou à une combustion :

- la formation à partir de précurseurs ;
- la formation selon la synthèse « de novo » ;
- la présence de PBDD/Fs contenus dans les RFB sous forme d'impuretés.

Plusieurs publications (Arnoldsson, Andersson, & Haglund, 2012b, 2012a; Haglund et al., 2007) évoquent également une voie de formation par certains organismes marins à partir de précurseurs présents dans l'environnement.

³ Outils électriques et électroniques, Eclairage, Gros appareil ménagers (GEM)

⁴ Outils électriques et électroniques, Eclairage, Gros appareil ménagers (GEM), Jouets, Audio-Video, Petits appareils en mélange (PAM), Equipement informatiques et de télécommunications (IT)

⁵ Les exploitants des centrales de tri doivent séparer ces RFB si la concentration totale de brome dans la fraction est connue comme étant > 2000 mg/kg, ou supposée être > 2000 mg/kg, ou si elle n'est pas déclarée.

5.2.1 La formation des PBDD/F à partir de précurseurs

La formation à partir de précurseurs commence avec des molécules dont la structure est similaire à celle des molécules finales.

Certains RFB sont directement transformés en PBDD/F, alors que d'autres le sont par l'intermédiaire de mécanismes plus complexes.

La **Figure 2** illustre les différentes voies de formation des PBDD/F à partir des PBDE. Pour les PBDE, la perte d'un atome de brome ou d'hydrogène en position-ortho, suivie par la fermeture du cycle est la voie la plus directe et la plus simple pour former des PBDF. Les PBDD sont quant à elles formées par l'insertion d'oxygène dans la molécule aromatique de PBDE par oxydation et fermeture du cycle. Dans la plupart des cas, le taux de transformation des PBDE en PBDF est considérablement supérieur à celui des PBDD. Mais en présence de métaux catalytiques tels que l'étain, le fer, le cuivre et le zinc, le taux de transformation peut s'inverser. Le taux global de formation des PBDD/F dans les résidus de pyrolyse varie en fonction du degré de bromation des PBDE : plus le degré de bromation sera élevé, plus le rendement diminuera (Zhang, Buekens, & Li, 2016).

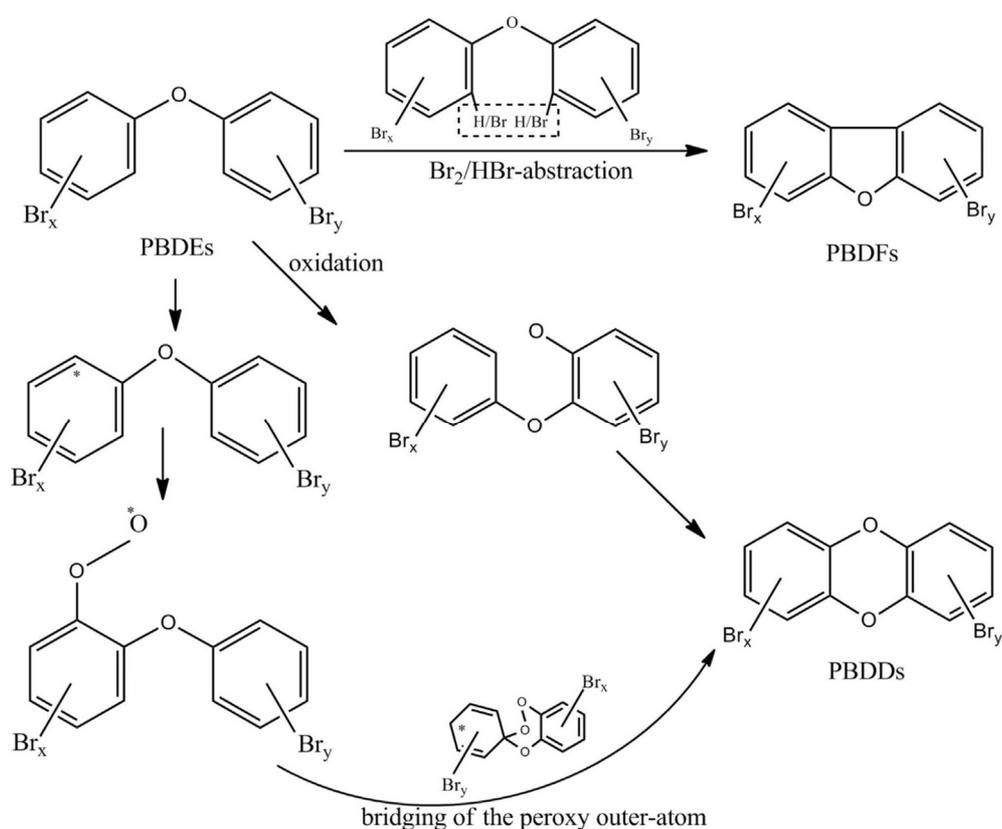


Figure 2 : Voies de formation des PBDD/Fs à partir de PBDE (Zhang et al., 2016)

Toutefois, pour la plupart des RFB, deux étapes sont nécessaires à leur transformation en PBDD/F, comme le montre la **Figure 3**.

Par exemple, la formation de PBDD/F à partir de TBBP-A passe par deux étapes :

1. la formation de précurseurs (bromophénols et bromobenzènes) par dégradation thermique du TBBP-A,
2. la condensation de ces précurseurs et la génération de PBDD/F.

Le taux de transformation des PBDE en PBDD et en PBDF par la thermolyse du TBBP-A est similaire. Mais le taux global de formation des PBDD/F en 2 étapes est lui de plusieurs ordres de grandeur inférieur au taux de formation en 1 étape (Zhang et al., 2016).

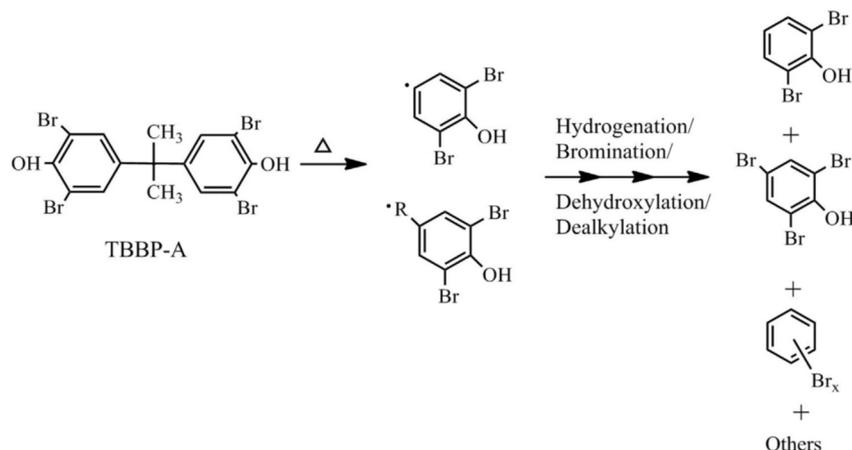


Figure 3 : Dégradation thermique du TBBP-A et formation de bromophénols et bromobenzènes (Zhang et al., 2016)

En fonction de la position de l'atome de brome sur l'anneau phénolique, le mécanisme de formation de PBDD/Fs à partir de bromophénols comme précurseur peut être subdivisé en deux étapes intermédiaires (**Figure 4**).

Ainsi, les bromophénols contenant des atomes bromés en position-ortho forment des PBDD en passant par des phénoxyphénols bromés, alors que les bromophénols contenant des atomes d'hydrogène en position-ortho forment des PBDF par l'intermédiaire de dihydroxybiphényl bromés. La formation de PBDD et de PBDF à partir des bromophénols dépend des catalyseurs et de la température de réaction. La quantité de PBDF par exemple augmentera en présence de matrice de polymères ou/et d'eau, alors que la présence d'étain, de fer, de zinc, de cuivre et d'oxydes métalliques favorisera la formation de PBDD (Zhang et al., 2016).

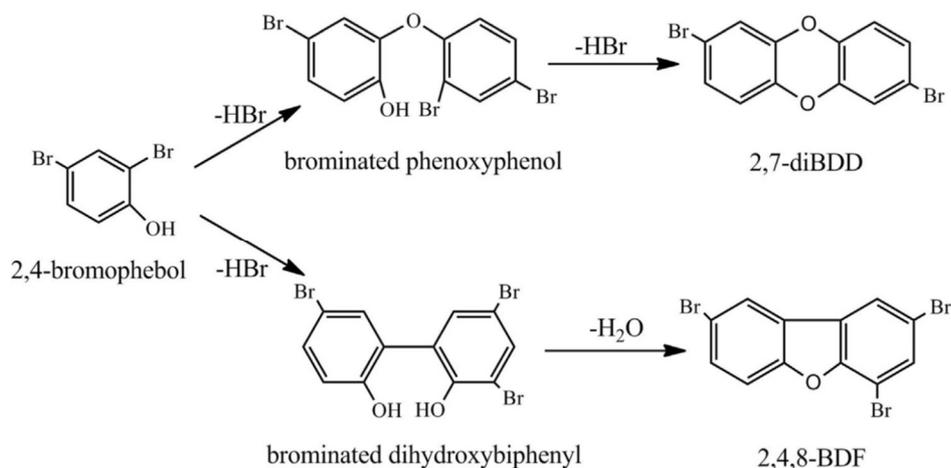


Figure 4 : Etapes intermédiaires pour la formation de PBDD/Fs à partir de bromophénols (Zhang et al., 2016)

Des articles de la littérature ont montré que des PBDE présents dans différentes matrices environnementales peuvent être transformés en PBDF après exposition aux UV (Pan, Tsang, Wang, Li, & Yang, 2016; Santos, Alves, & Madeira, 2016). Une étude a analysé la photo-dégradation du BDE-209 par le soleil sur un téléviseur. Au cours de la première semaine de l'expérimentation, les concentrations en hepta- et octa-BDF ont augmenté respectivement de 25 et 10 fois la quantité initiale puis ont diminué après une semaine d'exposition aux UV (Kajiwara, Noma, & Takigami, 2008).

5.2.2 La synthèse « De Novo »

La synthèse « de novo » est la formation de PBDD/F à partir du carbone organique résiduel et de composés bromés de masse moléculaire élevée provenant de combustions incomplètes, présents dans les cendres d'incinération. La formation selon la synthèse « de novo » se produit généralement dans la zone de refroidissement en postcombustion, zone dans laquelle les composés aromatiques

bromés ont été en grande partie détruits. Elle se produit également dans le cas de combustions ou de feux incontrôlés (Ortuno, N., Conesa, J. A., Molto, J., & Font, 2014).

D'après la littérature, la synthèse « de novo » semble être la principale voie de formation des PBDD/F dans les systèmes de combustion performants en conditions contrôlées (Weber & Kuch, 2003).

Des essais réalisés sur des installations de frittage⁶ n'ont pas permis d'observer de relations entre l'apport de PBDE et l'émission de PBDD/F, ce qui indique que les PBDE n'agissent pas comme des précurseurs des PBDD/F dans ce cas (Drage, Aries, & Harrad, 2014). La formation des PBDD/F a par contre fortement augmenté avec l'accroissement de la quantité de Bromure de potassium (KBr), ce qui signifie que la formation des PBDD/F a lieu principalement par l'intermédiaire de la synthèse « de novo » et est similaire à celle des PCDD/F dans le cas des installations de frittage (Drage et al., 2014). Cette observation ne semble pas généralisable à l'ensemble des activités et process susceptibles de générer des PBDD/F (cf. chapitre 5.3). L'analyse des profils des congénères des PBDD/F de cette même étude, montre clairement que les PBDF représentent plus de 90 % des émissions en PBDD/F. Ces résultats rejoignent ceux obtenus pour les PCDF, qui constituent plus de 87 % des émissions en PCDD/F. Le fait que les PBDF et les PCDF soient prédominants au niveau des émissions des sites de frittage, laisse supposer que les deux types de composés sont formés suivant le même mécanisme.

La bibliographie existante montre que la plupart des études sont centrées sur la formation des PBDD/F à partir de précurseurs ; peu d'étude concernant la synthèse « de novo ».

5.2.3 Les PBDD/Fs non détruits après un feu ou après un autre traitement

Les mélanges commerciaux de PBDE peuvent contenir des PBDF (principalement des Octa-, Hepta-, et Hexa-BDF) sous forme d'impuretés, à des concentrations de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de nanogrammes par gramme. Les composés aromatiques bromés sont en grande majorité détruits thermiquement lors de la combustion du fait de leurs liaisons C-Br faibles. Toutefois, après une combustion incontrôlée ou un feu accidentel, certains PBDD/F présents à l'état d'impuretés peuvent être retrouvés dans les cendres et les gaz émis.

5.2.4 Une potentielle voie de formation naturelle des PBDD

En plus des sources anthropogéniques de dioxines bromés, la littérature évoque également une voie de formation biologique. Certains PBDD faiblement bromés (Tri-PBDD et Tetra-PBDD) (**Figure 5**) seraient ainsi formés par l'intermédiaire de polluants précurseurs présents dans l'environnement aquatique, et bioaccumulés dans certaines espèces aquatiques telles que les poissons et les crustacés.

⁶ Le frittage consiste à monter en température une poudre métallique sans la faire fondre, afin de souder les grains entre eux.

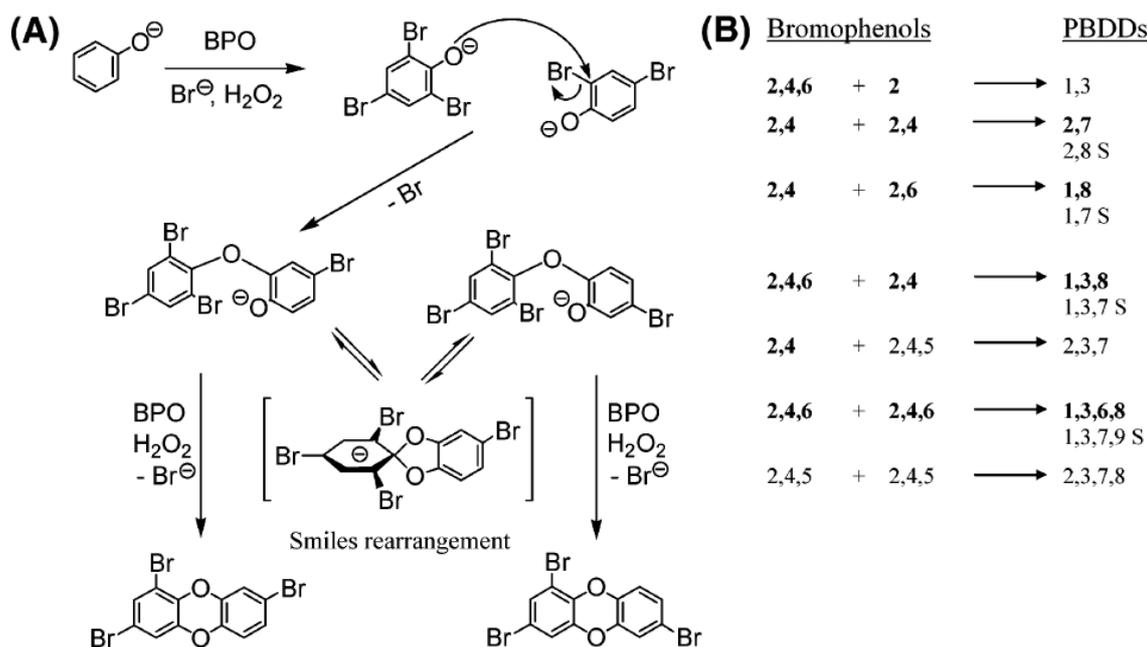


Figure 5 : Proposition de voie de synthèse biologique pour les PBDDs.

(A) Schéma de la biosynthèse du 1,3,7-TrBDD et 1,3,8-TrBDD à partir de 2,4-dibromophénols et 2,4,6-tribromophénols, par l'intermédiaire de bromopéroxydase.

(B) Bromophénols précurseurs des PBDDs, étapes intermédiaires pour la formation de PBDD/Fs à partir de bromophénols (Haglund et al., 2007)

Une hypothèse de formation des PBDDs par voie biosynthèse en deux étapes a été formulée (Haglund et al., 2007) :

1. Dans un premier temps, les enzymes bromopéroxydases (BPO) catalyseraient la bromation d'hydrocarbures. Cette catalyse permettrait la formation de 2-Bromophénol (BP), de 4-BP, de 2,4-dibromophénol (DBP), de 2,6-DBP et de 2,4,6-tribromophénol (TrBP) ;
2. Ces bromophénols seraient ensuite dans un second temps, assemblés par l'intermédiaire d'enzymes bromopéroxydase pour former *in fine* différents congénères des PBDD.

La diversité des congénères obtenus s'expliquerait par un « réarrangement de Smiles⁷ » entre les deux étapes citées ci-dessus.

5.3 Paramètres influençant la voie de formation majoritaire des PBDD/F

Il semblerait que la voie préférentielle de formation des PBDD/F soit dépendante des conditions de combustion (Weber & Kuch, 2003). Ainsi, d'après Weber & Kuch, la synthèse « de novo » est prédominante pour les PBDD/F dans les zones de refroidissement d'incinérateurs performants tandis que pour les processus de production (pyrolyse de plastiques,), les centres de traitement des déchets et les feux accidentels, c'est la voie des précurseurs qui est la voie principale de formation des PBDD/F (Weber & Kuch, 2003).

La quantité de PBDD/F formés varie en fonction du type de matériau et en particulier de sa teneur en composés bromés et en particulier de sa teneur en RFB. Pour la voie de précurseurs, cette

⁷ Les réactions de réarrangement (ou réactions de transposition) forment une classe de réactions organiques dans lesquelles le squelette carboné d'une molécule subit un réarrangement pour donner un isomère de constitution (les deux molécules ont la même formule brute mais des formules développées différentes). La plupart du temps, une réaction de réarrangement permet de déplacer un substituant, d'un atome à un autre atome de la même molécule (Smith & March, 2006). Par exemple sur la **Figure 5**, l'atome de brome change de position.

quantité augmente notamment en présence : de matrice de polymère, d'eau, de Sb_2O_3 et de Fe_2O_3 (Zhang et al., 2016).

Certains précurseurs des PBDD/F, les PBDE, sont inscrits sur la l'annexe A des polluants organiques persistants encadrés par la convention de Stockholm :

- Tetrabromodiphényle éther ;
- Pentabromodiphényle éther ;
- Hexabromodiphényle éther ;
- Heptabromodiphényle éther ;
- Decabromodiphényle éther (c-DBDE).

Cette annexe regroupe les substances qui doivent être éliminées aussi bien en termes de production que d'usage à quelques exceptions près détaillées pour chaque substance sur le site internet de la convention de Stockholm ⁸. La restriction de l'usage de ces précurseurs devrait permettre de limiter la formation de PBDD/F.

5.4 Formation des PXDD/F

La co-combustion de matériaux contenant du brome et du chlore (par exemple un feu accidentel de produits contenant des RFB et du PVC⁹) conduit à la formation de PXDD/F, c'est-à-dire des dioxines et furanes substitués à la fois par du chlore et du brome (Saeed, Altarawneh, & Dlugogorski, 2015; Weber & Kuch, 2003).

6. Emissions atmosphériques de PBDD/F lors de la combustion

L'utilisation des retardateurs de flamme bromés s'étant répandue au cours de ces 30 dernières années, il n'est plus rare de les retrouver dans les déchets des sites d'incinération municipaux et avec les métaux recyclés par traitement thermique en métallurgie.

Comme vu précédemment, l'émission de dioxines et furanes bromés est influencée par de nombreux paramètres, dont le type de combustion et le type de matériau.

6.1 Combustion contrôlée

Dans le cas de la combustion contrôlée, la voie préférentielle de formation des PBDD/F semble être la voie de formation à partir des précurseurs (Weber & Kuch, 2003).

Les secteurs émetteurs de PBDD/F en combustion contrôlée qui reviennent régulièrement dans la littérature, concernent les sites municipaux d'incinération de déchets solides, les incinérateurs de déchets industriels et les installations de recyclage de métaux par traitement thermique (fonte ou frittage).

Peu d'informations ou de retours d'expérience sur les taux d'abattement des molécules halogénées sont disponibles, que ce soit auprès des fournisseurs de technologies ou des exploitants (RECORD, 2016).

Cependant, d'après les quelques mesures à l'émission recensées dans la littérature, les rendements de dégradation peuvent aller de 90 % à 99,99 % selon les sites et les études (Zhang et al., 2016). Malgré ce rendement élevé, il est tout de même possible de retrouver des PBDD/F dans les fumées émises à des concentrations supérieures aux limites de quantification.

Quelques résultats de mesures de PBDD/F dans les émissions gazeuses de cheminées de différents sites (incinération, recyclage de métaux, ...) pour la plupart issues d'Asie orientale et d'Europe ont été résumés dans le **Tableau 2**.

⁸ <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>

⁹ PVC : polychlorure de vinyle

Concernant les unités de traitement thermique des déchets d'ordures ménagères (UIOM), les émissions dépendent des caractéristiques des déchets traités, et notamment de leur teneur en retardateurs de flamme bromés (RFB).

Une campagne de mesure sur les fumées en sortie d'UIOM a été réalisée en France par l'INERIS en 2017. Des analyses en PBDD/F ont été réalisées sur 14 installations jugées représentatives du parc français.

Par comparaison aux valeurs réglementaires des dioxines chlorées, les teneurs brutes en PBDD/F sont toutes inférieures à $0,05 \text{ ng/m}_0^3 \text{ sec}$ à 11% d'O₂ à l'exception des valeurs mesurées à l'émission de deux UIOM. Toutes les valeurs en équivalent toxique (en retenant des facteurs équivalents toxiques identiques à ceux des PCDD/F) sont également inférieures à $0,01 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 11% d'O₂ à l'exception d'une valeur ($0,059 \text{ ng I.TEQ/m}_0^3$ à 11% d'O₂). Les quelques fortes concentrations brutes mesurées sont en général liées à la présence de congénères comprenant 8 atomes de chlore faiblement toxique, ce qui fait que l'impact sur les valeurs en équivalent toxique est faible.

Ces résultats ont montré que ces installations n'étaient pas de nature à changer l'appréciation du risque sanitaire pour les populations autour des installations, sauf si ces émissions se surajoutent dans une situation où les niveaux d'émission sont déjà proches des valeurs repères de risque usuelles (INERIS, 2019b).

Deux publications taiwanaises rapportent la mise en œuvre de mesures de concentrations en PBDD/F en sortie d'UIOM. La première étude datant de 2007 a permis la mesure des concentrations en PBDD/F dans les gaz de combustion de 9 installations. Les concentrations pour 7 PBDD/F étaient de $2,2 \text{ pg/Nm}^3$ et de $0,557 \text{ pg TEQ/Nm}^3$ (L. C. Wang, Hsi, Wang, Lin, & Chang-Chien, 2010). Lors d'investigations sur deux installations en 2008, les auteurs de la seconde étude avaient mesuré, pour 12 PBDD/F, des concentrations dans les fumées de $88,1 \text{ pg/Nm}^3$ et $65,3 \text{ pg/Nm}^3$ respectivement et $3,14$ et $1,9 \text{ pg TEQ/Nm}^3$ (L. C. Wang & Chang-Chien, 2007).

Tableau 2 : Concentrations en dioxines et furanes bromés (PBDD/Fs) présents dans les émissions de cheminées, pour différents procédés de traitement thermique industriel (M. Wang et al., 2016; Zhang et al., 2016)

	Procédés industriels thermiques	Nombre d'échantillons	Concentration en PBDD/F (pg/Nm ³) ¹⁰		Source	Pays
M. Wang et al., 2016	Incinérateur municipal de déchets	7	65-88	TeBDD/F à OBDD/F	Lin Chi Wang, Hsi, Wang, Lin, & Chang-Chien, 2010	Taiwan
	Procédé Linz-Donawitz (LD)	15	36-183	TeBDD/F à OBDD/F	S. Li et al., 2015	Chine
	Four à arc électrique	6	20-2780	TeBDD/F à OBDD/F	Lin Chi; Wang, Wang, Hsi, & Chang-Chien, 2010	Taiwan
	Procédé de frittage du minerai de fer	5	183-3010	TeBDD/F à OBDD/F	Lin Chi; Wang et al., 2010	Taiwan
	Procédé de frittage du minerai de fer	15	370-710	TeBDD/F à HxBDD/F	Drage et al., 2014	Royaume Uni
	Procédé de recyclage du cuivre par fusion	8	115-559	TeBDD/F à OBDD/F	M. Wang et al., 2015	Chine
	Procédé de recyclage du cuivre par fusion	1	2500	TeBDD/F à HxBDD/F	Du, B., Zheng, M., Tian, H., Liu, A., Huang, Y., Li, L., Su, 2010	Chine
	Procédé de recyclage de l'aluminium par fusion	1	560	TeBDD/F à HxBDD/F	Du, B., Zheng, M., Tian, H., Liu, A., Huang, Y., Li, L., Su, 2010	Chine
	Procédé de recyclage de l'aluminium par fusion	15	144-4573	TeBDD/F à OBDD/F	M. Wang et al., 2016	Chine
Zhang et al., 2016	Incinérateur de déchets municipaux – de grande taille (moyenne)	9	2,28	TeBDD/F à HxBDD/F	Lin Chi Wang & Chang-Chien, 2007	Taiwan
	Incinérateur de déchets municipaux-1– de petite taille	1	3,22	TeBDD/F à HxBDD/F	Lin Chi Wang & Chang-Chien, 2007	Taiwan
	Incinérateur de déchets municipaux-2– de petite taille	1	11,5	TeBDD/F à HxBDD/F	Lin Chi Wang & Chang-Chien, 2007	Taiwan
	Incinérateur de déchets industriels (moyenne)	9	18,2	TeBDD/F à HxBDD/F	L. C. Wang & Chang-Chien, 2007	Taiwan
INERIS, 2019	Unités de traitement thermique de déchets (UIOM) provenant d'ordure ménagère	27	<LQ ¹¹ -1 240	TeBDD/F à OBDD/F	INERIS, 2019	France

¹⁰ Les valeurs des concentrations correspondent à la somme des concentrations mesurées pour les molécules indiquées dans la colonne adjacente.

¹¹ entre 1 et 10 pg/Nm³ en fonction des points de prélèvement

La littérature rapporte que les incinérateurs de déchets municipaux, bien que traitant généralement des déchets ménagers, peuvent également traiter des déchets industriels. En fonction de l'apport en déchets industriels, les émissions en PBDD/F peuvent varier. Afin de démontrer cette influence, une comparaison des concentrations à l'émission a été menée entre deux sites d'incinération de déchets municipaux au Sud de Taïwan, pour lesquels les proportions de déchets ménagers et de déchets industriels, étaient différentes. Le site 1 traitait 40% de déchets municipaux et 60% de déchets industriels, et le site 2, 80% de déchets municipaux et 20% de déchets industriels. Les concentrations en PBDD/F mesurées sur le site 1 étaient de 1,3 à 5,7 fois plus élevées que celles du site 2, qui traitait moins de déchets industriels (L. C. Wang, Hsi, et al., 2010).

Les matériaux recyclés en raison des métaux qu'ils contiennent peuvent être une source d'émission de PBDD/F du fait de la présence de RFB dans les plastiques, peinture et autres matières qui les constituent. Des contrastes notables en termes d'émissions en sortie de cheminées ont ainsi été mises en évidence entre deux sites de recyclage d'aluminium en Chine du fait de différences de traitement de l'aluminium recyclé. Le site 1 dont l'aluminium n'a été que séché émettait 3,5 ng/Nm³ de PBDD/F, alors que le site 4 dont l'aluminium avait subi une série de prétraitements¹³ émettait 20 fois moins de PBDD/F, soit 0,2 ng/Nm³. Cette différence de concentrations à l'émission montre la nécessité de prétraiter les déchets métalliques avant de les recycler, mais également l'influence de la composition de ce qui est incinéré/fondu sur les émissions (M. Wang et al., 2016).

La plupart des études sur les émissions de PBDD/F à partir d'incinérateurs de déchets et d'installations de traitement thermique de métaux montrent que les concentrations en PBDF sont beaucoup plus élevées que celles en PBDD, et ce généralement d'un facteur 10, voire plus. Ainsi, l'étude des émissions de deux sites de frittage de minerai de fer au Royaume-Uni a mis en évidence une concentration moyenne en PBDF et en PBDD respectivement de 0,66 ng/Nm³, et 0,05 ng/Nm³, soit une contribution moyenne des PBDF de l'ordre de 93 % aux émissions totales en PBDD/F. Le 2,3,7,8-TeBDF, le 1,2,3,7,8-PeBDF et le 2,3,4,7,8-PeBDF sont les composés majoritairement mis en évidence, représentant respectivement 32 %, 31% et 28 % des émissions totales en PBDD/F (Drage et al., 2014).

Par ailleurs, un grand nombre d'études indiquent que les émissions en PBDD/F sont beaucoup plus faibles que les émissions en PCDD/Fs. Une étude conduite sur 75 sites d'incinération de déchets au Japon, a montré que le ratio des concentrations en PBDD/F sur celles en PCDD/F était de 0,519 % (soit 0,005). Ces proportions peuvent être inversées dans le cas de l'incinération de déchets pauvres en chlore et riches en brome, tels que les circuits imprimés (Zhang et al., 2016).

Les émissions présentées ci-dessus sont principalement liées aux concentrations dans l'air en sortie de cheminée, mais des valeurs de PBDD/F ont également été quantifiées au niveau des cendres volantes. L'étude conduite sur 75 sites d'incinération de déchets au Japon a montré une concentration en PBDD/F de 0,3 ng/g, et un ratio PBDD/F sur PCDD/F de 0,027 %.

La répartition du brome entre les différentes sorties de l'incinérateur (mâchefers, gaz de combustion, cendres sous chaudière, cendres volantes, eaux de lavage) dépend de (RECORD, 2016) :

- **La température de combustion ;**
- **Du contenu en brome des déchets (les déchets industriels semblent augmenter la concentration de PBDD/F à l'émission) ;**
- **De la présence de métaux (provenant des déchets) dans les gaz de combustion non-traités ;**
- **De la conception thermique et de la dynamique des fluides de l'installation.**

6.2 Combustion incontrôlée

6.2.1 Feux de décharges

La littérature rapporte l'existence de phénomènes de combustion incontrôlée de déchets domestiques mis en décharge, sources d'émission de PBDD/F, du fait des retardateurs de flamme

¹³ L'aluminium a été trié pour retirer les matériaux plastiques, nettoyé pour retirer la saleté et l'huile, décapé pour retirer les peintures et les revêtements, broyé, et enfin séché pour dégrader la matière organique restante.

bromés qu'ils contiennent. Une étude menée à Mexico sur des déchets domestiques brûlant à ciel ouvert a indiqué des émissions variant de 87 à 1578 ng TEQ/kg_{carbone brûlé}, avec une moyenne de 470 ng TEQ/kg_{carbone brûlé} (Gullett, B. K., Wyrzykowska, B., Grandesso, E., Touati, A., Tabor, D. G., & Ochoa, 2010)¹⁴. D'après la revue de la littérature, il s'agirait de la seule étude traitant des émissions de PBDD/Fs dans le cas de feux de décharges.

La proportion similaire en masse molaire moyenne de brome, observée pour les PBDE (69,4%) et les PBDF détectés (71,2%), a également permis de confirmer que dans ce cas de figure, les PBDE sont la source des PBDF. De plus, la configuration similaire de la bromation (position similaire des atomes de brome) pour les PBDF et les PBDE, suggère que les PBDD/F peuvent provenir des impuretés présentes dans les RFB.

6.2.2 Feux accidentels

Les PBDD/F sont également formés lors de feux accidentels, qu'ils soient industriels ou domestiques. Les valeurs de concentrations en PBDD/F dans les gaz lors de feux ne sont pas très nombreuses dans la littérature, et la majorité des études réalisées s'est concentrée sur les résidus de suie. Le **Tableau 3** rapporte quelques-unes des valeurs mesurées dans les gaz pendant et après cinq feux accidentels.

Tableau 3 : Concentrations en dioxines et furanes bromés (PBDD/F) dans le cas de feux domestiques accidentels (Zhang et al., 2016)

Echantillons	Gaz (ng/m ³)				Cendres (ng/kg)				
	1	2	3	5	1	2	3	4	5
PCDD/Fs	28,77	5,78	1,14	11,98	2737	995	682	54418	606
PBDDs	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<50	160	<50	80	<50
PBDFs	<0,1	<0,1	<0,1	3,4	300	27280	530	420	920
PBDD/Fs	<0,1	<0,1	<0,1	3,8	300	27440	530	490	920

Parmi les quatre échantillons de gaz analysés, seul le cinquième feu accidentel étudié présente des concentrations supérieures aux limites de quantification. Ce dernier permet de voir que la contribution des PBDF aux émissions totales en PBDD/F est en moyenne de 89,5%, à l'instar des combustions contrôlées. Par ailleurs, les concentrations en PBDD/F dans les gaz sont très inférieures à celles des PCDD/F, pour tous les échantillons.

La combustion de différents matériaux a été menée dans une galerie incendie afin de reproduire les conditions des feux accidentels. Des mesures à l'émission ont permis d'analyser les PCDD/F et les PBDD/F émis (INERIS, 2019a). Les résultats de cette étude expérimentale confirment l'émission de PBDD/F lors du brûlage de déchets contenant des composés bromés. Il ressort de cette étude la nécessité de considérer comme substances d'intérêt les dioxines et furanes bromés dans le cadre de la stratégie de prélèvements et d'analyses en situation post-accidentelle après un incendie, selon les matériaux brûlés.

6.2.3 Recyclage de déchets électroniques

Une grande partie des déchets électroniques des pays industrialisés est recyclée en Asie, pour récupérer les métaux précieux qu'ils contiennent, en utilisant des techniques bien souvent rudimentaires, telles que la combustion à l'air libre de câbles et circuits imprimés.

Ces déchets électroniques sont une source importante de retardateurs de flamme bromés, étant donné qu'environ 30% de leur masse sont des plastiques contenant des RFB. Les deux principales familles de RFB utilisées pour ces composants électroniques et câbles sont les PBDE et les TBBP-

¹⁴L'étude de Gullett et al. (2010) est la première étude à avoir traité du sujet des feux de décharge et à avoir fait des mesures d'émissions en PBDD/Fs dans ce contexte.

A, qui, comme cela a été vu précédemment, favorisent toutes deux largement la formation de PBDD/Fs (Zhang et al., 2016).

Des mesures de l'air ambiant autour de zones connues pour ces activités, comme Guiyu en Chine, ont mis en évidence des concentrations en PBDD/Fs allant de 8,12 à 461 pg/m³ (Zhang et al., 2016).

En général, les concentrations en PBDF dans les émissions atmosphériques lors de la combustion (contrôlée ou incontrôlée) sont beaucoup plus élevées que celles en PBDD. Cette observation s'explique en partie par la transformation des PBDE présents dans les matériaux incinérés.

7. Présence et devenir des PBDD/PBDF dans l'environnement et expositions humaines

Comme les dioxines et furanes chlorés, les PBDD/F sont des composés très lipophiles (cf. chapitre 4). Quoique moins persistants dans l'environnement, ils s'accumulent dans les milieux et les organismes vivants et ainsi peuvent se retrouver dans les chaînes trophiques.

Le présent chapitre s'appuie en grande partie sur les concentrations en PBDD/F dans les différents milieux qui ont été compilées dans un document de synthèse de l'Agence suédoise de l'Environnement en 2016 (Lundstedt, 2016). Les nombreuses études menées en Asie hormis celles concernant le Japon n'ont pas été incluses dans le présent rapport car elles sont jugées moins représentatives des concentrations en PBDD/F dans les compartiments environnementaux en France.

7.1 Présence et devenir de PBDD/F dans l'environnement

Très peu de données sont disponibles sur le devenir des dioxines et furanes bromés dans l'environnement. Leurs propriétés physico-chimiques suggérant des similitudes avec les dioxines et furanes bromés, on s'attend à ce qu'ils soient trouvés majoritairement dans les compartiments riches en carbone ou en lipides (OMS IPCS, 1998). A l'instar des dioxines chlorées, une grande variation des demi-vies peut être attendue en fonction des conditions de l'environnement et des milieux considérés (INERIS, 2006).

La persistance dans l'environnement des PBDD/F apparaît moindre que celle des PCDD/F, car ils sont plus sensibles aux biotransformations : la liaison covalente d'un atome de brome sur le cycle benzénique n'est pas aussi forte que celle d'un atome de chlore car ils sont sensibles aux ultraviolets (INSERM, 2000).

7.1.1 Présence de PBDD/F dans l'air extérieur

Un rapport d'Airparif en 2018 (AIRPARIF, 2018) présente des mesures de concentrations en PBDD/F dans l'air en région francilienne dans différentes zones : zone urbaine (témoin), à proximité de centres d'incinération et à proximité de zones potentielles d'émissions diffuses (brûlages non maîtrisés). Sur les quatre localisations, trois présentent des concentrations en PBDD/Fs comprises entre 15 et 22 fg TEQ/m³ (entre 0,3 et 0,8 pg/m³bruts) tandis que la concentration sur une des deux zones à proximité de sources potentielles d'émission diffuses est de 103 fg TEQ/m³ (correspondant à 3,5 pg/m³bruts).

Les concentrations mesurées en PCDD/F lors de cette même campagne ont montré que les niveaux de dioxines et furanes chlorés et bromés ne sont pas toujours corrélés pour un même site. La part des dioxines bromées est variable selon les sites, elle représente entre 25 et 71% en moyenne en équivalents toxiques. La présence des PBDD/F sur certains sites pourrait être liée à des combustions non maîtrisées (potentiels brûlages de déchets ou autres sources).

En 2014, une enquête conduite pour Agence suédoise de l'Environnement (Remberger, Kaj, & Hansson, 2014) a permis la mesure de concentrations en PBDD/F dans l'air extérieur en Suède (Råö et Göteborg) et en Finlande (Pallas). Les résultats de cette enquête sont présentés dans le **Tableau 4**. Des échantillons ont été prélevés à Råö¹⁵, entre mars 2011 et mars 2012, sur la côte ouest suédoise pour disposer de valeurs de fond de l'air ambiant (échantillon témoin), les concentrations sont comprises entre 0,007 et 0,7 pg/Nm³. Une étude de 1992 réalisée en Caroline du Nord (USA) a quantifié les PBDD/F dans l'air ambiant extérieur à des concentrations variant de 0,3 à 3 pg/m³ (Harless, Lewis, McDaniel, Gibson, & Dupuy, 1992).

¹⁵ Station EMEP faisant partie du programme de co-opération pour la surveillance et l'évaluation de la transmission de longue portée des polluants de l'air en Europe

Tableau 4 : Concentrations en PBDD/F dans l'air ambiant extérieur (Lundstedt, 2016)

Localisation (Date)	Σ PBDD/F (pg/Nm ³)	Source
Zone rurale		
Råö, Suède (2011-2012)	0,0072-0,69	Remberger et al., 2014
Pallas, Finlande (2011-2012)	0,014-0,030	Remberger et al., 2014
Zone urbaine		
Göteborg, Suède (2011-2012)	0,0025-0,086	Remberger et al., 2014
Durham, NC, USA	0,3-3 pg/m ³	Harless et al., 1992
Kyoto, Japon (2000-2001)	1,8-12,1 pg/m ³	Hayakawa, Takatsuki, Watanabe, & Sakai, 2004
Osaka, Japon	4,2-17 pg/m ³	Watanabe, Kashimoto, & Tatsukawa, 1995
Région parisienne (Paris, Ivry, Saint-Ouen, Villeneuve-Saint-Georges, Montreuil), France	0,1-22,3 pg/m ³	AIRPARIF, 2018

Les dépôts atmosphériques ont également été analysés à Råö. À l'exception des données du mois de mars 2011, les retombés atmosphériques en PBDD/F présentent les mêmes variations saisonnières que les concentrations dans l'air. Les gammes de concentrations étaient comprises entre 2,2 et 39 pg/m² jour pour les PBDD et entre 12 et 430 pg/m² jour pour les PBDF.

Concernant le devenir des différents congénères bromés dans l'air, la plupart des composés pentavalents et hexavalents ainsi que 60% du tetra-BDD/BDF sont associés à la phase particulaire et seulement une petite partie est volatilisée et est présente dans la phase gazeuse (OMS IPCS, 1998).

Il est admis que les dioxines émises dans l'atmosphère sont majoritairement présentes sous forme particulaire et peuvent être transportées sur de longues distances avant de se déposer. La répartition entre la phase particulaire et la phase gazeuse dépend du degré de bromation (OMS IPCS, 1998).

7.1.2 Présence de PBDD/F dans les sols

Les sols constituent le réceptacle ultime des dépôts de dioxines et furanes. A l'instar des dioxines et furanes chlorés, les mesures de PBDD/F qui y sont effectuées doivent permettre de refléter un cumul des pollutions.

D'après des données collectées en Suède (Lundstedt, 2016) sur des sols dans des zones rurales et urbaines, les concentrations en PBDD/Fs sont souvent plus élevées dans les sols prélevés en zone urbaine que dans les sols en zone rurale (cf. **Tableau 5**). De plus, les concentrations retrouvées dans les sols à proximité d'usines de recyclage où un incendie accidentel a eu lieu (concentrations comprises entre 0,085 et 1 300 ng/g MS), sont nettement supérieures aux valeurs de fond constatées par ailleurs (0,011 et 0,28 ng/g MS).

Tableau 5 : Concentrations en PBDD/Fs dans les sols dans différents environnements (zones rurale, urbaine et industrielle) (Lundstedt, 2016)

Localisation	Σ PBDD/F (ng/g, matière sèche)	Source
Zone rurale		
Lanna, Suède	0,028-0,054	Lundstedt, 2012
Zone urbaine		
Umeå et Norrköping, Suède	0,011-0,22	Lundstedt, 2012
Kyoto, Japon	0,28	Hayakawa et al., 2004
Sol après un incendie dans une usine de recyclage		
Ontario, Canada	8,6-180	Myers, Mabury, & Reiner, 2012
Norrköping, Suède	0,085-1 300	Lundstedt, 2012
Lanna, Suède	0,37-6,7	Lundstedt, 2012

Peu de données sont disponibles sur le devenir des PBDD/F dans les sols. Les PCDD/F n'étant pas très mobiles dans le sol, ils se retrouvent au niveau de l'horizon supérieur du sol (0-10 cm) (BRGM, 2005). Le même comportement pourrait être attendu pour les PBDD/F. Une demi-vie de 3-6 mois a été estimée pour les isomères du tetraDBB à la surface du sol. Comparés aux composés chlorés, ils sont plus sensibles aux UV (OMS IPCS, 1998).

7.1.3 Présence de PBDD/F dans les milieux aquatiques

Les dépôts atmosphériques, l'érosion par les eaux des sols pollués (par exemple au cours d'inondation de cours d'eau) ainsi que les rejets aqueux d'industrie émettant du brome représentent les différents flux pouvant expliquer la présence de dioxines bromées dans les milieux aquatiques.

7.1.3.1 Dans les eaux

Il est admis que les dioxines et les furanes sont peu solubles dans l'eau (cf. chapitre 4). Leurs niveaux de concentrations dans l'eau sont généralement très faibles, voire négligeables (INERIS, 2006).

Très peu de données de concentrations en PBDD/F existent pour les matrices eau souterraine et eau de surface et les données européennes sont encore plus rares.

Quelques données sur les effluents d'entrée et de sortie d'une station d'épuration révèlent des gammes de valeurs du même ordre de grandeur : entre 0,18 et 0,26 ng/l, pour les effluents d'entrée, et entre 0,17 et 0,26 ng/l, pour les effluents de sortie (Remberger et al., 2014). Trois échantillons ont également été prélevés sur des eaux d'extinction d'incendie. Ces échantillons présentent des concentrations plus élevées en furanes bromés (28-45 ng/l) qu'en dioxines bromées (0,23-0,35 ng/l) (Lundstedt, 2016).

Entre 1999 et 2001, Litten, McChesney, & Hamilton (2003) ont étudié l'impact des attentats du 11 septembre 2001 sur les concentrations en PBDD/F dans les eaux utilisées pour nettoyer les rues des cendres et de la poussière. Avant septembre 2001, les concentrations en PBDD/F (congénères de tetra- à hexa-) dans l'eau des rivières encadrant l'île de Manhattan (Hudson et East River) étaient comprises entre 0,06 et 5,2 pg/l. Les concentrations observées dans les eaux de surface, utilisées pour lessiver les rues et les gravats après l'attentat, étaient comprises entre 263 et 5 300 pg/l (Litten et al., 2003).

Dans les deux études mentionnées ci-dessus, les furanes bromés sont les composés majoritairement quantifiés tandis que les dioxines bromées ne le sont pas toujours ou à des concentrations plus faibles.

7.1.3.2 Dans les sédiments

En raison de leur faible solubilité et de leur affinité pour les colloïdes, les dioxines pénétrant dans les systèmes aquatiques s'associent préférentiellement aux particules en suspension et s'adsorbent sur les couches superficielles des sédiments et peuvent ainsi se retrouver enfouies. Des phénomènes physiques (vents, vagues et courants) ou biologiques (agitation des sédiments par la faune aquatique) peuvent remettre les sédiments en suspension. Les dioxines peuvent alors entrer dans les chaînes alimentaires aquatiques (InVS & AFSSA, 2005).

Le **Tableau 6** présente différentes gammes de concentrations en PBDD/F mesurées dans les sédiments.

Les concentrations mesurées en Suède sont du même ordre de grandeur entre les sédiments marins et les sédiments d'eau douce.

Dans une étude suédoise réalisée en 2005 (Hagberg, Grahn, van Bavel, & Lindstrom, 2005), les concentrations en PBDD/F entre les sédiments prélevés dans un lac en zone rurale et un lac en zone urbaine étaient du même ordre de grandeur. Cependant, d'autres mesures réalisées sur les sédiments d'une rivière en zone urbaine présentaient des concentrations supérieures (d'un facteur 5 à 20) à celle des sédiments du lac en zone rurale (cf. **Tableau 6** et Lundstedt, 2012).

Tableau 6 : Concentrations en PBDD/F dans les sédiments (Lundstedt, 2016; Arnold Schecter et al., 2012)

Localisation	Σ PBDD/F (ng/g, matière sèche)	Source
Sédiments d'eau douce		
Lacs en zone urbaine et rurale, Suède	0,44-0,54	Hagberg, Grahn, van Bavel, & Lindstrom, 2005*
Lac en zone rurale, Suède	0,082-0,085	Lundstedt, 2012*
Rivière en zone urbaine, Suède	0,41-1,7	Lundstedt, 2012*
Étangs et cours d'eau après un incendie, Suède	0,061-8,7	Lundstedt, 2012*
Rivières autour de la ville de New York City, USA (1999-2001)	0,046-0,26	Litten, McChesney, & Hamilton, 2003**
Sédiments marins		
Sur la côte et au large de la Suède	0,05-10	Dang, 2009*
Baie de Tokyo, Japon	0,0052-0,070	Choi et al., 2003
Osaka, Japon	0,0041-0,077	Ohta et al., 2002
Osaka, Japon	0,0024-0,59	Takigami, Sakai, & Brouwer, 2005

*Lundstedt, 2016

**Schecter et al., 2012

Les concentrations les plus élevées dans les sédiments ont été mesurées en Suède dans des étangs et cours d'eau après un incendie (Lundstedt, 2012).

7.1.4 Présence de PBDD/F dans la chaîne alimentaire

Compte-tenu de leur caractère lipophile et de leur résistance à la métabolisation, les dioxines et furanes tendent à s'accumuler dans les graisses (INERIS, 2017b). Le lait ou les œufs produits par les animaux d'élevage constituent la voie d'élimination principale de ces polluants chez ces animaux.

Les études portant sur le transfert dans la viande de bœuf, de porc ou du poulet de chair sont nettement moins nombreuses. Pourtant, en l'absence d'une voie d'élimination aussi importante que l'excrétion de lait ou d'œuf, la bioaccumulation des dioxines et furanes peut être plus importante. La concentration de polluant dans la viande de ces animaux est cependant limitée par une vitesse de croissance élevée du compartiment lipidique et une durée de vie limitée.

Comme indiqué précédemment, les PBDD/F pouvant être présents dans les milieux terrestres et aquatiques (sédiments marins et d'eau douce), ils sont susceptibles de contaminer aussi bien les chaînes alimentaires terrestres qu'aquatiques.

La contamination des végétaux par les dioxines et furanes peut mettre en jeu différents milieux sources et différents mécanismes de transfert (INERIS, 2017b). Outre l'apport de polluant par l'eau d'arrosage, les végétaux peuvent être contaminés :

- par le sol,
 - par transfert direct à partir du sol (transfert racinaire ou diffusion comme dans le cas des tubercules),
 - par dépôt de particules remises en suspension à partir du sol (« rainsplash »),
 - par volatilisation des polluants à partir du sol, puis absorption par la partie foliaire des végétaux.
- par l'air,
 - par dépôt de polluant sous forme particulaire,
 - par absorption foliaire des polluants sous forme gazeuse.

Selon les substances, les conditions environnementales et l'espèce végétale considérées, la contribution de ces différents mécanismes dans la contamination globale des végétaux varie. Pour les dioxines et furanes, les congénères ayant plus de 4 ou 5 atomes de chlore sont majoritairement sous forme particulaire (Jones, Sander, Wild, Burnett, & Johnston, 1992).

Parmi les articles identifiés concernant la contamination des chaînes alimentaires, une majorité concerne les chaînes alimentaires aquatiques.

Une étude menée sur les poissons de lacs de Grande Bretagne a montré la présence de PBDD/F dans ces derniers (Rose, Fernandes, Mortimer, & Baskaran, 2015). La valeur moyenne de la somme des concentrations en PBDD/F est de 0,034 pg OMS-TEQ/g de poids total, avec une gamme de concentrations allant de 0,030 à 0,051 pg OMS-TEQ/g de poids total. Les concentrations en PBDF sont supérieures à celles des PBDDs, comme cela est le plus souvent le cas pour les denrées alimentaires. Sur 12 congénères recherchés, seulement 4¹⁶ ont été détectés à des concentrations supérieures aux limites de quantification du laboratoire dans les échantillons, ce qui est cohérent avec les concentrations de ces derniers dans l'environnement.

Une comparaison des concentrations en PBDD/F dans des échantillons de poissons a permis de constater que la concentration moyenne pour les poissons d'eau douce (0,03 pg TEQ/g de poids total) était supérieure à la concentration moyenne pour les poissons de pleine mer au large de l'Ecosse (0,01 pg TEQ/g de poids total) (Fernandes, Smith, Petch, Brereton, et al., 2009).

Les PBDD/F ont également été quantifiés dans des poissons pêchés sur la côte Sud de la Grande-Bretagne, dans la mer d'Irlande et au large de la côte Nord-Atlantique française. Les concentrations en PBDD/F étaient comprises entre 0,001 et 0,04 ng TEQ/kg de poids total (Fernandes et al., 2018). Comme observé dans des études antérieures, les PBDF sont quantifiés plus fréquemment que les PBDD (les penta- et hexa-BDD en particulier ne sont jamais détectés) et à des concentrations plus élevées (Fernandes, Smith, Petch, Panton, et al., 2009).

La comparaison de deux protocoles d'études de l'alimentation au Royaume-Uni a permis d'obtenir des données sur les concentrations en PBDD/F/PBB¹⁷ dans l'alimentation générale de la population. Ainsi, la dose moyenne à laquelle est exposé un adulte est de 0,2 pg TEQ/ kg de poids corporel par jour pour ces composés (Bramwell, Mortimer, Rose, Fernandes, & Harrad, 2017). Les PBDD/F n'ont pas été recherchés dans les aliments dans le cadre de l'Etude sur l'Alimentation Totale française

¹⁶ Les quatre congénères détectés sont : le 2,3,8-TriBDF, le 2,3,7,8-TetraBDF, le 2,3,4,7,8-Penta-BDF et le 1,2,3,4,6,7,8-HeptabromoBDF.

¹⁷ PBB : PolyBromoBiphényles

(EAT 2) et aucune donnée concernant la dose journalière d'exposition par ingestion d'aliments de la population française n'a été retrouvée par ailleurs au cours de la présente revue de la littérature.

Plusieurs articles ont également étudié la présence des PXDD/F dans la chaîne alimentaire. Des mesures réalisées sur des anguilles d'eau douce dans des lacs de Lettonie ont permis la quantification de 3¹⁸ des 9 congénères des PXDD/F recherchés avec une concentration de 0,08 pg TEQ/g de matière fraîche. La moyenne des concentrations calculées pour les PBDD/F dans ces échantillons était de 0,05 pg TEQ/g de matière fraîche (Zacs, Rjabova, Fernandes, & Bartkevics, 2016). Dans l'alimentation, six PXDD et sept PXDF ont été recherchés par A. R. Fernandes et al. (2014) dans 7 catégories d'aliments¹⁹. Les concentrations en PXDD/F les plus élevées sont mesurées dans les fruits de mer. La voie de biosynthèse naturelle dans les organismes marins, évoquée précédemment, pourrait expliquer, en partie, ce résultat.

¹⁸ Les trois congénères quantifiés étaient : 3-B-2,7,8-triCDF, 1-B-2,3,7,8-tetraCDF et 2-B-3,6,7,8,9-pentaCDD

¹⁹ Œufs et volailles, produits laitiers, viandes, abats, poissons, fruits de mer, autres.

Tableau 7 : Concentrations en PBDD/F dans divers types d'aliments

Localisation	Matrice biologique	ΣPBDD/F (pg TEQ/g, matière grasse)	Source
Suède	Poissons	0,023-0,18*	Haglund, Liljelind, & Bergek, 2014 Lundstedt, 2016
	Viandes	0,024*	
	Produits laitiers	0,0055*	
Lettonie	Anguille d'eau douce	0,02-0,14*	Zacs, Rjabova, Fernandes, & Bartkevics, 2016
Ecosse	Fruits de mer	0,022-0,23*	Fernandes et al., 2008
	Fruits de mer	0,01-0,02**	Fernandes, Smith, Petch, Brereton, et al., 2009
	Poissons	0,01-0,04**	
	Poissons d'eau douce	0,01-0,06**	
Irlande	Lait	0,091-0,30	Fernandes, Tlustos, Smith, Carr, Petch, et al., 2009
	Œufs	0,24-0,42	
	Foie (bovin, porcin, ovin, équin et aviaire)	0,18-3,5	
	Graisse animale	0,15-0,38	
Royaume-Uni	Fruits de mer	0,01-0,23*	Fernandes, Mortimer, Gem, Dicks, Smith, et al., 2009
	Viandes et abats	0,05-2,04	Fernandes, Smith, Petch, Panton, et al., 2009
	Poissons	0,15-1,87	
	Œufs	0,262-0,369	
	Produits laitiers	0,144-0,568	
	Légumes et fruits	0,19-4,46	
	Poissons	0,113-0,173	Fernandes, Rose, Smith, & Holland, 2012
	Abats	0,397-0,437	
	Viandes	0,078-0,105	
	Œufs	0,088-0,172	
	Légumes verts	1,25-2,04	
	Fruits frais	1,90-3,39	Rose et al., 2015
	Poissons	0,030-0,051	
Royaume-Uni Irlande, France	Poissons	0,001-0,04**	Fernandes et al., 2018

* données en pg TEQ/g de matière fraîche

** données en pg TEQ/g de poids total

La compilation non exhaustive des concentrations observées dans divers aliments permet d'identifier des tendances qui seront à confirmer. Ces données mettent en évidence des concentrations élevées dans les légumes verts et fruits frais (maximum de 4,46 pg/g de matière fraîche) malgré une teneur en matière grasse faible (<1%). Les abats et la viande (avec un maximum de 2,04 et 3,5 pg TEQ/g matière grasse), le poisson (avec un maximum de 1,87 pg TEQ/g matière grasse) et les fruits de mer (avec un maximum de 0,23 pg TEQ/g de MF) font partie des produits possédant également des concentrations en PBDD/F parmi les plus élevées.

7.1.5 Présence de PBDD/F dans l'environnement intérieur (poussières et air intérieur)

7.1.5.1 Poussières

La majorité des articles concernant les concentrations en PBDD/F dans les poussières ont été réalisés en Asie. Certains articles n'ont pas été inclus dans le présent rapport car jugés non représentatifs de l'exposition en Europe.

Des analyses sur les poussières collectées dans des maisons d'Albany, ville de l'état de New York aux Etats-Unis, ont montré des concentrations en PBDF significatives tandis que les PBDD n'étaient quantifiés que sur 3 des 21 échantillons analysés. De plus, au vu des profils de répartition des dioxines/furanes, les sources de PBDF dans l'environnement intérieur sont différentes des sources de PCDD/F (Tue et al., 2013).

Les données issues de Remberger et al (2014) présentées dans le **Tableau 8** ont été obtenues à la suite de l'analyse d'un unique échantillon par localisation (Remberger et al., 2014).

Tableau 8 : Concentrations en PBDD/F dans les poussières de l'environnement intérieur (Lundstedt, 2016)

Localisation (Date de prélèvement)		ΣPBDD/F (ng/g)	ΣPBDD/F (pg TEQ/g)	Source
Habitations				
Albany, USA (2005-2006)		0,33-150	ND-270	Tue et al., 2013
Japon	Habitation	0,61-7,7	NC	G Suzuki, Nose, Takigami, Takahashi, & Sakai, 2006
	Habitation	0,84-69	NC	Kono, Fukuzawa, Miyazaki, Nomura, & Kpmatsu, 2007
	Habitation (2006)	0,68-1,5	NC	Takigami, Suzuki, Hirai, & Sakai, 2009
	Habitation	1,1-12	1,8-87*	Suzuki et al., 2010
	Hôtel (2006)	0,74-6,3	NC	Takigami, Suzuki, Hirai, Ishikawa, et al., 2009
	Bureaux	1,1-8,8	NC	G Suzuki et al., 2006
	Bureaux	1,6-31	1,8-87*	Suzuki et al., 2010
Suède	Bureau (2011)	53	160	Remberger et al., 2014
	Chambre (2011)	2,7	21	
	Voiture neuve (2012)	3 800	14 000	
Lieux publics				
Suède	Ecole (2011)	3,5	23	Remberger et al., 2014
	Bureau tertiaire (2011)	130	900	
	Centre de convention (2012)	16	NC	
Usine d'incinération de déchets électroniques (2011)				
Suède	Hall de désassemblage	280	NC	Remberger et al., 2014
	Tapis roulant	1 200	NC	
	Camions de transport de déchets électronique	1 400	NC	

NC : non calculé

ND : non détecté

*Calculé à partir des résultats d'un essai CALUX comprenant tous les échantillons analysés dans Suzuki et al., 2010

Les différentes études sur les concentrations en PBDD/F dans les poussières permettent de confirmer des concentrations significatives dans les usines d'incinération de déchets électroniques (concentrations comprises entre 0,28 et 1,4 µg/g) mais également à l'intérieur des voitures (3,8 µg/g). Cependant ces données étant issues d'une seule campagne de prélèvements, des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces observations (Remberger et al., 2014).

Une équipe japonaise a étudié le transfert des PBDE et PBDD/F depuis les composants d'une télévision (plastique et circuit imprimé) vers la poussière à l'intérieur de cette dernière. Les profils de composés identifiés laissent à penser que ce transfert existe (Takigami, Suzuki, Hirai, & Sakai, 2008). Des données supplémentaires sont cependant nécessaires pour estimer l'émission de PBDD/F depuis les appareils électroniques dans l'air intérieur et s'affranchir d'un éventuel apport de poussières depuis l'extérieur.

7.1.5.2 Air intérieur

Peu de données existent sur la présence de PBDD/F dans l'air intérieur auquel est exposée la population générale. La seule étude européenne disponible a été réalisée sur l'air intérieur d'habitacles de voiture dans la ville d'Héraklion en Grèce. Sur les 41 échantillons d'air intérieur prélevés dans 33 voitures provenant de 15 constructeurs différents, seul l'hepta-BDF a été quantifié dans un échantillon avec une concentration de 61 pg/m³. Ceci pourrait être expliqué par une limite de quantification élevée (Mandalakis, Stephanou, Horii, & Kannan, 2008).

Une étude japonaise a conduit à analyser l'air dans deux maisons d'Hokkaido à l'automne 2006. Sur les six PBDD recherchés, seul le 2,3,7,8-tetraBDD a été quantifié dans une des deux maisons avec une concentration de 0,1 pg/m³. Aucun PBDF n'a été quantifié pour une limite de quantification inférieure ou égale à 3 pg/m³ (Takigami, Suzuki, Hirai, & Sakai, 2009). La même équipe a également analysé l'air intérieur dans plusieurs chambres d'hôtel à Osaka au Japon, mais n'a pas détecté de PBDD/F dans l'air ambiant (Takigami, Suzuki, Hirai, Ishikawa, et al., 2009).

Des PBDD/F présents sous forme d'impuretés pourraient être émis sous forme gazeuse par les objets sur lesquels des RFBs ont été appliqués dans l'environnement intérieur. Dans les années 1990, des études ont été réalisées dans des conditions contrôlées pour mesurer l'émission de PBDF dans l'air intérieur par des écrans de télévision et d'ordinateurs. Sur les cinq études réalisées, trois ont quantifié l'émission de PBDF à partir des appareils électroniques étudiés (OMS IPCS, 1998). Aucune étude plus récente n'a pu confirmer ou infirmer les conclusions de ces articles.

7.2 Présence de PBDD/F dans le corps humain

Les PBDD/F ont également été mesurés dans les matrices biologiques humaines (les études les plus anciennes remontent au début des années 1990). Il a été fait le choix de ne présenter que les études concernant les populations européennes dont l'exposition est considérée comme comparable à celle de la population française. Ces composés n'ont pas été recherchés dans les compartiments biologiques, au cours des études d'imprégnation concernant la population générale française (ESTEBAN²⁰ et ENNS²¹).

Ces composés ont été mis en évidence dans les tissus adipeux humains collectés en Suède, avec des concentrations comprises respectivement entre 0,23 et 0,54 pg/g de lipides (Hagberg, Lindström, & van Bavel, 2011), et dans le lait maternel recueilli à travers 17 pays différents (dont 14 pays européens (France non comprise) ainsi que le Brésil, les Philippines et les Etats-Unis), avec des concentrations en 2,3,7,8-TeBDF (congénère majoritaire) comprises entre 0,1 (LQ) et 2,7 pg/g de lipides. La concentration en PBDD/F la plus élevée a été mesurée au Luxembourg (Kotz, Malisch, Kypke, & Oehme, 2005).

Une étude menée entre 2006 et 2009 sur les concentrations en PBDD/F et en PXDD/F dans le lait maternel en Belgique a permis de quantifier les PBDD/F à une concentration de 0,67 pg/g de lipides. Les PXDD/F n'ont pas pu être quantifiés malgré une limite de quantification analytique à 0,03 pg/g pour chaque congénère (Colles et al., 2008).

Une autre étude suédoise a porté sur la mesure de l'imprégnation en PCDD/F et en PBDD/Fs dans les tissus adipeux. A la différence des PBDD qui n'ont pas été détectés, les PBDFs ont été quantifiés dans tous les échantillons (9 au total). Les concentrations les plus élevées concernent également le 2,3,7,8-TeBDF (entre 0,27 et 2,4 pg/g de lipides). Notons que les concentrations en PBDD/F sont comprises entre 0,41 et 6,02 pg/g de lipides. Comparées aux concentrations en PCDD/F mesurées sur les mêmes échantillons (37 à 358 pg/g de lipides), les gammes de concentrations en PBDD/Fs sont inférieures d'un facteur 60 à 100. De plus, la part des dioxines et furanes bromés représente

²⁰ Etude de Santé sur l'Environnement, la Biosurveillance, l'Activité physique et la Nutrition (2014-2016)

²¹ Etude Nationale Nutrition Santé (2006)

entre 1 et 15 % de la valeur totale en équivalent toxique calculée et tenant compte des PCDD/F (Ericson Jogsten, Hagberg, Lindström, & Bavel, 2010).

Les données sur les niveaux de PBDD/F dans le plasma sanguin sont beaucoup plus rares. A titre d'illustration, deux études identifiées au cours de cette revue de la littérature n'ont pas pu les quantifier ou les différencier :

1. Pour la première étude, parmi 17 échantillons de sang total et 11 échantillons de sérum collectés respectivement en Norvège et en Suède, aucun PBDD/F n'a été détecté au-dessus de la limite de quantification. Les OBDD et OBDF quant à eux n'ont même pas été détectés, cela étant dû à des problèmes de dégradation de ces derniers et à un problème de taux de récupération incohérent lors de l'extraction (Hagberg, J., Lindström, G., & van Bavel, 2010);
2. La seconde étude rapporte qu'aucun PBDD/F pour les congénères de mono à penta n'a été détecté dans le plasma sanguin (inférieur à la LQ de 20 pg/g de lipides) des habitants de Munich et de ses alentours (Fromme et al., 2016). En ce qui concerne les OBDD et OBDF, la dégradation et le taux de récupération après extraction étaient raisonnables selon l'auteur. Ces deux dernières molécules n'ont pu être différenciées du fait d'une résolution du spectromètre de masse inadaptée ; les PBDD/F nécessitant une gamme de mesure entre 484 m/z²² et 815 m/z pour les spectromètres de masse. Les rares PBDD/F détectés ont été quantifiés à 2,8 et à 9,3 pg TEQ/g de lipides, respectivement pour la valeur moyenne et la valeur maximale (en utilisant les mêmes valeurs de TEQ que pour les PCDD/F).

Six PBDD et six PBDF ont été recherchés dans des prélèvements sanguins (sérum) recueillis auprès de pompiers californiens (Shaw et al., 2013). Le 2,3,7,8-TeBDD a été le seul PBDD détecté, et ce seulement dans 17% des échantillons, avec une concentration pouvant aller jusqu'à 356 pg/g de lipides. Pour les PBDF, le 2,3,7,8-TeBDF, le 2,3,4,7,8-PeBDF et le 1,2,3,7,8-PeBDF ont été détectés dans quelques échantillons. Les concentrations moyennes observées pour le 2,3,4,7,8-PeBDF et le 1,2,3,7,8-PeBDF sont toutes deux de 126 pg/g de lipides. Les concentrations maximales sont respectivement de 996 et 922 pg/g de lipides.

La présence de 2,3,7,8-TeBDD et de 2,3,7,8-TeBDF, avec une moyenne respective de 8 et 40 pg/g de lipides, a été observée dans le sang de travailleurs produisant de la résine contenant des PBDE (Zober, Ott, Papke, Senft, & Germann, 1992).

La présence de PBDD/F a été confirmée dans l'environnement (air, sols, sédiments, poussières), les organismes vivants et le corps humain notamment dans les tissus adipeux, le sang et le lait maternel. Il ressort de ces études, que les PBDF sont détectés plus fréquemment que les PBDD.

Certaines catégories de travailleurs semblent particulièrement exposées à ces composés (pompiers, travailleurs manipulant de la résine contenant des PBDE).

²² m/z : rapport masse sur charge

8. Métrologie

Les propriétés physico-chimiques des dioxines et furanes bromés étaient proches de celles des dioxines et furanes chlorés, les méthodes décrites ci-dessous se basent sur des méthodes de mesures établies pour les composés chlorés.

8.1 Mesures des rejets atmosphériques en sortie d'incinérateurs

Compte tenu des méthodes présentées dans la littérature ainsi que de la grande similitude chimique entre les PBDD/F et les PCDD/F, le prélèvement pour les mesures des émissions canalisées dans l'atmosphère est effectué selon la norme française NF EN 1948 (Détermination de la concentration massique en PCDD-PCDF et PCB de type dioxine).

Les mesurages sont effectués selon les normes suivantes :

- NF EN 1948-1 : prélèvement des PCDD-DF ;
- NF EN1948-2 : extraction et purification de PCDD-DF ;
- NF EN1948-3 : identification et quantification des PCDD-DF ;
- NF EN1948-4 : prélèvement et analyse des PCB de type dioxine ;
- XP CEN/TS 1948-5 : mesure semi-continue (prélèvement à long terme) ;
- GA X43-139 : guide d'application.

La mesure semi-continue est réalisée au moyen d'un dispositif (en général AMESA) installé en aval du traitement des fumées. Les gaz prélevés à l'isocinétisme passent à travers une cartouche de résine Amberlite XAD-2 adsorbant les polluants recherchés. Des marqueurs isotopiques ($^{13}\text{C}^{12}$) sont ajoutés avant prélèvement pour identifier des anomalies lors du prélèvement (ils ne sont pas utilisés pour la quantification). Durant toute la durée du prélèvement, le volume de fumées prélevé et la concentration en O_2 sont mesurés toutes les 30 minutes et enregistrés. En fin de prélèvement et jusqu'à l'analyse, les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais (INERIS, 2019b).

8.2 Mesures dans l'environnement

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE sont constituées de gaz ou de particules qui restent en suspension dans l'air ambiant (concentrations dans l'air) et/ou se déposent sur des compartiments environnementaux intégrateurs (dépôts atmosphériques) en contact direct avec l'atmosphère (sols, végétaux, eaux superficielles) (INERIS, 2016).

8.2.1 Air

8.2.1.1 Air ambiant

Les mesures en dioxines et furanes dans l'air ambiant cherchent à quantifier les dioxines en suspension dans l'air.

Les avantages des mesures dans l'air ambiant sont (INERIS, 2001) :

- Méthodes de prélèvement et analytique éprouvées et validées ;
- Possibilité d'analyser séparément la phase gazeuse et particulaire ;
- L'examen des profils de congénères permet d'identifier les sources (sous certaines conditions).

Les inconvénients des mesures dans l'air ambiant sont (INERIS, 2001) :

- La non-représentativité du niveau d'exposition en terme sanitaire (la contribution majoritaire à l'exposition des populations provenant pour 95% de l'alimentation INSERM, 2000) ;
- Le coût de l'appareillage élevé et système non autonome ;
- Si la période de prélèvement est trop faible (24 à 72 heures), la soumission aux variations météorologiques est forte (1 mois d'exposition est conseillé).

La norme française NF ISO 16000-13 d'avril 2009 détaille le dosage des PCB, des PCDD/F totaux (en phase gazeuse et particulaire) dans l'air intérieur. Ce dosage repose sur l'aspiration d'un échantillon d'air à travers un filtre à fines particules muni d'un piège adsorbant en mousse de polyuréthane (PUF). Cette norme mentionne également que 50 m^3 sont nécessaires pour atteindre des limites de quantification adéquates et que les volumes échantillonnés peuvent atteindre 360 m^3 . Le volume de la

pièce conditionne le volume à prélever et le débit d'échantillonnage. Ce dernier peut être compris entre 1,5 m³/h et 16 m³/h.

8.2.1.2 Dépôts

Les dépôts atmosphériques totaux correspondent à la somme des dépôts secs et des dépôts humides. La norme NFX43-014 de novembre 2017 décrit les méthodes pour déterminer les dépôts humides et les dépôts totaux. Ces dépôts permettent de caractériser les particules se déposant au sol et leur concentration en dioxines. Ainsi, plusieurs types de collecteurs peuvent être utilisés :

- Les collecteurs de dépôts humides ;
- Les collecteurs de dépôts totaux ;
- Les flacons à ouverture large.

Cette norme préconise une durée type d'exposition des collecteurs entre 1 semaine et 1 mois avec un maximum possible jusqu'à 3 mois à condition de s'assurer que les polluants ciblés sont stables.

La stratégie d'implantation des collecteurs doit tenir compte des éléments suivants :

- La rose des vents ;
- La zone à risque de retombées maximales qui peut être différente de la zone où se trouve la cible d'intérêt ;
- La distance à la source ;
- Les émissions canalisées ou diffuses ;
- Le transport routier.

Après exposition, le contenu des jauges est extrait en laboratoire pour doser les substances d'intérêt. La masse de substances extraite est analysée et divisée par la surface d'échantillonnage et le nombre de jours d'échantillonnage (unité : µg ou pg/m²/j) (INERIS, 2016).

Dans le cadre des programmes de surveillance nationale et des installations classées, le collecteur de type OWEN est usuellement utilisé.

8.2.2 Sols et sédiments

Les sols sont le réceptacle ultime des dépôts de dioxines et furanes. Les mesures de PBDD/F qui y sont effectuées doivent permettre de refléter un cumul des pollutions. Comme évoqué précédemment, à l'instar des dioxines et furanes chlorés, les PBDD/F sont attendus au niveau de l'horizon supérieur du sol (0-10 cm).

Les dioxines peuvent être retrouvées dans les eaux douces à la suite d'érosion du sol, de dépôts atmosphériques ou de rejets anthropiques. Au vu de leur faible solubilité dans l'eau, les dioxines se retrouvent dans les particules en suspension et dans les sédiments associés à la matière organique dissoute (INERIS, 2006).

8.2.3 Végétaux

En extérieur, les concentrations en dioxines et furanes dans les végétaux peuvent être la résultante à la fois d'absorption de particules atmosphériques sur les feuilles mais aussi d'une absorption racinaire liée à la présence de dioxines dans le sol. Une fois les végétaux récoltés dans les récipients fournis par le laboratoire d'analyse, les échantillons doivent être placés dans des glacières réfrigérées (INERIS, 2016).

Des méthodes de biosurveillance de la qualité de l'air par technique « accumulatrice » sont décrites dans des normes française NFX43-901 pour le ray-grass, NFX43-902 pour les bryophytes (mousses) et NFX43-904 pour les lichens. « *Cependant les lichens ne sont pas un indicateur fiable de la pollution des sols et les facteurs de proportionnalités entre les concentrations mesurées dans l'air de ce substrats ne sont pas constants* » (ADEME & INERIS, 2017). De plus, ces mesures n'ont pas comme objectif le suivi de la qualité sanitaire des produits de consommation.

L'analyse des végétaux permet de déterminer les concentrations et les doses d'exposition auxquelles sont exposées les populations humaines et animales via l'alimentation végétale. La connaissance des pratiques culturelles ainsi que la manière dont les végétaux sont préparés et consommés sont des données essentielles pour estimer l'exposition des populations.

9. Toxicologie et risques sanitaires associés aux PBDD/Fs

De manière générale, parmi les composés dioxines bromées (PBDD) et furanes bromés (PBDF), les plus toxiques sont les composés substitués en position 2, 3, 7, 8 soit les composés tétrabromés (TeBDD ou TeBDF), pentabromés (PeBDD ou Pe BDF), hexa bromés (HxBDD ou HxBDF), heptabromés (HpBDD ou HpBDF) ou octabromés (OcBDD ou OcBDF) (OMS IPCS, 1998) :

Congénères PBDD	Congénères PBDF
2,3,7,8-TeBDD	2,3,7,8-TeBDF
1,2,3,7,8-PeBDD	1,2,3,7,8-PeBDF
	2,3,4,7,8-PeBDF
1,2,3,4,7,8-HxBDD	1,2,3,4,7,8-HxBDF
1,2,3,6,7,8-HxBDD	1,2,3,6,7,8-HxBDF
1,2,3,7,8,9-HxBDD	1,2,3,7,8,9-HxBDF
	2,3,4,6,7,8-HxBDF
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF
OcBDD	OcBDF

Les composés les plus étudiés sont les dérivés tétrabromés.

9.1 Toxicocinétique

9.1.1 Absorption

Concernant la 2,3,7,8-TeBDD, l'absorption par voie orale est comprise entre 80 et 50 % (OMS IPCS, 1998). Dans une autre étude, l'absorption mesurée pour la voie orale et pulmonaire est respectivement de 88 et 95 % (Diliberto, Jackson, & Birnbaum, 1996). Elle est similaire à celle de l'homologue chloré.

L'absorption cutanée est faible, environ 12 % (Jackson, Diliberto, Kedderis, & Birnbaum, 1991) ce qui est plus faible que pour le dérivé chloré (Nagao et al., 1995). Concernant le 2,3,7,8 TeBDF, l'absorption cutanée est de l'ordre de 30 % (Kedderis et al., 1994).

9.1.2 Distribution

Quelle que soit la voie d'administration, la fraction absorbée de 2,3,7,8-TeBDD (TBDD) se distribue dans tout l'organisme, et préférentiellement dans le foie et les graisses suivis par la peau et les muscles (Diliberto, Kedderis, Jackson, & Birnbaum, 1993; Lorrene Kedderis, Diliberto, & Birnbaum, 1991). De la TBDD radiomarquée a été retrouvée dans les glandes surrénales et le thymus. Les études menées avec les composés pentabromés ou tribromés donnent des résultats similaires (OMS IPCS, 1998)

Des résultats semblables ont été observés avec les dérivés bromés des furanes (OMS IPCS, 1998).

Le passage transplacentaire ou dans le lait n'a pas été étudié avec les composés bromés mais il a été clairement démontré pour les composés chlorés (OMS IPCS, 1998).

9.1.3 Métabolisme

Les principaux métabolites identifiés à partir du TBDD sont présentés en **Figure 6** (OMS IPCS, 1998) :

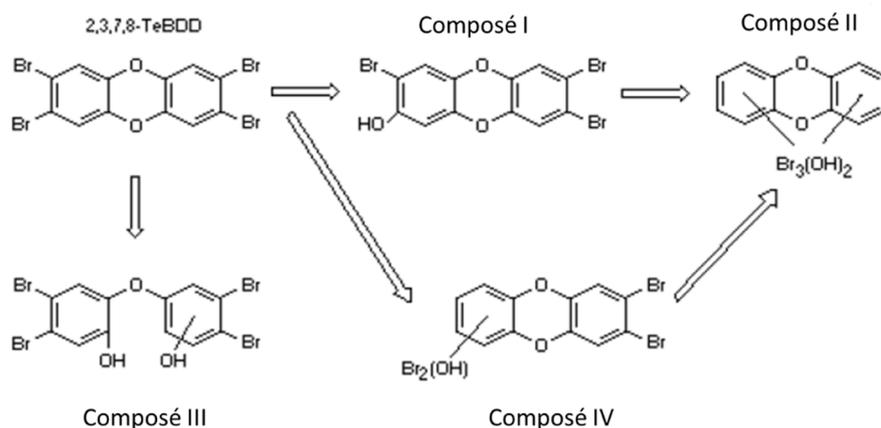


Figure 6 : Voies de bio-transformation proposée du 2,3,7,8-TeBDD chez le rat (De Jongh, Buser, & Poiger, 1993)

Ils se forment principalement par hydroxylation du noyau aromatique et débromation hydrolytique. Les composés dioxines sont moins métabolisés que les composés furanes probablement du fait de la place du brome qui n'est pas tout à fait la même : deux carbones non substitués en position adjacente pour les dérivés furanes qui ne sont pas présents pour les dioxines (Van Den Berg, De Jongh, Poiger, & Olson, 1994).

9.1.4 Elimination

Quelle que soit la voie d'absorption, la TBDD est éliminée sous forme de métabolites essentiellement par voie biliaire (OMS IPCS, 1998).

Les données chez le rongeur pour la TBDD ont montré que la cinétique d'élimination des organes est complexe et présente généralement deux phases (OMS IPCS, 1998). La première est l'élimination hépatique. La seconde correspondant à l'élimination des graisses est allongée pour les composés bromés en comparaison avec les composés chlorés ce qui indique la forte persistance des composés bromés dans les tissus adipeux.

Chez l'homme, la demi-vie a été estimée entre 2,9 et 10,8 ans (moyenne 5,9 ans) pour la TBDD et entre 1,1 et 1,9 ans (moyenne 1,5 ans) pour le 2,3,7,8-TeBDF (Zober et al., 1992). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les composés chlorés analogues (OMS IPCS, 1998).

L'analyse comparée de la toxicocinétique des composés bromés et chlorés tend à montrer un comportement similaire des deux types de composés (Van Den Berg et al., 1994).

9.1.5 Mécanisme d'action

Comme pour les composés chlorés, il a été montré que la majorité des effets biologiques et toxiques sont médiés par le récepteur Ah (AhR), un ligand soluble activé par un facteur de transcription. Cette toxicité des dioxines sous influence du récepteur AhR inclut une persistance de la voie d'activation par les métabolites stables (Denison, Soshilov, He, DeGroot, & Zhao, 2011).

9.2 Effets aigus

Chez l'homme, des cas de chloracné ont été rapportés lors d'exposition au TBDD (Asahi & Urabe, 1987; A Schechter & Ryan, 1992).

Les DL_{50}^{23} voie orale chez le rat Wistar sont de $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pc pour les femelles et $300 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pc pour les mâles pour la TBDD (Inge Ivens, Neupert, Loser, & Thies, 1990). Dans une autre étude chez le rat

²³ DL_{50} (dose létale médiane) est la dose unique déduite statistiquement, censée provoquer la mort de 50 % des animaux auxquels la substance a été administrée.

Sprague-Dawley, la DL₅₀ a été mesurée comme étant supérieure à 500 µg.kg⁻¹ pc pour la TBDD et le TBDF (OMS IPCS, 1998).

Si la mortalité reste limitée chez l'animal lors d'expositions aiguës, des effets toxiques surviennent au cours des deux semaines d'observation (OMS IPCS, 1998). Il s'agit d'un syndrome de dépérissement, d'une atrophie du thymus et d'une toxicité hépatique. Ces effets sont comparables à ceux décrits lors d'exposition à la 2,3,7,8-TeCDD. De plus, des effets hépatiques avec une lésion spécifique de type péliose hépatique²⁴ ont été décrits avec les composés bromés.

La 2,3,7,8-TeBDD agit sur le système endocrinien. Chez le rat, une modification des hormones thyroïdiennes présentes dans la circulation a été observée ainsi qu'une diminution de la spermatogénèse (OMS IPCS, 1998).

Chez la souris une exposition unique à la 2,3,7,8-TeCDD ou à la 2,3,7,8-TeBDD induit des effets immunotoxiques sensiblement équivalents sur le poids du thymus et le nombre de cellules, le poids de la rate et le nombre de cellules et la production d'IL-5. Dans cette étude, des effets indépendants de la dose sont également rapportés pour une exposition à la 1,2,3,7,8-pentabromodibenzo-p-dioxine (PeBDD) avec des effets plus importants que l'homologue chloré aux faibles doses et moins important aux fortes doses (Ao et al., 2009).

La réponse humorale à une exposition unique aux composés chlorés et bromés a été évaluée chez la souris. Les deux types de composés induisent une altération de cette réponse (Frawley et al., 2014).

Du fait de leur proximité structurale avec les PCDD et PCDF, un effet acnéigène a été recherché. Il a été observé pour une exposition à la 2,3,7,8-TeBDD et au 2,3,7,8-TeBDF. L'exposition à ces deux congénères induit une hyperkératose lors d'une exposition à une dose totale de 100 µg/lapin mais pas à 10 µg/lapin (Pinkerton et al., 1989).

9.3 Effets lors d'expositions répétées

Des rats Wistar ont été exposés par gavage aux doses de 0,01 – 0,1 – 1 – 3 – 10 µg.kg⁻¹ pc de 2,3,7,8-TeBDD pendant 90 jours (Ivens-Kohl, Mohr, & Löser, 1989; Ivens, Löser, Rinke, Schmidt, & Mohr, 1993; Löser & Ivens, 1989). Aux doses de 3 et 10 µg.kg⁻¹ pc, une forte mortalité et un syndrome de dépérissement ont été observés. Une diminution dose dépendante du gain de poids corporel, de la consommation d'eau et de nourriture est observée dès 1 µg.kg⁻¹ pc. Des signes de réduction de la spermatogénèse, de présence de spermatoocytes anormaux ou nécrosés, des signes d'une péliose hépatique grave (dès 1 µg.kg⁻¹ pc) ainsi qu'une modification des hormones thyroïdiennes circulantes (dès 0,1 µg.kg⁻¹ pc) et du poids des organes (dès 1 µg.kg⁻¹ pc) ont été observés. Les effets observés à 0,01 µg.kg⁻¹ pc ayant été considérés comme marginaux, la NOAEL²⁵ a été estimée à 0,01 µg.kg⁻¹ pc.

Selon l'OMS IPCS, 1998, ces effets surviendraient à des niveaux de doses plus élevés que ceux identifiés pour les composés chlorés.

Dans une autre étude, des rats Sprague Dawley ont été exposés par voie orale aux doses de 1 – 10 – 50 – 150 – 500 µg.kg⁻¹ pc de 2,3,7,8 TeBDF, 5 j/semaine pendant 4 semaines (Fulfs, 1989; Hardy, Sistrunk, Eldan, & McFadden, 1990). Un retard de croissance lié à la dose a été observé. Des anomalies histopathologiques au niveau du foie et du thymus ont également été rapportées à 50 µg.kg⁻¹ pc et dans une moindre mesure à 10 µg.kg⁻¹ pc. La NOAEL a été estimée 1 µg.kg⁻¹ p.c. par jour.

A notre connaissance, aucune étude n'a recherché les effets d'une exposition chronique ou les effets cancérigène ou mutagène de ces substances.

9.4 Effets sur la reproduction

Une diminution de l'activité spermatogénique dans les testicules et la présence de spermatoocytes nécrotiques ou défectueux ont été observées dans l'épididyme chez des rats Wistar exposés par voie orale à 3 ou 10 µg.kg⁻¹.j⁻¹ de TBDD 7j/semaine pendant 13 semaines (Ivens-Kohl et al., 1989; Ivens et

²⁴ Angiomatose hépatique diffuse et très hémorragique.

²⁵ NOAEL (No-Observed-Adverse-Effect Level) est la dose (ou la concentration) la plus élevée d'une substance pour laquelle aucun effet toxique n'est observé

al., 1993). Des effets modérés sont observés à $1 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$, ce qui conduit à retenir une NOAEL de $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Une seule injection sous-cutanée de TBDD aux doses de $5-90 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$ a été administrée à des souris NMRI au 9^{ème} jour de gestation. Les effets toxiques ont été recherchés au 18^{ème} jour (Nagao, Golor, Krowke, & Neubert, 1990a, 1990b). Une augmentation dose-dépendante de l'incidence des fentes palatines chez la totalité des fœtus viables et du nombre de portées présentant des fentes palatines a été observée.

Dans une autre étude également menée chez la souris avec de la TBDD et 3 PBDF (TBDF, 1,2,3,7,8-PeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF) (Birnbaum, Morrissey, & Harris, 1991), les expositions ont été réalisées avec une dose unique par voie orale au 10^{ème} jour de gestation et les observations ont été pratiquées au 18^{ème} jour. Tous les congénères ont induit une hydronéphrose²⁶ à des doses plus faibles que celles induisant les fentes palatines respectivement :

- pour la TBDD : 3 et $48 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$;
- pour le TBDF : 25 et $200 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$;
- pour le 1,2,3,7,8-PeBDF : 500 et 3 000 – 4 000 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$;
- et pour le 2,3,4,7,8-PeBDF : 400 et 2 400 $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$.

La mortalité embryo-fœtale est significativement augmentée dès $500 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$ avec le TBDF.

De plus, une étude menée chez la souris exposée à la TeCDD ou à la TeBDD aux doses de 0 ou $30 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ pc}$ *in utero* et via la lactation ont montré des réponses presque identiques chez les mâles à l'âge adulte aux tests de peur conditionnée et présentent un déficit au test de mémoire de peur contextuelle et auditive, ce qui indique que les deux composés (chlorés et bromés) altèrent les fonctions de mémoire et d'émotion (Haijima et al., 2010).

9.5 Valeurs toxicologiques de référence

Il n'existe actuellement pas de valeur toxicologique de référence (VTR) pour les dioxines et furanes bromés.

En 2011 une réunion conjointe s'est tenue entre l'OMS et l'UNEP (United Nations Environment Programme)²⁷ afin d'évaluer la possibilité de faire entrer les composés polybromés dans les listes des facteurs équivalents toxiques (TEF) établis par l'OMS en 2005. Selon Van Den Berg et al., 2013, cette proposition n'a pas été retenue en raison de l'absence de données suffisantes de toxicité pour les composés polybromés.

Cependant il est considéré que les composés polybromés contribuent de manière significative au total des TEQ (quantité d'équivalent toxique). Le mécanisme d'action et le type de toxicité des composés bromés sont considérés comme similaires à ceux des composés polychlorés. De plus, il a été montré que les potentiels d'effets relatifs (REP) chez les mammifères pour les PBDD et PBDF étaient du même ordre grandeur que ceux des PCDD et PCDF, ce qui reste dans l'ordre de grandeur des incertitudes des TEF pour les composés chlorés. Van den Berg rapporte que, dans ces conditions, l'OMS et l'UNEP recommandent d'appliquer pour les dérivés bromés les valeurs de TEF établies pour les composés chlorés de manière provisoire, en attente de valeurs spécifiques pour les dérivés bromés. Toutefois, cette synthèse de Van den Berg ne constitue pas en tant que tel l'avis du groupe de travail.

²⁶ Anomalie constitutionnelle du système urinaire consistant en une obstruction à l'écoulement des urines, à la jonction pyélo-urétérale (c'est-à-dire la jonction entre le petit bassin (ou pelvis) et l'urètre (c'est-à-dire le canal par lequel s'écoulent les urines provenant des reins jusqu'à la rate).

²⁷ A ce jour nous n'avons pas trouvé de document de synthèse de ce groupe de travail et sommes en attente de la réponse de l'OMS.

10. Règlements existants

La revue de la littérature conduite dans le cadre de cette étude a fait ressortir que seule l'Allemagne dispose de valeurs réglementaires en ce qui concerne les PBDD/F.

L'Allemagne a fixé une valeur limite d'exposition professionnelle à 50 pgTEQ/m³ dans l'atmosphère des lieux de travail (Tange & Drohmann, 2004).

Deux autres valeurs limites existent également pour la quantité de PBDD/Fs contenus dans « les substances, les préparations et les articles mis sur le marché » (ex : plastiques), valeurs qui sont rapportées dans le **Tableau 9** (Basler, 1995).

Tableau 9 : Valeurs limites en PBDD/F dans les substances, préparations et autres articles mis sur le marché (réglementation allemande)

	Composés	Valeurs limites
N°1	2,3,7,8-tetra-BDD 1,2,3,7,8-penta-BDD 2,3,7,8-tetra-BDF 2,3,4,7,8-penta-BDF	Somme de tous les composés Valeur limite : 1 µg/kg
N°2	2,3,7,8-tetra-BDD 1,2,3,7,8-penta-BDD 2,3,7,8-tetra-BDF 2,3,4,7,8-penta-BDF 1,2,3,4,7,8-hexa-BDD 1,2,3,7,8,9-hexa-BDD 1,2,3,6,7,8-hexa-BDD 1,2,3,7,8-penta-BDF	Somme de tous les composés Valeur limite : 5 µg/kg

11. Conclusion

Les dioxines et les furanes bromés sont des composés organiques halogénés formés essentiellement lors de phénomènes de combustion incomplète ou pour lesquels les technologies (refroidissement et traitements) mises en place ne permettent pas leur élimination efficace.

La présence de tels composés s'expliquerait essentiellement par la présence de composés organiques bromés dans les déchets et plus précisément des retardateurs de flamme bromés (RFB). En effet, au cours de ces 30 dernières années, l'utilisation des RFB s'est largement répandue dans les produits de consommation (plastiques, textiles, équipements électriques et électroniques, matelas, ...) dont la fin de vie conduit soit au recyclage soit à l'incinération.

Trois voies de formation des PBDD/F à partir des retardateurs de flamme bromés, toutes liées à un stress thermique (entre 50 et 250°C d'après Ortuño, Lundstedt, & Lundin, 2015) ou à une combustion, sont identifiées : la voie des précurseurs, la voie de la synthèse « de novo », et celle de la destruction incomplète des PBDD/Fs. Comparativement aux PCDD/F, seulement quelques études se concentrent sur les mécanismes de formation des PBDD/F, la plupart se focalisant sur les mécanismes liés aux précurseurs. La littérature rapporte également l'existence d'une potentielle 4^{ème} voie de formation des PBDD/F dans l'environnement : les PBDD/F semblent être synthétisés naturellement par certains organismes aquatiques (poissons et crustacés).

Les données d'émissions de PBDD/F issues de la revue de la littérature proviennent aujourd'hui majoritairement d'Asie orientale. Ces données concernent le plus souvent les incinérateurs de déchets municipaux ou industriels mais aussi des feux accidentels et des sites de recyclage des métaux tels que le cuivre, l'aluminium et le fer.

La littérature rapporte très peu de données de concentrations des PBDD/F à l'émission en Europe. Suite à la première campagne française de caractérisation des émissions de dioxines et furanes bromés des incinérateurs de déchets non dangereux, réalisée par l'Ineris, les résultats ont montré que ces installations n'étaient pas de nature à changer l'appréciation du risque sanitaire pour les populations autour des installations, sauf si ces émissions se surajoutent dans une situation où les niveaux d'émission sont déjà proches des valeurs repères de risque usuelles.

La combustion incontrôlée de type feux de décharge ou incendies accidentels émet une grande quantité de PBDD/F du fait de la combustion incomplète des PBDD/F déjà présents dans les matériaux sous forme d'impuretés. Concernant la voie de formation à partir de précurseurs, les PBDE sont les RFB les plus propices à la formation des PBDF. Il est encore difficile d'estimer l'impact de l'encadrement de l'usage de certains PBDE (inscrits dans l'annexe A de la convention de Stockholm) sur les concentrations en PBDD/F dans l'environnement.

Des investigations réalisées en Suède, au Royaume-Uni et au Japon ont permis de confirmer la présence de PBDD/F dans toutes les matrices environnementales (air, sols, eaux, sédiments, chaîne alimentaire, poussières, air intérieur), mis à part pour l'air extérieur. D'après une campagne de mesures dans l'air ambiant menée en Ile-de-France en 2017, la présence de PBDD/F pourrait être liée à des combustions non maîtrisées (potentiels brûlages de déchets ou autres sources).

La complexité des analyses chimiques rend les études et l'analyse des résultats difficiles, surtout dans les matrices biologiques humaines. Par exemple, les études sur la concentration en PBDD/F dans le sang (plasma, sérum ou sang total) sont rares, en raison de limites de quantification élevées (limites qui augmentent avec la bromation de la molécule), de taux de récupération après extraction insuffisants, et de difficultés à différencier certains substituts tels que les OBDD et les OBDF lors des analyses, et de la dégradation de ces derniers. Les rares données disponibles sont celles de personnes exposées à des concentrations en PBDD/Fs élevées, telles que les travailleurs exposés à des résines et les pompiers.

Le mécanisme d'action et le type de toxicité des composés bromés sont considérés comme similaires à ceux des composés chlorés. En l'absence de données spécifiques pour chaque congénère bromé, un article issu d'un groupe d'experts sous l'égide de l'OMS rapporte que l'OMS et l'UNEP recommandent d'appliquer pour les dérivés bromés les valeurs de TEF établies pour les composés chlorés de manière provisoire, en attente de valeurs spécifiques pour les dérivés bromés.

A ce jour, seule l'Allemagne dispose de valeurs réglementant l'exposition des travailleurs dans l'air ambiant ainsi que les concentrations en PBDD/F dans les produits mis sur le marché.

Au vu des connaissances encore parcellaires concernant les dioxines et furanes bromés, des travaux de recherche complémentaires portant sur les PBDD/F apparaissent nécessaires pour approfondir les connaissances en termes de toxicité et de processus de formation (en particulier la synthèse de novo et la voie naturelle).

Concernant les PXDD/F, leur mécanisme de formation apparaît similaire aux PBDD/F et PCDD/F et ils ont également été retrouvés dans plusieurs matrices de l'environnement (sol, chaîne alimentaire). La multiplicité des congénères (4 600) apparaît comme une limite à leur analyse et à leur caractérisation.

A l'échelle de la France, **au vu de la toxicité avérée des dioxines et furanes bromés, il apparaît nécessaire** de caractériser les émissions **de différents secteurs qui auront été identifiés comme pouvant émettre ces composés**, en complément de la campagne nationale effectuée sur les incinérateurs.

Compte tenu de la présence avérée de ces composés dans l'air ambiant notamment à proximité de sites de brûlage de déchets et du caractère ubiquitaire des dioxines et furanes bromés, il apparaît également nécessaire de mener des campagnes dans les matrices environnementales (notamment dans la chaîne alimentaire) afin de préciser les niveaux d'exposition et les potentiels effets pour la population française, ainsi que d'évaluer les niveaux d'imprégnation de la population française.

12. Bibliographie

- ADEME, & INERIS. (2017). *TROPHé : Synthèse des travaux expérimentaux menés sur le transfert des POPs dans les végétaux et les vers de compost.*
- AIRPARIF. (2018). *Étude des dioxines chlorées et bromées dans l'air ambiant à proximité de sources diffuses.*
- Ao, K., Suzuki, T., Murai, H., Matsumoto, M., Nagai, H., Miyamoto, Y., ... Nohara, K. (2009). Comparison of immunotoxicity among tetrachloro-, pentachloro-, tetrabromo- and pentabromo-dibenzo-p-dioxins in mice. *Toxicology*, 256(1-2), 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2008.10.024>
- Arnoldsson, K., Andersson, P. L., & Haglund, P. (2012a). Formation of environmentally relevant brominated dioxins from 2,4,6-tribromophenol via bromoperoxidase-catalyzed dimerization. *Environmental Science and Technology*, 46(13), 7239-7244. <https://doi.org/10.1021/es301255e>
- Arnoldsson, K., Andersson, P. L., & Haglund, P. (2012b). Photochemical formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins from environmentally abundant hydroxylated polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology*, 46(14), 7567-7574. <https://doi.org/10.1021/es301256x>
- Asahi, M., & Urabe, H. (1987). A case of « Yusho »-like skin eruptions due to halogenated PCB-analogue compounds. *Chemosphere*, 16(8-9), 2069-2072.
- Basler, A. (1995). Dioxins and related compounds - Status and regulatory aspects in Germany. *ESPR - Environmental Science and Pollution Research*, 117-121.
- Birnbaum, L. S., Morrissey, R. E., & Harris, M. W. (1991). Teratogenic effects of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and three polybrominated dibenzofurans in C57BL 6N mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 107(1), 141-152. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(91\)90338-F](https://doi.org/10.1016/0041-008X(91)90338-F)
- Bramwell, L., Mortimer, D., Rose, M., Fernandes, A., & Harrad, S. (2017). UK dietary exposure to PCDD Fs , PCBs , PBDD/Fs , PBBs and PBDEs : comparison of results from 24-h duplicate diets and total diet studies . *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(November), 65-77.
- BRGM. (2005). *Devenir des dioxines dans les sols – Analyse critique de données bibliographiques.*
- Buser, H.-R. (1988). Rapid photolytic decomposition of brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 17(5), 889-903.
- Chatkittikunwong, W., & Creaser, C. S. (1994). Stability of bromo- and bromochloro-dibenzo-p-dioxins under laboratory and environmental conditions. *Chemosphere*, 29(3), 547-557.
- Choi, J., Fujimaki, S., Kitamura, K., Hashimoto, S., Ito, H., & Sakurai, T. (2003). Historical trends of PBDD/Fs, PBDEs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediment cores from Tokyo Bay. *Organohalogen Compounds*, 61, 119-122.
- Colles, A., Koppen, G., Hanot, V., Nelen, V., Dewolf, M. C., Noël, E., ... Schoeters, G. (2008). Fourth WHO-coordinated survey of human milk for persistent organic pollutants (POPs): Belgian results. *Chemosphere*, 73(6), 907-914. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.002>
- Dang, N. . (2009). Sources of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans - Source tracking through analysis of sediment samples collected along the Swedish coastline. *Umeå University*.
- De Jongh, J., Buser, H.-R., & Poiger, H. (1993). The metabolism of 2,3,7,8-Tetrabromodibenzodioxin in the rat. *Xenobiotica*, 23, 19-26.
- Denison, M. S., Soshilov, A. A., He, G., DeGroot, D. E., & Zhao, B. (2011). Exactly the Same but Different: Promiscuity and Diversity in the Molecular Mechanisms of Action of the Aryl Hydrocarbon (Dioxin) Receptor. *Toxicological Sciences*, 124(1), 1-22. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr218>
- Diliberto, J., Jackson, J., & Birnbaum, L. (1996). Comparison of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) Disposition Following Pulmonary, Oral, Dermal, and Parenteral Exposures to Rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 138(1), 158-168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/taap.1996.0109>
- Diliberto, J., Kedderis, L., Jackson, J., & Birnbaum, L. (1993). Effects of Dose and Routes of Exposure on the Disposition of 2,3,7,8-[3H]Tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD) in Rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 120, 315-326.

- Drage, D. S., Aries, E., & Harrad, S. (2014). Studies into the formation of PBDEs and PBDD/Fs in the iron ore sintering process. *Science of the Total Environment*, 485-486(1), 497-507. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.093>
- Du, B., Zheng, M., Tian, H., Liu, A., Huang, Y., Li, L., Su, G. (2010). Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes. *Chemosphere*, 80(10), 1227-1233.
- Ericson Jogsten, I., Hagberg, J., Lindström, G., & Bavel, B. van. (2010). Analysis of POPs in human samples reveal a contribution of brominated dioxin of up to 15% of the total dioxin TEQ. *Chemosphere*, 78(2), 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.012>
- Fernandes, A., Dicks, P., Mortimer, D., Gem, M., Smith, F., Driffield, M., ... Rose, M. (2008). Brominated and chlorinated dioxins, PCBs and brominated flame retardants in Scottish shellfish: Methodology, occurrence and human dietary exposure. *Molecular Nutrition and Food Research*, 52(2), 238-249. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200700135>
- Fernandes, A., Mortimer, D., Gem, M., Dicks, P., Smith, F., White, S., & Rose, M. (2009). Brominated dioxins (PBDD/Fs) and PBDEs in Marine Shellfish in the UK. *Food Additives and Contaminants*, 26(6), 918-927.
- Fernandes, A., Mortimer, D., Holmes, M., Rose, M., Zhihua, L., Huang, X., ... Marshall, L. (2018). Occurrence and spatial distribution of chemical contaminants in edible fish species collected from UK and proximate marine waters. *Environment International*, 114(February), 219-230. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.047>
- Fernandes, A., Mortimer, D., Wall, R., Bell, D., Rose, M., Carr, M., ... Smith, F. (2014). Mixed halogenated dioxins/furans (PXDD/Fs) and biphenyls (PXBs) in food: Occurrence and toxic equivalent exposure using specific relative potencies. *Environment International*, 73, 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.007>
- Fernandes, A., Rose, M., Smith, F., & Holland, M. (2012). Organic Environmental Contaminants in the 2012 Total Diet Study Samples. *Food and Environmental Research Agency UK, FD 12/04*. Consulté à l'adresse <https://www.food.gov.uk/science/research/chemical-safety-research/env-cont/fs241031-32>
- Fernandes, A., Smith, F., Petch, R., Brereton, N., Bradley, E., Panton, S., ... Rose, M. (2009). Investigation into the Levels of Environmental Contaminants in Scottish Marine and Freshwater Fin Fish and Shellfish. *Food and Environmental Research Agency UK, FD 09/01*, 1-193.
- Fernandes, A., Smith, F., Petch, R., Panton, S., Carr, M., & Rose, M. (2009). Occurrence of brominated contaminants in selected food. *Food and Environmental Research Agency UK, FD 08/07*, 1-135.
- Fernandes, A., Tlustos, C., Smith, F., Carr, M., Petch, R., & Rose, M. (2009). Polybrominated diphenylethers (PBDEs) and brominated dioxins (PBDD/Fs) in Irish food of animal origin. *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance*, 2(1), 86-94. <https://doi.org/10.1080/02652030903042525>
- Fiedler, H., & Schramm, K. W. (1990). QSAR generated octanol-water partition coefficients of selected mixed halogenated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 20(10-12), 1597-1602. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90318-N](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90318-N)
- Frawley, R., DeVito, M., Walker, N. J., Birnbaum, L., White, K., Smith, M., ... Germolec, D. (2014). Relative potency for altered humoral immunity induced by polybrominated and polychlorinated dioxins/furans in female B6C3F1/N mice. *Toxicological Sciences*, 139(2), 488-500. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfu041>
- Fromme, H., Hilger, B., Albrecht, M., Gries, W., Leng, G., & Völkel, W. (2016). Occurrence of chlorinated and brominated dioxins/furans, PCBs, and brominated flame retardants in blood of German adults. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(4-5), 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.03.003>
- Fuls, J. C. (1989). *IRI Study 119.048 28, day range finding study 2,3,7,8-tetrabromo-dibenzofuran (TBDF) in the rat. Test article: 2,3,7,8-tetrabromodibenzofuran. Inhausen Research Institute, Fort Collins, Colorado.*
- Gullett, B. K., Wyrzykowska, B., Grandesso, E., Touati, A., Tabor, D. G., & Ochoa, G. S. (2010).

- PCDD/F, PBDD/F, and PBDE Emissions from Open Burning of a Residential Waste Dump. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 394-399.
- Hagberg, J., Lindström, G., & van Bavel, B. (2010). Screening of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Furans (PBDD/Fs) in Blood from the Nordic Population. *Örebro University, Sweden*.
- Hagberg, J., Grahn, E., van Bavel, B., & Lindstrom, G. (2005). Occurrence and levels of pcdd/fs and pbdd/fs in two swedish lake sediments. *Organohalogen Compounds*, 67, 2030-2032.
- Hagberg, J., Lindström, G., & van Bavel, B. (2011). Screening of polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs) in adipose tissue from the swedish population. *Orebro University*.
- Haglund, P., Liljelind, P., & Bergek, S. (2014). Screening av dioxiner och dioxinlika ämnen i bröstmjölk, fet fisk och annan mat - halter av polyklorerade naftalener (PCN), bromerade dioxiner och dioxinlika PCB. *Kemiska institutionen, Umea University*.
- Haglund, P., Malmvärn, A., Bergek, S., Bignert, A., Kautsky, L., Nakano, T., ... Asplund, L. (2007). Brominated dibenzo-p-dioxins: A new class of marine toxins? *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3069-3074. <https://doi.org/10.1021/es0624725>
- Hajjima, A., Endo, T., Zhang, Y., Miyazaki, W., Kakeyama, M., & Tohyama, C. (2010). In utero and lactational exposure to low doses of chlorinated and brominated dioxins induces deficits in the fear memory of male mice. *NeuroToxicology*, 31(4), 385-390. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2010.04.004>
- Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P. R. S., Aldous, K. M., & Yamashita, N. (2006). Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environmental Science and Technology*, 40(14), 4400-4405. <https://doi.org/10.1021/es060559k>
- Hardy, M., Sistrunk, P., Eldan, M., & McFadden, D. (1990). 2, 3, 7, 8-Tetrabromodibenzofuran (TBDF): 4 week subchronic toxicity study in the rat. *Organohalogen Compounds*, 1, 313-316.
- Harless, R., Lewis, R., McDaniel, D., Gibson, J., & Dupuy, A. (1992). Evaluation of a Sampling and Analysis Method for Determination of Polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Ambient Air. *Chemosphere*, 25(7-10), 1317-1322.
- Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., & Sakai, S. I. (2004). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere*, 57(5), 343-356. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.038>
- INERIS. (2001). *Méthode de surveillance des retombées des dioxines et furanes autour d'une UIOM - DRC-01-25585*.
- INERIS. (2006). *Dioxines : Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - DRC-02-25590-02DF46*.
- INERIS. (2016). *Guide Surveillance dans l'air autour des installations classées - Retombées des émissions atmosphériques - DRC-16-158882-12366A*.
- INERIS. (2017a). *Note de synthèse sur l'état des connaissances sur les dioxines et furanes bromés (PBDD/Fs) - DRC-17-164541-02799A*.
- INERIS. (2017b). *Paramètres de transfert des PCDD, PCDF et PCB, utilisés pour l'évaluation de l'exposition - DRC-16-159776-09593A*.
- INERIS. (2017c). *Tri et classement des plastiques des déchets d'équipement électriques et électroniques DRC-17-164547-01461C*.
- INERIS. (2019a). *Emissions atmosphériques de dioxines et de furanes bromés lors de feux accidentels de déchets contenant des substances bromées - Essai en plateforme incendie - DRC-19-170785-00117A*.
- INERIS. (2019b). *Caractérisation des émissions de dioxines et furanes bromés des incinérateurs de déchets non dangereux - DRC-18-169193-07526A*.

- INSERM. (2000). *Dioxines et Environnement*, 16.
- InVS, & AFSSA. (2005). *65 questions réponses sur les incinérateurs et les dioxines*.
- Ivens-Kohl, I., Mohr, U., & Löser, E. (1989). *2,3,7,8-Tetrabromodibenzo- p-dioxin: subchronic toxicological study on rats (oral application via stomach tube for 3 months with subsequent observation period of 3 months. Wuppertal, Germany, Bayer AG*.
- Ivens, I., Löser, E., Rinke, M., Schmidt, U., & Mohr, U. (1993). Subchronic toxicity of 2, 3, 7, 8-tetrabromodibenzo-p-dioxin in rats. *Toxicology*, 83(1-33), 181-201.
- Ivens, I., Neupert, M., Loser, E., & Thies, J. (1990). Storage and elimination of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin in liver and adipose tissue of the rat. *Chemosphere*, 20(7-9), 1209-1214. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90247-Q](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90247-Q)
- Jackson, J., Diliberto, J., Kedderis, L., & Birnbaum, L. (1991). Dermal absorption and disposition of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD) in rats. *Toxicologist*, 11, 1040.
- Jones, K., Sander, G., Wild, S., Burnett, V., & Johnston, A. (1992). Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature*, 356, 137-139.
- Kajiwara, N., Noma, Y., & Takigami, H. (2008). Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4404-4409. <https://doi.org/10.1021/es800060j>
- Kedderis, L., Diliberto, J., & Birnbaum, L. (1991). Disposition and Excretion of Intravenous 2,3,7,8-Tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD) in Rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 108, 397-406. <https://doi.org/10.1002/anie.201701246>
- Kedderis, L., Jackson, J., Patterson, D., Grainger, J., Diliberto, J., & Birnbaum, L. (1994). Chemical characterization and disposition studies with 1, 2, 7, 8-tetrabromodibenzofuran in the rat. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 41(1), 53-69.
- Kono, Y., Fukuzawa, E., Miyazaki, M., Nomura, T., & Kpmatsu, K. (2007). PBDD/Fs and PBDEs in house dust in ordinary homes. *Organohalogen Compoundsganohal*, 69, 2781-2784.
- Li, S., Liu, G., Zheng, M., Liu, W., Wang, M., Xiao, K., ... Wang, Y. (2015). Comparison of the contributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and other unintentionally produced persistent organic pollutants to the total toxic equivalents in air of steel plant areas. *Chemosphere*, 126, 73-77. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.014>
- Li, X.-W., Shibata, E., & Nakamura, T. (2005). Thermodynamic prediction of vapor pressures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polybrominated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(9), 2167-2177.
- Litten, S., McChesney, D. J., & Hamilton, M. C. (2003). Destruction of the World Trade Center and PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, PBDD/Fs and Chlorinated Biphenylenes in Water, Sediment, and Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 5502-5510.
- Löser, E., & Ivens, I. (1989). Preliminary results of a 3 month toxicity study on rats with 2, 3, 7, 8,-Tetrabromodibenzo-p-dioxin (2, 3, 7, 8-TBDD). *Chemosphere*, 19(1-6), 759-764.
- Lundstedt, S. (2012). Spridning av bromerade dioxiner i miljön efter bränder i flamskyddat material. *Swedish Civil Contingencies Agency : Department of Chemistry, Umeå University, MSB 389*.
- Lundstedt, S. (2016). *Sources and levels of PBDD / Fs in the Swedish environment*.
- Mandalakis, M., Stephanou, E. G., Horii, Y., & Kannan, K. (2008). Emerging contaminants in car interiors: Evaluating the impact of airborne PBDEs and PBDD/Fs. *Environmental Science and Technology*, 42(17), 6431-6436. <https://doi.org/10.1021/es7030533>
- Myers, A. L., Mabury, S. A., & Reiner, E. J. (2012). Analysis of mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PXDD/PXDFs) in soil by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). *Chemosphere*, 87(9), 1063-1069. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.013>
- Nagao, T., Golor, G., Krowke, R., & Neubert, D. (1990a). Comparative study on the teratogenic potency of 2,3,7,8-TBrDD and 2,3,7,8-TCDD in mice. *Teratology*, 42(27A).
- Nagao, T., Golor, G., Krowke, R., & Neubert, D. (1990b). Comparison of cleft palate frequency induced

- by 2, 3, 7, 8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in mice. vol 1. *Organohalogen Compounds*, 317-319.
- Nagao, T., Yamashita, K., Golor, G., Bittmann, H., Korner, W., Hagenmaier, H., & Neubert, D. (1995). Tissue distribution after a single subcutaneous administration of 2, 3, 7, 8-tetrabromodibenzo-p-dioxin in comparison with toxicokinetics of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in female Wistar rats. *Life Sciences*, 58(4), 325-336.
- Ohta, S., Nakao, T., Nishimura, H., Okumura, T., Aozasa, O., & Miyata, H. (2002). Contamination levels of PBDEs, TBBPA, PCDD/Fs, PBDD/Fs, PXDD/Fs in the environment of Japan. *Organohalogen Compounds*, 57, 57-60.
- OMS IPCS. (1998). *Environmental Health Criteria n° 205: Polychlorinated Dibenzo- p-Dioxins and Dibenzofurans*. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety (Vol. EHC 205). Consulté à l'adresse <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc205.htm>
- Ortuno, N., Conesa, J. A., Molto, J., & Font, R. (2014). De Novo Synthesis of Brominated Dioxins and Furans. *Environmental Science & Technology*, 48(14), 7959-7965.
- Ortuño, N., Lundstedt, S., & Lundin, L. (2015). Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress. *Chemosphere*, 123, 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.085>
- Pan, Y., Tsang, D. C. W., Wang, Y., Li, Y., & Yang, X. (2016). The photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various environmental matrices: Kinetics and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 297, 74-96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.122>
- Pinkerton, M. N., Kociba, R. J., Petrella, R. V, McAllister, D. L., Willis, M. L., Fulfs, J. C., ... Hutzinger, O. (1989). *A preliminary report on the investigation of the comparative toxicity of combustion products of high impact polystyrene with and without decabromodiphenyloxide/antimony trioxide as a flame retardant using 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tet*. *Chemosphere* (Vol. 18). [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90261-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90261-0)
- Piskorska-Pliszczynska, J., & Maszewski, S. (2014). Brominated dioxins: Little-known new health hazards - A review. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 58(3), 327-335. <https://doi.org/10.2478/bvip-2014-0051>
- RECORD. (2016). *Emissions de molécules halogénées (hors chlore) et de particules fines par les incinérateurs - Etude de la formation/transformation de ces polluants et des techniques d'abattement associées. N°14-0246/1A*.
- Remberger, M., Kaj, L., & Hansson, K. (2014). Screening of Emerging Brominated Flame Retardants (BFRs) and Polybrominated dibenzofurans (PBDFs).
- Rose, M., Fernandes, A., Mortimer, D., & Baskaran, C. (2015). Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption. *Chemosphere*, 122, 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.046>
- Saeed, A., Altarawneh, M., & Dlugogorski, B. Z. (2015). Formation of mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PXDD/Fs). *Chemosphere*, 137, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.054>
- Santos, M. S. F., Alves, A., & Madeira, L. M. (2016). Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems - A review. *Water Research*, 88, 39-59. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.044>
- Schechter, A., Kannan, K., Liao, C., & Hyo-Bang, M. (2012). Dioxins and Health - Chapter 9. In *Dioxins and Health* (p. 255-302).
- Schechter, A., & Ryan, J. J. (1992). Persistent brominated and chlorinated dioxin blood levels in a chemist. 35 years after dioxin exposure. *Journal of occupational medicine. : official publication of the Industrial Medical Association*, 34(7), 702—707. Consulté à l'adresse <http://europepmc.org/abstract/MED/1494962>
- Shaw, S. D., Berger, M. L., Harris, J. H., Yun, S. H., Wu, Q., Liao, C., ... Kannan, K. (2013). Persistent organic pollutants including polychlorinated and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in firefighters from Northern California. *Chemosphere*, 91(10), 1386-1394. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.070>

- Smith, M. B., & March, J. (2006). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure: Sixth Edition*. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure: Sixth Edition* (Vol. 9780471720). <https://doi.org/10.1002/9780470084960>
- Suzuki, G., Nose, K., Takigami, H., Takahashi, S., & Sakai, S. (2006). PBDEs and PBDD/F in house and office dust from Japan. *Organohalogen Compounds*, *68*, 1843-1846.
- Suzuki, G., Someya, M., Takahashi, S., Tanabe, S., Sakai, S. I., & Takigami, H. (2010). Dioxin-like activity in Japanese indoor dusts evaluated by means of in vitro bioassay and instrumental analysis: Brominated dibenzofurans are an important contributor. *Environmental Science and Technology*, *44*(21), 8330-8336. <https://doi.org/10.1021/es102021c>
- Takigami, H., Sakai, S., & Brouwer, A. (2005). Bio/chemical analysis of dioxin-like compounds in sediment samples from Isaka Bay, Japan. *Environmental Technology*, *26*, 459-469.
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Ishikawa, Y., Sunami, M., & Sakai, S. ichi. (2009). Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environment International*, *35*(4), 688-693. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.12.007>
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., & Sakai, S. ichi. (2008). Transfer of brominated flame retardants from components into dust inside television cabinets. *Chemosphere*, *73*(2), 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.032>
- Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., & Sakai, S. ichi. (2009). Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere*, *76*(2), 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.006>
- Tange, L., & Drohmann, D. (2004). Environmental issues related to end-of-life options of plastics containing brominated flame retardants. *Fire and Materials*, *28*(5), 403-410. <https://doi.org/10.1002/fam.841>
- Tue, N. M., Suzuki, G., Takahashi, S., Kannan, K., Takigami, H., & Tanabe, S. (2013). Dioxin-related compounds in house dust from New York State: Occurrence, in vitro toxic evaluation and implications for indoor exposure. *Environmental Pollution*, *181*, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.010>
- Van Den Berg, M., De Jongh, J., Poiger, H., & Olson, J. (1994). The toxicokinetics and metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) and their relevance for toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, *24*(1), 1-74.
- Van Den Berg, M., Denison, M. S., Birnbaum, L. S., DeVito, M. J., Fiedler, H., Falandysz, J., ... Peterson, R. E. (2013). Polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls: Inclusion in the toxicity equivalency factor concept for dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, *133*(2), 197-208. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kft070>
- Wang, L. C., & Chang-Chien, G. P. (2007). Characterizing the emissions of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from municipal and industrial waste incinerators. *Environmental Science and Technology*, *41*(4), 1159-1165. <https://doi.org/10.1021/es061801q>
- Wang, L. C., Hsi, H. C., Wang, Y. F., Lin, S. L., & Chang-Chien, G. P. (2010). Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1595-1602. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.016>
- Wang, L. C., Wang, Y.-F., Hsi, H., & Chang-Chien, G.-P. (2010). Characterizing the Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PBDD/Fs) from Metallurgical Processes. *Environmental Science & Technology*, *44*(4), 1240-1246.
- Wang, M., Liu, G., Jiang, X., Li, S., Liu, W., & Zheng, M. (2016). Formation and emission of brominated dioxins and furans during secondary aluminum smelting processes. *Chemosphere*, *146*, 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.109>
- Wang, M., Liu, G., Jiang, X., Liu, W., Li, L., Li, S., ... Zhan, J. (2015). Brominated dioxin and furan stack gas emissions during different stages of the secondary copper smelting process. *Atmospheric Pollution Research*, *6*, 464-468. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.051>
- Wang, R., Tang, T., Xie, J., Tao, X., Huang, K., Zou, M., ... Lu, G. (2018). Debromination of

polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their conversion to polybrominated dibenzofurans (PBDFs) by UV light: Mechanisms and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 354(January), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.057>

Watanabe, I., Kashimoto, T., & Tatsukawa, R. (1995). Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzo-p-dioxines and dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compounds*, 24, 337-340.

Weber, R., & Kuch, B. (2003). Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International*, 29(6), 699-710. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00118-1)

Zacs, D., Rjabova, J., Fernandes, A., & Bartkevics, V. (2016). Brominated, chlorinated and mixed brominated/chlorinated persistent organic pollutants in European eels (*Anquilla anquilla*) from Latvian lakes. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 33(3), 460-472. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1136436>

Zhang, M., Buekens, A., & Li, X. (2016). Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 26-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.014>

Zober, M. A., Ott, M. G., Papke, O., Senft, K., & Germann, C. (1992). Morbidity study of extruder personnel with potential exposure to brominated dioxins and furans .1. Results of blood monitoring and immunological tests. *Br.J.Ind.Med.*, 49, 532-544.

