

ASSAINISSEMENT DES SOLS POLLUES AUX DIOXINES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Réalisée dans le cadre du mandat attribué conjointement par la Direction des ressources et du patrimoine naturels (DIRNA) de la Direction générale de l'environnement (DGE) de l'Etat de Vaud (n° de contrat : GEODE : 2021-19-SOL-FFU) et par la Division Sols et biotechnologie de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) de la Confédération Suisse (n° de contrat : 00.5006.PZ / A6DE51CA7) au Groupe Sols et Substrats de la haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture de Genève (HEPIA).

Version finale

Réalisation: Adrien Matter, Collaborateur scientifique HES.

Supervision: Pascal Boivin, Professeur HES.

Mentions légales

Mandant: Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et Biotechnologie, CH-3003 Berne
L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Mandataire: Haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture de Genève (HEPIA)

Auteurs: Adrien Matter, Pascal Boivin

Accompagnement OFEV: Alice Badin, Leonard Zourek, Gudrun Schwilch

Remarque: La présente étude / le présent rapport a été réalisé(e) sur mandat de l'OFEV. Seul le mandataire porte la responsabilité de son contenu.

Lullier, le 3 février 2022

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	3
Objectifs du rapport d'étude	7
1. Définition du terme « dioxines »	8
2. Nature et propriétés physicochimiques importantes des dioxines	9
3. Toxicité des dioxines, voies de contamination pour l'être humain et ecotoxicité	11
4. Sources des dioxines	17
5. Problématiques des dioxines dans les sols	21
6. Comportement et voies métaboliques des dioxines dans les sols.....	23
6.1 Dégradation abiotique.....	23
6.2 Biodégradation.....	23
6.3 Mobilité due aux interactions abiotiques	27
6.4 Bioturbation - mobilité par médiation biologique	29
6.5 Transfert vers les plantes.....	30
6.6 Transfert vers l'atmosphère	32
7. Méthodes et technologies de remédiation des dioxines dans les sols	34
7.1 Méthodes de remédiation thermiques.....	34
7.2 Méthodes de remédiation physicochimiques	36
7.3 Méthodes de remédiation biologiques	37
7.4 Evaluation des différentes technologies de remédiation.....	40
8. Synthèse et recommandations concernant les modes d'action envisageables et les conditions associées	45
Bibliographie	47

LISTE DES ABREVIATIONS

BCD	"Base-catalyzed decomposition" (décomposition par catalyse basique)
CEC	Capacité d'échange cationique (du sol)
CiTEPA	Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
CO ₂	Dioxyde de carbone (gaz carbonique)
DHT	Dose hebdomadaire tolérable
EFSA	Autorité européenne de sécurité alimentaire
EPA	Agence américaine de protection de l'Environnement
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HAPH	Hydrocarbure aromatique polycyclique halogéné
JECFA	Comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires
K _{oc}	Coefficient de partage carbone organique/eau ou matière organique/eau
K _{ow}	Coefficient de partage octanol/eau
MLP	"Major Latex-like Protein" (type de protéine à cavité interne hydrophobe)
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
MOP	Matière organique particulaire
OFSP	Office fédérale de la santé publique
OH	Groupe hydroxyle (ou hydroxy)
OMS	Organisation mondiale de la santé
OTAN	Organisation du traité de l'Atlantique nord
PCB	Polychlorobiphényle
PCDD	Polychlorodibenzo-para-dioxine
PCDF	Polychlorodibenzofurane

PCP	Polychlorophénol
pH	Potentiel hydrogène (mesure de l'alcalinité / acidité en chimie)
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'environnement (UNEP pour l'acronyme anglais)
POP	Polluant organique persistant
SCWE	" <i>Supercritical water extraction</i> " (extraction à l'aide d'eau supercritique)
SCWO	" <i>Supercritical water oxidation</i> " (oxydation à l'aide d'eau supercritique)
TEF	" <i>Toxic equivalency factor</i> " (facteur d'équivalence toxique)
TEQ	" <i>Toxic equivalent</i> " (équivalent toxique)
UV	Ultraviolet
ZVI	" <i>Zero-valent iron</i> " (Fer à valence zéro)

RESUME EXECUTIF

En synthèse de cette revue de littérature, nous retiendrons :

- La très faible mobilité des dioxines et leur fort lien avec la matière organique.
 - Point qu'il faut nuancer en cas de présence de fortes concentrations de matière organique dissoute.
- Les risques de dissémination sont donc d'abord liés à l'érosion hydrique voire éolienne, processus qu'il ne faut pas exclure sur un site comme Lausanne.
- Le rôle peu documenté des lombriciens qui semblent en mesure de redistribuer un peu les dioxines via leurs turricules – du moins ce serait le cas des anéciques mais ce n'est pas documenté¹. Ceci peut aussi favoriser le transport érosif, notamment depuis des prairies en pente (hauts de Lausanne).
- La toxicité d'abord liée à la consommation des productions animales, œufs, lait et viandes.
- La grande diversité des méthodes de remédiations proposées, sans qu'aucune ne paraisse satisfaisante :
 - Efficacité limitée et / ou coût direct exorbitant.
 - Coût indirect écologique très inquiétant (énergie grise, produits chimiques toxiques, destruction du sol).
 - La quasi-impossibilité de préserver le sol de la destruction, sauf dans le cas des méthodes de bioremédiation dont les essais sont pour l'instant très lacunaires et ne permettent pas de les considérer comme opérationnels.
 - Les risques associés (production de métabolites toxiques, dissémination non contrôlée) se retrouvent dans presque tous les cas.

S'agissant de la bioremédiation, il paraît difficile de recommander une recherche particulière. La phytoremédiation n'offre pas de perspective technique réelle. Les rares bons résultats publiés (mal documentés) mériteraient peut-être un nouveau test, mais ce sera coûteux. La remédiation microbienne (fongique ou bactérienne) apporte quelques résultats encourageants mais limités : à des conditions très contrôlées (milieu liquide, laboratoire), généralement limité à quelques congénères, d'application difficilement imaginable *in situ* et comportant le risque de génération de métabolites toxiques.

On pourrait imaginer une expérimentation de remédiation microbienne, mais sur les matériaux existants (éviter les matériaux modèles) et avec les principaux congénères présents, incluant le suivi des métabolites ce qui paraît finalement hors de portée.

Aussi, la remédiation des sols de Lausanne paraît devoir être traitée au mieux au cas par cas en testant des méthodes, sous réserve que les coûts directs et indirects soient supportables. Cette complexité, cette casualité et l'absence de solution acceptable fait dire à Weber (2008) : "The approaches typically require high creativity, since the solutions are often not achievable using standard engineering techniques and may require rather unique methods, depending on the site ». Face à ces limites évidentes, nous soulevons précisément la possibilité (à examiner en détail) d'une autre voie qui serait la suivante :

- Décapage de la couche contaminée (lorsqu'elle ne dépasse pas une épaisseur trop grande, e.g. 40 cm).

¹ Mais peut-être fait sur colonnes de sol à l'image du travail réalisé pour le mercure

- Décapage de la couche sous-jacente, enfouissement de la couche contaminée sous cette couche, profondeur à déterminer mais au moins de 40 cm.
- Reconstitution d'un horizon A en surface et remise en culture.

Quelques arguments favorables :

- Très peu de mobilité des dioxines enfouies à craindre (conditions de surveillance à définir, notamment selon la configuration du sous-sol et de la nappe). Surveillance des remontées par turricules à effectuer.
- Diminution 7 suppression des risques de transfert (volatilisation, érosion) et d'ingestion.
- Coût direct et environnemental réduit, conservation des matériaux terreux.
- Rapidité d'intervention.
- Possibilité de ré intervenir sur le site dès que de moins mauvaises alternatives apparaissent.

La liste des « pour » et « contre » peut être développée. Cette stratégie, en l'état, n'est pas conforme à la législation suisse de protection des sols. En revanche elle ne semble pas contraire à la convention de Stockholm. Nous l'évoquons dans la mesure où il est clair qu'aucune solution simple et uniforme n'est disponible, et que la situation demande une adaptation importante des cadres de réflexion. Son acceptabilité serait à établir sur le terrain, par analyse comparée des alternatives. Il ne nous appartient pas de la développer dans le cadre de ce mandat, mais elle nous semble à ne pas négliger.

OBJECTIFS DU RAPPORT D'ETUDE

Suite à la découverte de teneurs importantes en dioxines dans des sols lausannois, et afin d'étayer un plan d'action, il est important de mettre à disposition des décideurs une synthèse des connaissances permettant de définir précisément la problématique posée par les dioxines dans les sols, leur mobilité, leur évolution et leur remédiation.

Tenant compte des documents de synthèse a priori existants, cette étude vise à mettre à disposition cette information et à définir les voies d'action possibles plus particulièrement en termes de remédiation sur la base d'une analyse critique de la littérature.

Au vu du peu d'informations à disposition concernant en particulier les possibilités de remédiation et la problématique ayant un intérêt national, il est prévu que le projet soit cofinancé par l'OFEV et le canton de Vaud afin que les résultats puissent profiter à l'ensemble de la Suisse.

Un rapport documenté avec la littérature scientifique et d'ingénierie sera produit, il documentera les points suivants :

- Sources de référence pour nature et origine des dioxines.
- Bref rappel, écotoxicologie associée aux dioxines.
- Bref rappel des sources et faits marquants pour le comportement des dioxines dans les sols: réactivité, adsorption, spéciation et mobilité -y compris par médiation biologique. Voies métaboliques des dioxines dans les sols et leurs conséquences.
- Revue des principales études de sites contaminés à l'international.
- Synthèse des essais de remédiation réalisés :
 - Méthodes proposées (y inclus bioremédiation).
 - Revue des cas et de leur efficacité et coût (dans la mesure du possible sur ce dernier point).
 - Analyse critique des méthodes proposées (efficacité, risques pour le sol et l'environnement).
- Synthèse générale : modes d'actions a priori envisageables, conditions associées.

1. DEFINITION DU TERME « DIOXINES »

Les dioxines sont des composés organiques faisant partie de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés (HAPHs). Comme le montre la **Figure 1**, les dioxines sont toutes composées de deux cycles benzéniques, les classant dans la catégorie des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dit légers (ce qui est le cas en dessous de quatre cycles aromatiques). Ceux-ci sont reliés entre eux via deux atomes d'oxygènes (pont di-éther) dans le cas des polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDDs), via un seul atome d'oxygène plus une liaison simple carbone-carbone dans les cas des polychlorodibenzofuranes (PCDFs) et uniquement par une liaison simple carbone-carbone dans le cas des polychlorobiphényles (PCBs).

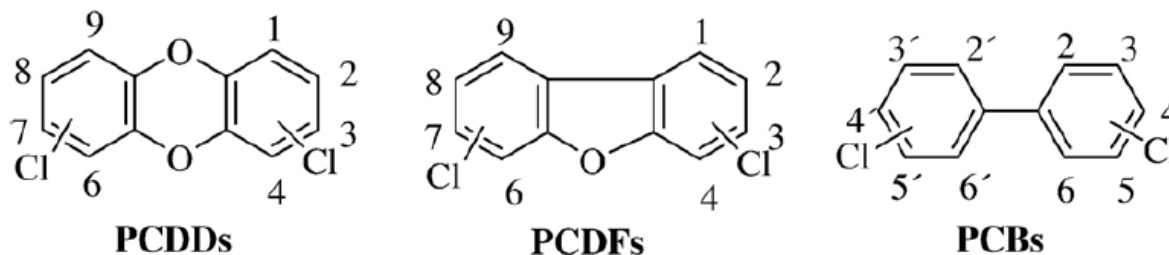


Figure 1 Structures chimiques des dioxines (Kulkarni et al., 2008).

Les positions numérotées sur la **Figure 1** indiquent les emplacements possibles pour les atomes de chlore. En fonction du nombre de chlore et de leurs positions sur les cycles benzéniques, il existe 135 molécules de PCDFs et 75 molécules de PCDDs, appelées congénères.

Parmi ces 210 molécules de PCDD/Fs possibles, 17 congénères, comportant entre 4 et 8 chlores (et possédant toujours des chlores sur les positions 2, 3, 7 et 8), sont listés comme toxiques (Kulkarni et al., 2008). Il faut ajouter à ceux-ci 12 molécules de PCBs assimilées aux dioxines (ou « *dioxin-like* » en anglais), présentant les mêmes caractéristiques, tant concernant leur structure chimique que leur mécanisme d'action au niveau cellulaire et donc leur toxicité (Hoogenboom et al., 2020). Les congénères possédant le même nombre d'atome de chlore forment des groupes d'homologues, généralement nommés à l'aide des préfixes : mono-, di-, tri-, tetra- (Te-), penta- (Pe-), hexa- (Hx-), hepta- (Hp-) et octa- (O-). Si aucune précision supplémentaire n'est donnée dans le texte, ce sont donc ces 29 molécules (voir **Tableau 3**) qui seront considérées dans ce document sous l'appellation générique « dioxines ».

Enfin, si les dioxines chlorées sont les plus répandues, il existe également en très faibles quantités des dérivés bromés des dioxines, ainsi que des dérivés fluorés à l'état de trace (Alexander et al., 2000), des atomes de brome (Fernandes and Falandysz, 2021) et de fluor (Qu et al., 2019) pouvant remplacer partiellement ou complètement ceux de chlore. La toxicité de ces dérivés est supposée comparable à celle des homologues chlorés mais peu de recherches ont été réalisées sur le sujet.

2. NATURE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES IMPORTANTES DES DIOXINES

Dans le cadre d'études de polluants, une bonne connaissance de leurs propriétés physicochimiques est importante afin de comprendre et prédire leur mobilité, leur dégradation et leur accumulation dans les différentes parties de l'environnement (Alexander et al., 2000).

Dans le cas des PCDD/Fs, les quantités synthétisées sont si faibles qu'il est difficile d'obtenir des données expérimentales. De même, peu de données existent concernant spécifiquement les PCBs assimilés aux dioxines. C'est pourquoi, les valeurs sont fréquemment issues de méthodes prédictives, basées sur des mesures expérimentales pour certains congénère et généralisées aux différents groupes d'homologues. Les **Tableau 1** et **Tableau 2** contiennent certaines propriétés physicochimiques d'intérêt, respectivement pour les PCDD/Fs et pour les PCBs.

Tableau 1 Propriétés physicochimiques des homologues de PCDD/Fs (Park et al., 2011).

Homologue group	Vapour pressure (mmHg at 25°C)	log K _{ow}	Solubility (mg L ⁻¹ at 25°C)	Henry's constant
TCDD	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}	1.35×10^{-3}
PeCDD	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-4}	1.07×10^{-4}
HxCDD	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}	1.83×10^{-3}
HpCDD	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}	5.14×10^{-4}
OCDD	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}	2.76×10^{-4}
TCDF	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}	6.06×10^{-4}
PeCDF	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}	2.04×10^{-4}
HxCDF	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}	5.87×10^{-4}
HpCDF	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}	5.76×10^{-4}
OCDF	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}	4.04×10^{-5}

Tableau 2 Propriétés physicochimiques des homologues de PCBs (Pereira, 2004). Le cadre bleu met en évidence les groupes d'homologues concernés par les PCBs assimilés aux dioxines (aucune valeur de constante de Henry n'a pu être trouvée).

Homologous groups	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Content of Chloro (%)	P _V ^{298,15} (Pa)	P _{K_{ow}} (-Log K _{ow})	S ^{293,15} (µg l ⁻¹)
Mono-CB	188,7	18,8	2200-920	4,5-4,7	1300-7000
Di-CB	223,1	31,8	370-75	5,0-5,6	56-790
Tri-CB	257,6	41,3	110-13	5,6-6,1	15-640
Tetra-CB	292,0	48,6	18-4,4	5,9-6,7	19-170
Penta-CB	326,4	54,3	5,3-0,88	6,4-7,5	4,5-12
Hexa-CB	360,9	58,9	1,9-0,2	7,1-8,3	0,44-0,91
Hepta-CB	395,3	62,8	0,53-0,048	7,9	0,47
Octa-CB	429,8	66,0	0,078-0,009	8,4-8,6	0,18-0,27
Nona-CB	464,2	68,7	0,032-0,011	9,1	0,11
Deca-CB	498,7	71,2	0,0056	9,6	0,016

P_V^{298,15} = Calculated vapour pressure at 25 °C; S^{293,15} = water solubility at 25 °C; P_{K_{ow}} = partition coefficient water/octanol

La solubilité dans l'eau à 25°C, permet d'évaluer la capacité d'une molécule à s'y dissoudre et donc à se retrouver dans les milieux aqueux. Plus la valeur de ce paramètre est grande plus la molécule sera soluble dans l'eau. Concernant les dioxines, celle-ci baisse lorsque le nombre de chlore augmente et les PCBs sont plus solubles que les PCDD/Fs avec un nombre de chlore équivalent.

Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) permet d'estimer le caractère hydrophobe ou lipophile des composés. Plus la valeur est grande, plus le composé aura d'affinité pour la partie organique du mélange et donc plus il sera hydrophobe. L'hydrophobie augmente avec le nombre de chlores pour les dioxines, sans réelle distinction entre les PCDD/Fs et les PCBs pour un nombre de chlores équivalent.

La volatilité des molécules peut être appréciée grâce à deux paramètres différents. La constante de Henry rend compte du phénomène d'évaporation à partir d'une solution aqueuse, alors que la pression de vapeur traduit la propension d'un composé à passer de sa phase liquide pure à sa phase gazeuse. Le premier possède des valeurs d'autant plus grandes que le composé est volatil et celles-ci diminuent globalement lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente pour les PCDD/Fs. Le second suit la même logique, plus les valeurs de pression de vapeur sont élevées, plus les molécules ont tendance à s'évaporer. Ces valeurs diminuent lorsque le nombre de chlore augmente pour les dioxines de manière générale et les PCBs se montrent beaucoup plus volatils que les PCDD/Fs avec le même nombre de chlore (d'un facteur 10^8 prenant en compte la conversion : $1 \text{ Pa} = 0.00750062 \text{ mmHg}$).

Pour résumer, **les dioxines sont des molécules chimiquement stables (jusqu'à 800°C) qui possèdent de manière générale une nature fortement hydrophobe et lipophile**. De ce fait, elles se concentrent le long de la chaîne alimentaire (Alexander et al., 2000). On notera également que **le nombre d'atome de chlore présent influence l'ensemble de leurs propriétés physicochimiques** et que les PCBs sont plus volatils que les PCDD/Fs.

3. TOXICITE DES DIOXINES, VOIES DE CONTAMINATION POUR L'ETRE HUMAIN ET ECOTOXICITE

La toxicité des différentes molécules de dioxines est exprimée en facteurs d'équivalence toxique (ou TEF pour « *Toxic Equivalency Factor* ») par rapport au composé le plus toxique, à savoir la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine ou dioxine de Seveso, qui possède le facteur maximal de 1. **Les dioxines se trouvant le plus souvent dans l'environnement sous la forme de mélanges de plusieurs congénères, leur toxicité globale est exprimée en concentration d'équivalent toxique** (ou TEQ pour « *Toxic Equivalent* »). La concentration TEQ, exprimée généralement en ng kg⁻¹ de matière sèche (m.s.), est calculée en multipliant la concentration massique de chaque composé par son TEF, puis en sommant l'ensemble des contributions :

$$\text{Concentration TEQ} = \sum (\text{TEF} \times \text{concentration massique du congénère})$$

Ce mode d'évaluation de la toxicité des dioxines, dont les facteurs ont été mis à jour par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) en 2005 (**Tableau 4**) et qui prévalent aujourd'hui pour les mammifères (humains inclut), fait suite à d'autres précédemment utilisés que sont : les valeurs I-TEQ, se rapportant aux facteurs de toxicité de l'Organisation du traité Atlantique nord (OTAN) I-TEF établis en 1989 (**Tableau 3**) ainsi que la première estimation de ces mêmes facteurs déjà établis par l'OMS en 1998 et incluant pour la première fois les PCBs assimilés aux dioxines (Kulkarni et al., 2008).

Tableau 3 Valeurs de I-TEF édictées par l'OTAN en 1989 pour les dioxines et furanes (Leray, 2017).

Congénères		I-TEF OTAN
DIOXINES	2,3,7,8 Tétrachlorodibenzodioxine (TCDD)	1
	1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzodioxine (PeCDD)	0,5
	1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzodioxine (HxCDD)	0,1
	1,2,3,6,7,8 Hexachlorodibenzodioxine (HxCDD)	0,1
	1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzodioxine (HxCDD)	0,1
	1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzodioxine (HpCDD)	0,01
	Octachlorodibenzodioxine (OCDD)	0,001
FURANNES	2,3,7,8 Tétrachlorodibenzofuranne (TCDF)	0,1
	1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzofuranne (PeCDF)	0,05
	2,3,4,7,8 Pentachlorodibenzofuranne (PeCDF)	0,5
	1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzofuranne (HxCDF)	0,1
	1,2,3,6,7,8 Hexachlorodibenzofuranne (HxCDF)	0,1
	2,3,4,6,7,8 Hexachlorodibenzofuranne (HxCDF)	0,1
	1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzofuranne (HxCDF)	0,1
	1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzofuranne (HpCDF)	0,01
	1,2,3,4,7,8,9 Heptachlorodibenzofuranne (HpCDF)	0,01
	Octachlorodibenzofuranne (OCDF)	0,001

Concernant les effets des dioxines sur la santé humaine, le **Tableau 5** liste les manifestations cliniques observées à la suite d'une exposition aux différentes formes de dioxines. Il faut cependant distinguer les expositions de courte durée à des concentrations élevées en dioxines (liées à la pratique professionnelle ou à des accidents) des expositions chroniques dues à l'omniprésence des dioxines dans l'environnement en faibles quantités, ces dernières étant plus pertinentes dans

le contexte d'une problématique de santé publique. Dans ce dernier cas, l'action toxique des dioxines peut affecter plusieurs organes et les effets sont variables selon le type de cellules et de tissus touchés, l'âge et le sexe des sujets ainsi que les types de dioxines auxquels ils ont été exposés, le moment et la durée d'exposition (Mandal, 2005). Ceci rend compliqué l'établissement du lien entre les pathologies et l'exposition aux dioxines. Toutefois, il a été démontré que **les dioxines provoquent une grande variété d'effets toxiques et sont cancérigènes chez les humains et les animaux**. Les pathologies liées à une exposition aux dioxines semblent toucher plus particulièrement le foie, le thymus, la rate et le système endocrinien. **De plus, les enfants seraient particulièrement vulnérables**, les dioxines provoquant des effets négatifs sur le développement des systèmes immunitaire, nerveux et reproducteur (FAO, 2008).

Tableau 4 Valeurs de TEF édictées par l'OMS en 2005 pour les composés assimilés aux dioxines (Jansson, 2008, basées sur les valeurs de Van den Berg et al., 2006).

	Compound	TEF		Compound	TEF
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	1	Non-ortho PCB	3,3',4,4'-TeCB (#77 ^b)	0.0001
	1,2,3,7,8-PeCDD	1		3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0003 ^a
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.03 ^a
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1			
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01			
	OCDD	0.0003 ^a			
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	0.1	Mono-ortho PCB	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.00003 ^a
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03 ^a		2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.00003 ^a
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3 ^a		2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.00003 ^a
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1		2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00003 ^a
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1		2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.00003 ^a
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.00003 ^a
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1		2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00003 ^a
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.00003 ^a
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01			
	OCDF	0.0003 ^a			

^a Revised in the 2005 TEF re-evaluation.

^b # -numbers represent the IUPAC numbering of the 209 PCB congeners.

C'est avec cette perspective que le comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA) a établi en 2001 une recommandation sous forme de dose mensuelle tolérable provisoire (mais toujours inchangée) de 70 pg TEQ (OMS-2005) par kilogramme de masse corporelle. **Cette valeur correspond à la quantité de dioxines pouvant être ingérée durant la vie d'un individu sans effets détectable sur la santé** et est exprimée par mois, afin de refléter que l'exposition considérée est cumulative et chronique plutôt que aiguë (OMS, 2016). De son côté, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a récemment mis à jour sa recommandation sur la dose hebdomadaire tolérable (DHT) édictée en 2001, pour l'abaisser de 14 à 2 pg TEQ (OMS-2005) par kilogramme de masse corporelle. Les experts européens indiquent également que les expositions moyennes sont actuellement cinq fois plus élevée que cette nouvelle DHT pour l'ensemble des groupes d'âge (EFSA, 2018).

Concernant les voies de contamination, plus de 90% de l'exposition quotidienne des êtres humains est due à l'alimentation et plus spécifiquement à la consommation d'aliments d'origine animale (Kanan and Samara, 2018). Ainsi, la viande, les produits laitiers, les œufs, le poisson et les fruits de mer sont les principales sources d'expositions, alors que les fruits, les légumes, les noix et les céréales ne posent pas de problèmes s'ils ne sont pas consommés de manière disproportionnée (Weber et al., 2018). Selon l'EFSA, l'exposition quotidienne moyenne de la population aux dioxines est estimée entre 0.57 et 2.54 pg TEQ (OMS-2005) par kilogramme de masse corporelle, avec évidemment des

variations importantes en fonction de la localisation des populations en lien avec leurs régimes alimentaires respectifs (Piskorska-Pliszczynska et al., 2014).

Tableau 5 Manifestations cliniques observées suite à l'exposition à différentes formes de dioxines (Schechter et al., 2006).

Clinical manifestation	Chemicals
Cancer	2,3,7,8-TCDD
Cancer mortality	PCDD/F
Immune deficiency	PCB congeners (118, 138, 153, 180) PCDD/F
Reproductive abnormalities	PCBs, PCDFs
Developmental abnormalities	TCDD
CNS and PNS pathology	PCBs, PCDFs
Endocrine pathology	
Diabetes	2,3,7,8-TCDD
Thyroid	2,3,7,8-TCDD
Decreased pulmonary function and bronchitis	PCBs
	PCBs, PCDFs
Elevated serum cholesterol and triglycerides	2,3,7,8-TCDD
Death from cardiovascular disease	PCDD/F 2,3,7,8-TCDD
Death from ischemic heart disease	PCDD/F 2,3,7,8-TCDD
Liver damage	2,3,7,8-TCDD
Skin rashes	2,3,7,8-TCDD
Chloracne	
Pruritis	PCBs, PCDFs
Hypertrichosis	2,3,7,8-TCDD
Enamel hypomineralization of permanent first molars in children	2,3,7,8-TCDD
Gum pigmentation	2,3,7,8-TCDD
Eyelid pathology	2,3,7,8-TCDD
Meibomian gland hypersecretion	PCBs
Hyperpigmented conjunctivae	PCBs
Nausea	2,3,7,8-TCDD
Vomiting	2,3,7,8-TCDD
Loss of appetite	2,3,7,8-TCDD
Headache	PCBs, PCDFs
Fatigue/general malaise	PCBs, PCDFs
Change in serum testosterone	2,3,7,8-TCDD

Enfin, une étude d'envergure menée en Allemagne, a permis de mettre en évidence que **les sols ayant été contaminés par des pollutions diffuses antérieures sont actuellement la source majeure de contamination des aliments d'origine animale**. Celle-ci montre notamment que pour les œufs, les concentrations maximales en dioxines autorisées par l'Union européenne peuvent être dépassées, même avec une concentration dans les sols inférieure à 5 ng TEQ (OMS-2005) kg⁻¹ (Weber et al., 2018). Précédemment, une autre publication concluait, sur la base de plusieurs études de populations, qu'il n'existe pas de lien entre les concentrations en dioxines trouvées dans le sérum humain et le fait de vivre sur un sol contaminé, autrement que via la consommation de produits d'origine animale, eux-mêmes provenant d'endroits où le sol est contaminé (Demond et al., 2012). Cependant, ceci montre bien que **les sols jouent indirectement un rôle prédominant vis-à-vis de l'exposition des êtres humains aux dioxines et à leurs effets toxiques**.

Concernant l'écotoxicité des dioxines, à savoir la toxicité vis-à-vis des organismes vivants des écosystèmes, l'institut national français de l'environnement industriel et des risques (Ineris), signalait en 2005 dans sa fiche de données toxicologiques et environnementales portant sur les dioxines, que les données d'écotoxicité étaient relativement peu nombreuses et également peu fiables. La raison principale évoquée était de l'absence de validation des concentrations

d'exposition, du fait des coûts extrêmement élevés des analyses chimiques (Pichard, 2005). Cependant, ce manque de fiabilité est probablement aussi le fait de raisons intrinsèquement liées à la discipline. En effet, comme cela est souligné dans une revue de littérature sur les mécanismes connus liés à l'écotoxicité des POPs pour la faune sauvage (Vasseur and Cossu-Leguille, 2006), il est extrêmement compliqué d'extrapoler des observations faites à l'échelle d'individus, à des effets sur des populations entières. De plus, les auteurs mentionnent le fait que l'identification des facteurs de causalité est également difficile lors d'études *in situ*. Il est notamment délicat de distinguer les effets des différents polluants présents dans l'environnement et de les séparer d'autres sources d'effets néfastes, comme la destruction des habitats par exemple. Les interactions entre espèces, entre polluants et entre polluants et biomolécules, sont aussi problématiques pour identifier l'effet d'un polluant ou d'une catégorie de polluants sur une espèce ou un groupe d'espèces. Enfin, à l'inverse mais pour les mêmes raisons, il paraît évident que les résultats obtenus en conditions de laboratoire sont difficilement extrapolables aux conditions environnementales (Girones et al., 2021).

Il existe pourtant des valeurs TEFs édictées par l'OMS en 1998 pour les oiseaux et les poissons (**Tableau 6**). Toutefois, ces données sont à prendre avec précautions puisqu'il existe des différences de toxicité entre des espèces parfois très proches (Hahn, 2002). En effet, une revue de littérature sur les effets du congénère 2,3,7,8-TCDD sur différents groupes écologiques (Boening, 1998) relate par exemple qu'il existe de grandes différences d'une espèce à l'autre pour les oiseaux et que les poissons sont beaucoup plus sensibles dans les premiers stades de leur développement qu'à l'âge adulte. De même, il y est mentionné que les gallinacés sont parmi les oiseaux les plus sensibles au 2,3,7,8-TCDD, mais qu'ils sont plus résistants que la plupart des mammifères et des poissons. En outre, les paramètres écologiquement importants les plus sensibles établis pour les mammifères et les oiseaux sont associés à la reproduction et les effets négatifs ont donc une portée transgénérationnelles. Or, ces éléments factuels ne peuvent être expliqués par les seules valeurs de TEFs du (**Tableau 6**) et certains sont même contradictoires avec ces chiffres. De plus, l'auteur ne manque pas de signaler que les courbes dose-réponse sont incertaines, car les études disponibles sont limitées et présentent de grandes différences entre les niveaux de traitements utilisés. Enfin, l'Agence américaine de protection de l'Environnement (EPA) a publié en 2008 un document d'une centaine de pages destiné aux professionnels de la branche, portant sur l'application de la méthodologie d'équivalence de toxicité pour les PCDD/Fs et les PCBs dans le cadre de l'évaluation des risques écologiques (EPA, 2008). Ce document, bien que relativement imposant, ne constitue pas pour autant un guide complet pour l'évaluation des risques environnementaux liés aux dioxines, mais discute uniquement des avantages et inconvénient de l'utilisation de la méthode d'équivalence de toxicité. **Ceci montre bien la difficulté que représente l'estimation des risques environnementaux à l'échelle de l'écosystème ainsi que le manque de données fiables concernant les dioxines dans ce domaine.**

Les paragraphes suivants présentent les résultats d'études écotoxicologiques plus récentes, dont la plupart se focalisent sur les plantes et les organismes vivant dans le sol. La première d'entre elles concerne des essais réalisés en laboratoire sur les effets pour une espèce de ver de terre (*Eisenia andrei*), d'un mélange de 10 PCDD/Fs inoculés dans un sol créé artificiellement (Belmeskine et al., 2012). Après 28 jours, les taux de mortalités observés sont de 0%, 10% et 100%, pour des concentrations de mélanges dans le sol contenant respectivement 0.1, 1.0 et 1.5 ng g⁻¹ de 2,3,7,8-TCDD. Pour cette même concentration intermédiaire, les auteurs ont aussi observé une diminution significative du taux de croissance des cellules et de l'activité phagocytaire par rapport à la concentration la plus faible, considérée comme non toxique.

Concernant les micro-organismes du sol, une revue se focalisant sur les PCBs mais incluant également les congénères assimilés aux dioxines ainsi que les PCDD/Fs, met en évidence l'accumulation de PCBs et d'intermédiaires toxiques dans la membrane cytoplasmique des bactéries capables de dégrader les dioxines (Murugan and Vasudevan, 2018). Cela altère le comportement des cellules et provoque une réaction adaptative de défense des celles-ci qui maintiennent une activité métabolique faible mais ne croissent plus. Cet « état de veille » se traduit par des changements morphologiques, physiologiques, métaboliques et éventuellement génétiques, perturbant la synthèse des protéines, l'activité enzymatique et provoquant des modifications de la structure et de la composition des parois cellulaires des bactéries en question. Cela est confirmé par une autre revue de littérature qui rapporte les atteintes liées au métabolisme lipidique des micro-organismes du sol lorsque ceux-ci sont exposés à des dioxines (Mahfouz et al., 2020). Il en résulte une augmentation de la fluidité et de la perméabilité des parois cellulaires, que ce soit pour les bactéries anaérobies ou aérobies. Par ailleurs,

ces effets négatifs sont significatifs mais prévisibles et les auteurs signalent donc que ces signatures lipidiques pourraient servir d'outils de monitoring en cas de pollution des sols aux dioxines.

Tableau 6 Valeurs de TEFs édictées par l'OMS en 1998 pour les mammifères, les oiseaux et les poissons (Tavakoly Sany et al., 2016 d'après les valeurs de Van den Berg et al., 1998).

Congeners	Mammal	Birds	Fish
Chlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxins			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.05	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.01	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	<0.001	0.001
OCDD	0.0003	0.0001	<0.0001
Chlorinated dibenzofurans			
2,3,7,8-TCDF	0.1	1	0.05
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	0.1	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.0003	0.0001	<0.0001
Non-ortho-substituted PCBs			
3,3',4,4'-TCBd	0.0001	0.05	0.0001
3,4,4',5-TCB	0.0003	0.1	0.0005
3,3',4,4',5-PeCB	0.1	0.1	0.005
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.03	0.001	0.00005
Mono-ortho PCBs			
2,3,3',4,4'-PeCB	0.00003	0.0001	<0.000005
2,3,4,4',5-PeCB	0.00003	0.0001	<0.000005
2,3',4,4',5-PeCB	0.00003	0.00001	<0.000005
2',3,4,4',5-PeCB	0.00003	0.00001	<0.000005
2,3,3',4,4',5-HxCB	0.00003	0.0001	<0.000005
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00003	0.0001	<0.000005
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00003	0.00001	<0.000005
2,3,3',4,4',5,5'-HeCB	0.00003	0.00001	<0.000005

Concernant les plantes, une étude en conditions *in vitro* détaille les effets du congénère 2,3,7,8-TCDD sur *Arabidopsis thaliana*, une espèce de la famille des brassicacées (Hanano et al., 2015). Celle-ci relate des effets négatifs sur le taux de germination, puis sur la croissance (biomasse) et la morphologie des individus qui survivent (diminution de la production de chlorophylle et modification du système racinaire avec une augmentation du nombre de racines latérales). Plus précisément, cela se traduit par un ralentissement du cycle de croissance des plantes principalement le développement des feuilles et de graines. Ces dernières présentent également une réduction significative de leur nombre et de leur teneur en huile (diminution de plus 50% pour une concentration de 2,3,7,8-TCDD de 100 ng L⁻¹ de milieu) résultante de la perturbation du métabolisme lipidique des plantes. Une revue de littérature plus complète sur les effets toxiques des polluants organiques sur les plantes (Zhang et al., 2017a), évoque des problèmes de structures cellulaires, de biosynthèse, de stabilité des membranes et donc des tissus. L'exposition aux PCDD/Fs peut par exemple provoquer des

modifications au niveau des membranes cellulaires (détérioration oxydative des lipides) pouvant aller jusqu'à leur rupture complète provoquant donc la mort des cellules. Il a également été montré que les PCBs perturbent le bon fonctionnement de la photosynthèse pour les algues et le phytoplancton notamment et affectent négativement le taux de division cellulaire chez plusieurs espèces d'algues. Enfin, certaines études révèlent un endommagement au niveau de l'ADN des cellules végétales suite à l'exposition à des PAHs.

Certaines recherches tentent pour leur part, d'aborder le problème plutôt en étudiant les effets des dioxines sur des synergies écosystémiques connues, ou encore en fonction d'un type d'écosystème précis. C'est le cas d'une revue générale portant sur la toxicité des POPs pour les écosystèmes côtiers comme les mangroves, les marécages et les marais salants (Girones et al., 2021). Celle-ci rapporte que malgré les concentrations plus élevées que les recommandations internationales, les espèces de plantes et de micro-organismes montrent une bonne tolérance par rapport à la toxicité de ces polluants. Pour les auteurs, certains POPs, selon leurs concentrations, leur composition et leur abondance, peuvent affecter l'activité et les services écosystémiques des communautés microbiennes présentes. Cependant, ils notent que ces effets négatifs ne sont pas observés pour les concentrations actuelles. Les plantes peuvent quant à elles subir plusieurs effets néfastes comme l'altération des structures cellulaires, des membranes lipidiques et de la synthèse des protéines et des pigments, perturbant notamment la photosynthèse. De manière analogue, celles-ci pourraient tolérer des niveaux élevés de POPs grâce à la sécrétion d'enzymes anti-oxydantes et d'autres substances agissant comme des barrières physiques pour les polluants. Ainsi, il y a rarement d'effets négatifs manifestes sur les plantes vasculaires et les communautés microbiennes dans ces écosystèmes, selon les études toxicologiques consultées. Enfin, une autre étude réalisée en conditions *in vitro* axéniques (en milieu stérile), mesure les effets d'un mélange des 17 congénères toxiques de PCDD/Fs (à des concentrations allant de 50 à 5'000 ng L⁻¹), sur le développement d'un champignon mycorrhizien arbusculaire (*Rhizophagus irregularis*) et de sa plante hôte (chicorée) (Meghlouli et al., 2020). Celle-ci conclut que les principales phases de développement de *Rhizophagus irregularis* (sporulation, développement des hyphes et colonisation des racines) sont affectées par la présence de PCDD/Fs, tout comme le développement racinaire de la chicorée. Cependant, celle-ci démontre également que *Rhizophagus irregularis* parvient tout de même à compléter son cycle de vie en présence de PCDD/Fs et que l'inoculation mycorrhizienne protège la plante hôte des effets phytotoxiques des PCDD/Fs selon un mécanisme encore inconnu.

4. SOURCES DES DIOXINES

S'agissant des sources de dioxines dans l'environnement de manière générale, **il faut premièrement considérer séparément les PCDD/Fs qui sont émis de manière non intentionnelle et les PCBs qui ont été, en grande partie, synthétisés à dessein** afin d'être utilisés principalement comme isolant dans les condensateurs, les transformateurs et d'autres équipements électriques, mais aussi à titre d'additifs dans des fluides hydraulique, des vernis, des résines, des peintures, des colles et bien d'autres produits industriels (Weber et al., 2018). Bien qu'une interdiction générale de l'utilisation des PCBs ait été décrétée en Suisse en 1986 (OFSP, 2018) une étude a estimé qu'environ 53 kilogrammes des 12 congénères assimilés aux dioxines y étaient encore émis chaque année (Bogdal et al., 2014). L'une des explications de ce genre d'émissions contemporaines pourraient être liée notamment aux conditions d'élimination des déchets résultant des opérations de maintenance et de démolition des immeubles et des infrastructures construits dans les années 1950 à 1970 (Weber et al., 2018). Ceci met en évidence à la fois le caractère persistant de ces polluants et la dissémination dans l'environnement, encore à l'heure actuelle, de stocks accumulés précédemment.

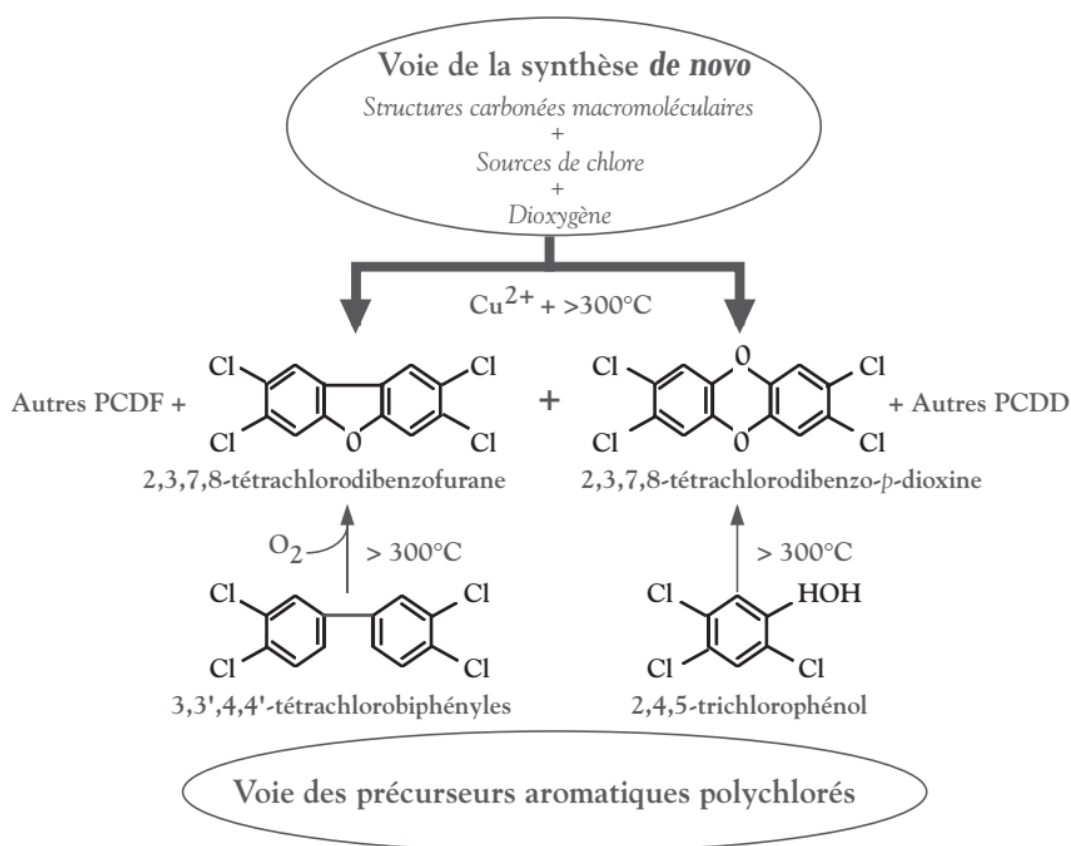


Figure 2 Voies possibles de formation de PCDD/Fs lors de processus de combustion (Alexander et al., 2000).

Les PCDD/Fs sont quant à eux des sous-produits formés lors de certains processus chimiques industriels comme la synthèse chimique des dérivés aromatique chlorés, le blanchiment de la pâte à papier ou la production et le recyclage des métaux. Ils se forment essentiellement au cours de la plupart des processus de combustion, en particulier les procédés faisant intervenir des hautes températures (250-500°C) (Airparif, 2018). Ainsi, l'incinération des déchets, la fonte des métaux, les incendies de forêts et la combustion de carburant diesel sont des sources classiques de PCDD/Fs, des composés chlorés et des composés organiques volatiles étant présents dans les matières premières de ces processus (Dopico and Gómez, 2015). Il existe deux mode connus de formation des PCDD/Fs, qui sont illustrés sur la **Figure 2**. Il

s'agit soit de la réaction dite *de novo*, soit d'une synthèse à partir de précurseurs aromatiques polychlorés (Alexander et al., 2000).

Les processus d'incinération et de combustion étant les sources principales de PCDD/Fs dans l'environnement (Kulkarni et al., 2008), **ceux-ci arrivent à la surface des sols, des plantes et des plans d'eau par dépôts atmosphériques** (Park et al., 2011). Beaucoup d'effort ont été fait pour limiter ces émissions ces dernières dizaines d'années, notamment en développant des technologies permettant d'assainir les gaz résultants de ces processus. Les émissions ont effectivement drastiquement diminués, après un pic dans les années 1970 (Dopico and Gómez, 2015). La **Figure 3** montre également cette tendance globale, avec un exemple à l'échelle locale, pour lequel on distingue deux pics dans les années 1960 et 1980, pouvant être attribués respectivement à l'essor de l'industrie chlorées et à la mise en fonction de nombreux incinérateurs d'ordures ménagères (Alexander et al., 2000).

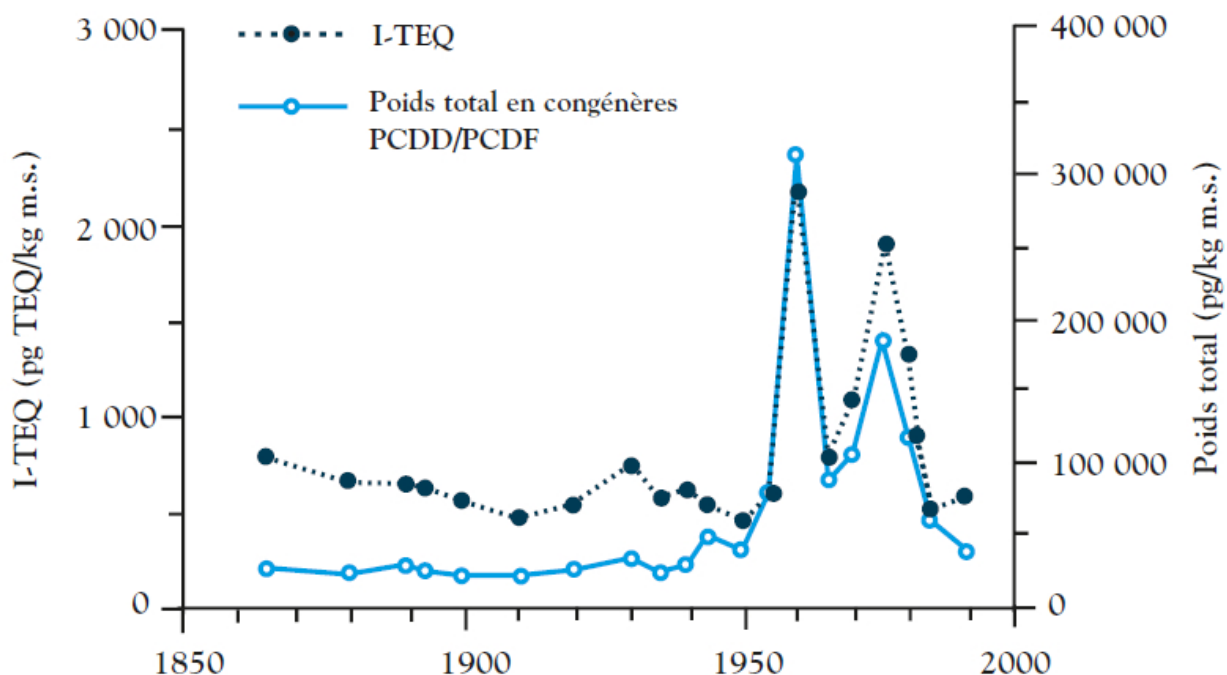


Figure 3 Reconstitution de l'historique de la contamination de l'environnement entre 1860 et 1993, à l'aide de l'évolution des concentrations de PCDD/Fs dans les herbiers de la station expérimentale de Rothamsted en Grande-Bretagne (d'après Kjeller et al., 1996 in Alexander et al., 2000).

Le même rapport fait état d'une diminution plus récente très spectaculaire en France, avec une diminution supérieure à 50% du flux annuel de PCDD/Fs entre 1997 et 1999, pour un échantillon de 70 sites d'usines d'incinération et de 80 sites de sidérurgie et métallurgie (les deux secteurs les plus concernés par ces émissions au niveau européen). Cette tendance est également observable pour les PCBs de manière générale, les émissions ayant baissé de manière conséquente depuis les années 1990, comme le montre la **Figure 4**.

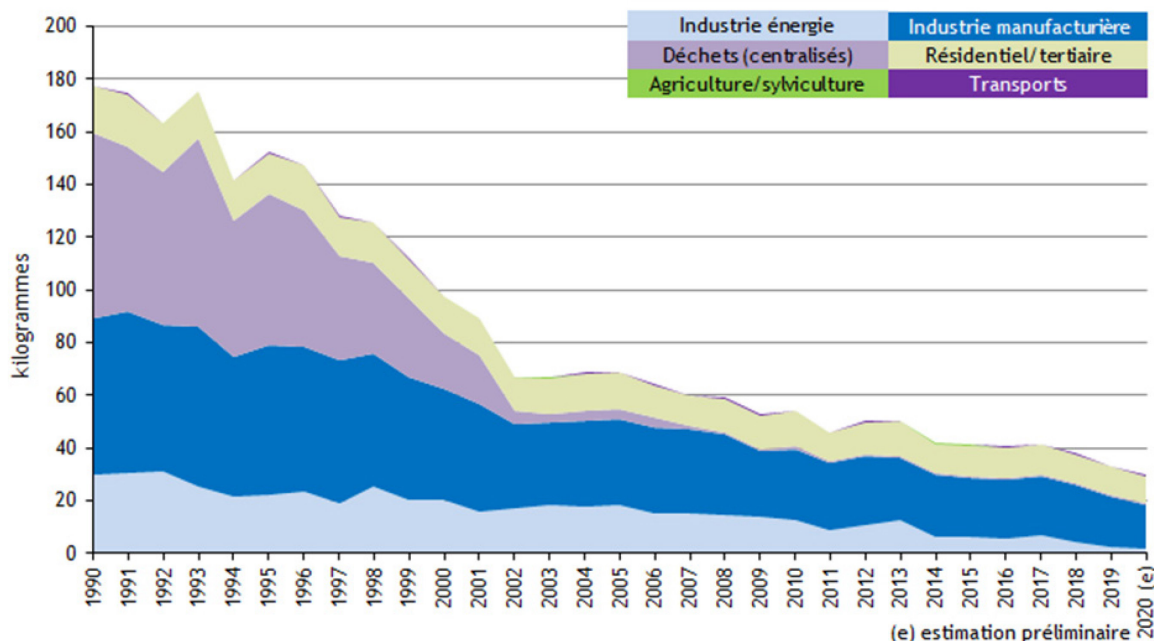


Figure 4 Évolution des émissions de PCBs dans l'air en France métropolitaine depuis 1990 (CiTEPA, 2021).

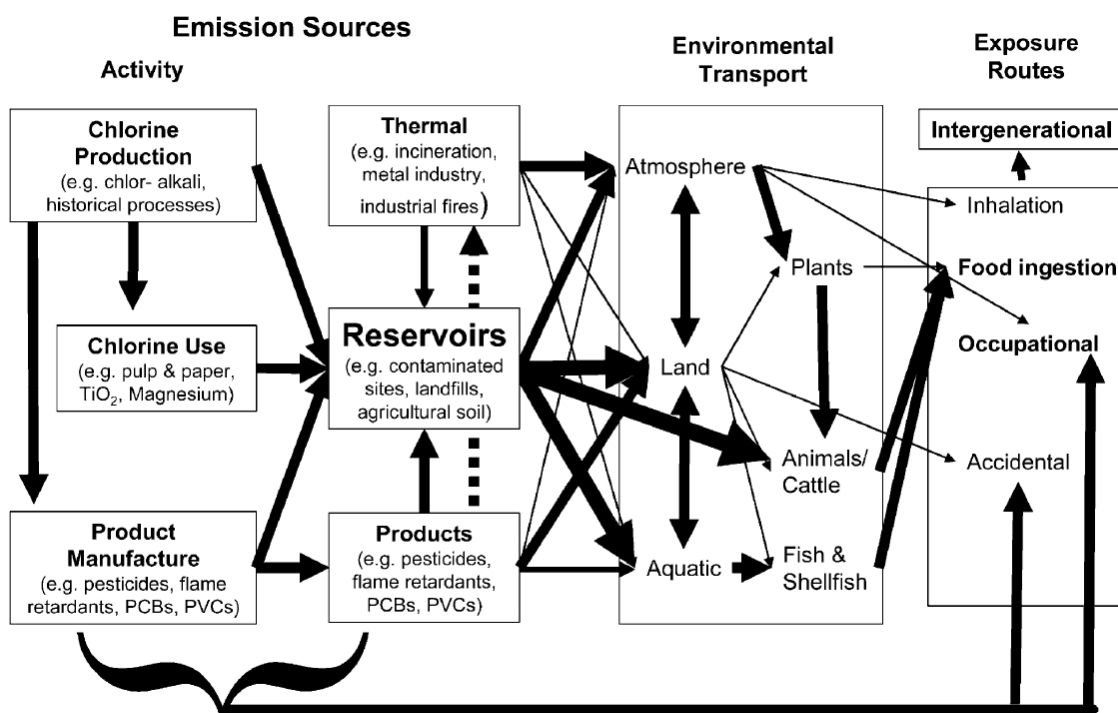


Figure 5 Sources, réservoirs, transport dans l'environnement et voies d'exposition de l'être humain pour les PCDD/Fs : l'épaisseur des flèches traduit l'importance des flux (Weber et al., 2008).

Ainsi, les sources de dioxines qui ont été évoquées jusqu'ici - que l'on qualifie de sources primaires, émettent de moins en moins, ce qui donne de fait une importance accrue aux sources dites secondaires (Di Guardo et al., 2017). Celles-ci comprennent notamment les réservoirs, ayant accumulés durant de nombreuses années, les dioxines émises

précédemment par les sources primaires. La **Figure 5** montre bien l'importance de ces réservoirs dont font partie les sols (Park et al., 2011). Enfin, **parce qu'ils constituent potentiellement une source secondaire pour l'environnement et du fait de leur implication au niveau des voies de contamination pour l'être humain, les sols revêtent une importance particulière et possèdent donc une place centrale dans les problématiques de contaminations aux dioxines.**

5. PROBLEMATIQUES DES DIOXINES DANS LES SOLS

Une recherche avec les mots clés suivants : « soil » et « pcdd/f » ou « dioxin » ou « furan » ou « pcb » donne 84'572 résultats de publications sur la base de données bibliographique ISI Web of Science™ Core Collection (état au mois de novembre 2021). La **Figure 6** montre une augmentation du nombre de publications correspondant à cette recherche à partir de 2001, c'est à dire depuis que les dioxines constituent un groupe prioritaire de substances visées par la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POPs) adoptée par le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) le 22 mai de la même année (Idowu et al., 2013). On notera également un ralentissement de cette progression depuis 2015, qui peut être interprétée comme étant le signe d'une limitation de voies d'exploration scientifique concernant la problématique des dioxines dans les sols. Le nombre de publications annuel reste toutefois à un niveau élevé, suggérant que si la problématique en question semble avoir été bien cernée, elle n'est pas pour autant résolue.

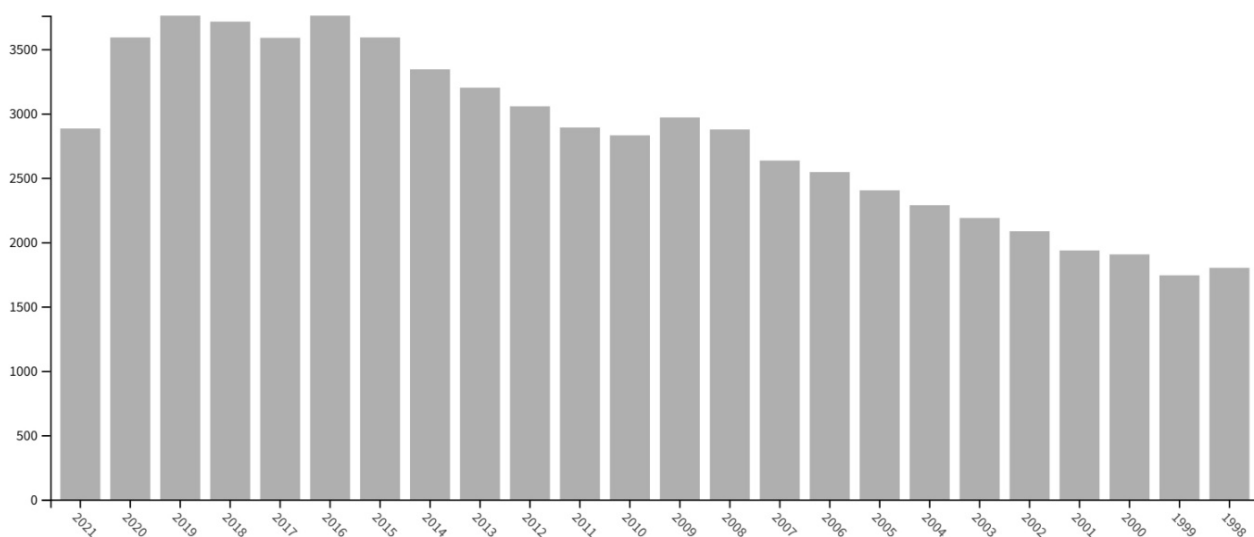


Figure 6 Histogramme du nombre de publications annuelles relatives aux dioxines dans les sols pour la base de données bibliographique Web of Science™ Core Collection (état au mois de novembre 2021).

La problématique des dioxines (chlorées et/ou bromées) est à rattacher à celle, plus large, des POPs² (Yang et al., 2021). En effet, les propriétés des différentes molécules de dioxines correspondent à celles qui définissent de manière générale les POPs selon le PNUE³, à savoir :

- Une **toxicité avérée pour les organismes vivants**, même s'il existe sur ce point des différences entre congénères (voir chapitre 3).
- Un **caractère persistant dans l'environnement** du fait de la grande stabilité bio-physico-chimique de ces molécules (Schechter et al., 2006).
- Un phénomène de **bioaccumulation dans les tissus adipeux des animaux et des humains via la chaîne alimentaire** (Kanan and Samara, 2018).

² POP : Polluant Organique Persistant

³ Programme des Nations Unies pour l'Environnement.

- Une **mobilité sur de grandes distances à partir des lieux d'émissions**. Le transport atmosphérique a été identifié comme le principal mécanisme de dispersion mondiale pour la plupart des POPs (Lohmann et al., 2007).

Enfin, les sols constituent pour ces composés un puits naturel dans l'environnement, que ce soit pour les POPs au sens large, pour lesquels les sols représentent environ la moitié du réservoir au niveau mondial (Lohmann et al., 2007), ou pour les dioxines en particulier (Schmid et al., 2005). C'est pourquoi, **les sols constituent au niveau continental, la principale source de contamination de la chaîne alimentaire par les dioxines** (Weber et al., 2018).

6. COMPORTEMENT ET VOIES METABOLIQUES DES DIOXINES DANS LES SOLS

Ce chapitre a pour but d'évaluer le comportement des dioxines une fois présentes dans le compartiment sol, en termes de dégradation naturelle et de mobilité, ce dernier point comprenant les déplacements verticaux (lixiviation et bioturbation) ainsi que les transferts vers les autres compartiments (air, eau et plantes).

6.1 DEGRADATION ABIOTIQUE

Le principal mode de dégradation naturel abiotique des dioxines dans l'environnement est la photolyse (Heuvel and Lucier, 1993; Kulkarni et al., 2008). L'absorption d'énergie solaire (rayons UV-B 290-330 nm) en présence de donneurs d'électrons (généralement des radicaux OH omniprésents dans l'environnement) provoque le départ des atomes de chlore en positions latérales, c'est pourquoi ce mode de dégradation se produit principalement pour les congénères les plus chlorés (Bodéan and Garrido, 2005). Cependant, **le processus de photolyse est extrêmement lent en conditions environnementales**. Ceci est le cas dans tous les compartiments et **principalement dans les sols, où il est limité à moins d'un millimètre depuis la surface** étant donné la faible pénétration des rayons ultraviolets (Sinkkonen and Paasivirta, 2000).

6.2 BIODEGRADATION

Certaines études montrent également des preuves de biodégradation des dioxines dans l'environnement. Dans les sols de manière générale, **le taux et la vitesse de biodégradation dépend de la température, de l'humidité, de la concentration en dioxines ainsi que de la présence et de l'adaptation des microorganismes concernés** (Sinkkonen and Paasivirta, 2000). Les microorganismes capables de dégrader les dioxines dans les sols sont très majoritairement des bactéries, même s'il existe certains champignons qui possèdent des enzymes catalysant la minéralisation de certaines molécules (Takada et al., 1996). Concernant les bactéries, il faut considérer séparément les processus de dégradation anaérobies et aérobies. Enfin, la métabolisation des dioxines par les microorganismes pose la question de la toxicité potentielle des métabolites.

6.2.1 Processus anaérobies⁴

Les processus de dégradation des dioxines par des micro-organismes anaérobies provoquent le départ des atomes de chlore situés sur certaines positions. Dans le cas des PCBs, cette perte préférentielle concerne une grande partie des composés assimilés aux dioxines et correspond à une diminution de la toxicité. En revanche, pour les PCDD/Fs, cela peut donner lieu à des métabolites moins chlorés mais plus toxiques.

Le premier processus, initialement étudié pour les PCBs, consiste en une déchloration des dioxines par des bactéries en conditions réductrices (anaérobies), ce qui explique pourquoi la grande majorité des études concernant ce processus porte sur des sédiments (e.g. lacustres) contaminés et dans une moindre mesure sur du sol. Concernant les molécules de PCBs, la déchloration réductive se produit de manière préférentielle selon la position des atomes de chlore sur la molécule attaquée. En effet, en conditions environnementales, les positions *meta*- (3,3',5 et 5') et *para*- (4 et 4') peuvent être déchlorées, alors que les chlores en positions *ortho*- (2,2',6 et 6') persistent (Field and Sierra-Alvarez, 2008a). Dans ce cas, la perte préférentielle de certains atomes de chlores est plutôt bénéfique puisqu'il en résulte une diminution des concentrations des congénères associés aux dioxine (Borja et al., 2005).

⁴ Se produisant en situation de manque d'oxygène

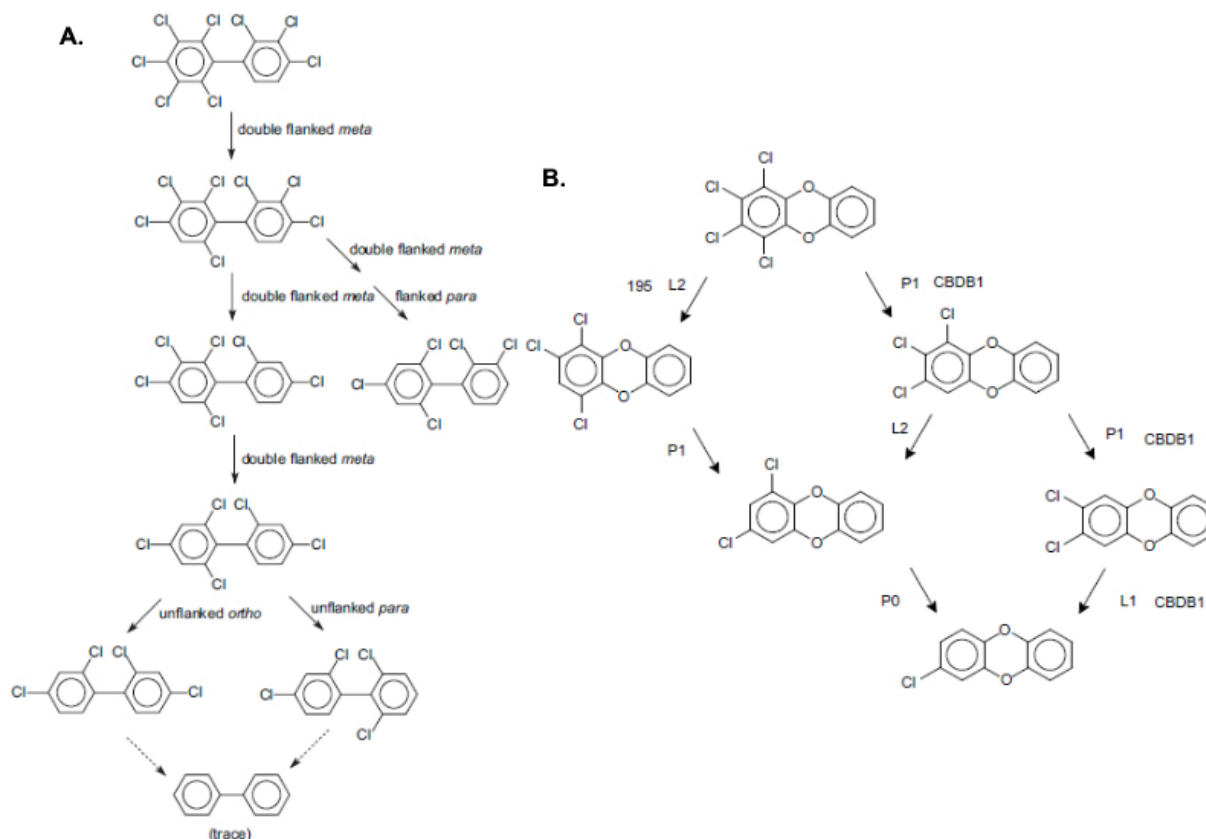


Figure 7 Exemples de voies métaboliques possibles pour les processus anaérobies de déchloration réductive par des bactéries : **A.** pour Les PCBs, où les flèches pointillées indiquent des réactions lentes (Field and Sierra-Alvarez, 2008a) et **B.** pour les PCDD/Fs (Field and Sierra-Alvarez, 2008b).

Concernant les PCDD/Fs, le processus est également possible. Il a été montré que certains organismes catalysent la déchloration réductive des atomes de chlore en positions latérales (2,3,7 et 8) uniquement, alors que d'autres sont capables de le faire également pour les atomes de chlore en positions 1, 4, 6 et 9 (*peri*-déchloration) (Field and Sierra-Alvarez, 2008b). Dans le cas des PCDD/Fs, en revanche, **il est primordial de mettre en évidence que la perte d'un ou plusieurs chlores peut éventuellement donner lieu à des métabolites moins chlorés mais plus toxiques** que la molécule dégradée initialement (Barkovskii and Adriaens, 1998; Bunge and Lechner, 2009). La **Figure 7** illustre des exemples de voies métaboliques possibles pour le processus de déchloration réductive des dioxines.

Que ce soit pour les PCBs assimilés aux dioxines ou pour les PCDD/Fs, l'efficacité de la déchloration réductive diffère selon le congénère considéré et dépend de la présence ou non de certains microorganismes spécifiques ainsi que des facteurs environnementaux complexes qui conditionnent leur activité (Borja et al., 2005; Field and Sierra-Alvarez, 2008b). **Dans le contexte environnemental cependant, ce processus est important dans la mesure où il permet l'attaque initiale de congénères très chlorés.** Les molécules sont alors possiblement dégradées de manière aérobie, ce qui n'est, à de rares exceptions près, pas possible pour les congénères possédant plus de quatre atomes de chlore (Borja et al., 2005; Nam et al., 2006). Cela a d'autant plus de chance de se produire du fait que la perte des atomes de chlores modifie aussi les propriétés physico-chimiques des dioxines et les rendent plus mobiles, leur permettant potentiellement de se retrouver en conditions aérobies (Bunge and Lechner, 2009).

Enfin pour un ensemble de raisons, ces processus sont lents (ci-après), comme l'atteste la persistance des dioxines.

6.2.2 Processus aérobies

Les processus de dégradation aérobie des dioxines se traduisent par une attaque du squelette carboné des molécules. Que ce soit pour les PCDD/Fs ou les PCBs, l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de chlores. Il s'agit de processus complexes, nécessitant souvent plusieurs types de micro-organismes spécifiques, menant rarement à une destruction complète des polluants et occasionnant parfois des sous-produits toxiques.

Ce processus consiste en l'hydroxylation des cycles benzéniques des molécules de dioxines par des enzymes dioxygénases en conditions oxydantes. Il existe deux processus possibles : la dioxygénation latérale et la dioxygénation angulaire qui consiste en une attaque simultanée d'un carbone portant une liaison éther (C-O) et d'un carbone non substitué adjacent à cette liaison, ce qui donne lieu à des molécules organiques plus petites à la suite d'une réaromatisation. Seule la dioxygénation latérale est possible pour les PCBs assimilés aux dioxines, alors que la dioxygénation angulaire est théoriquement aussi possible pour tous les PCDDs et 8 des 10 congénères de PCDFs classés toxiques (Bodénan and Garrido, 2005).

Concernant les PCDD/Fs, l'étude du processus de dioxygénation angulaire concentre la majorité de la littérature sur le sujet puisqu'il est plus favorable en terme de décontamination, **la réaromatisation des molécules en question donnant lieu à une réduction de la toxicité** (Saibu et al., 2020). Les différents mécanismes pour ce processus sont relativement bien connus et efficaces pour la dégradation des dioxines et furanes non chlorés. Cependant, comme dit précédemment, les processus de dégradation aérobie fonctionnent uniquement pour les congénères faiblement chlorés (mono- à tétra-chlorés) (Field and Sierra-Alvarez, 2008b). Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique et/ou à l'effet électronique stabilisant des atomes de chlores sur les cycles aromatiques, mais ces explications restent à ce jour hypothétiques. Il en résulte néanmoins une attaque préférentielle des bactéries sur le cycle aromatique le moins chloré, comme le montre certaines expérimentations *in vitro* (Saibu et al., 2020). Dans le cas particulier de la molécule de 2,3,7,8-TCDD, qui se trouve être le congénère le plus toxique parmi les dioxines et bien qu'elle ne présente que quatre atomes de chlore, seules quelques études ont montré un potentiel de dégradation par des bactéries aérobies et de surcroît, dans des conditions expérimentales très éloignées de celles que l'on trouve dans l'environnement (Huy et al., 2018; Suzuki et al., 2016).

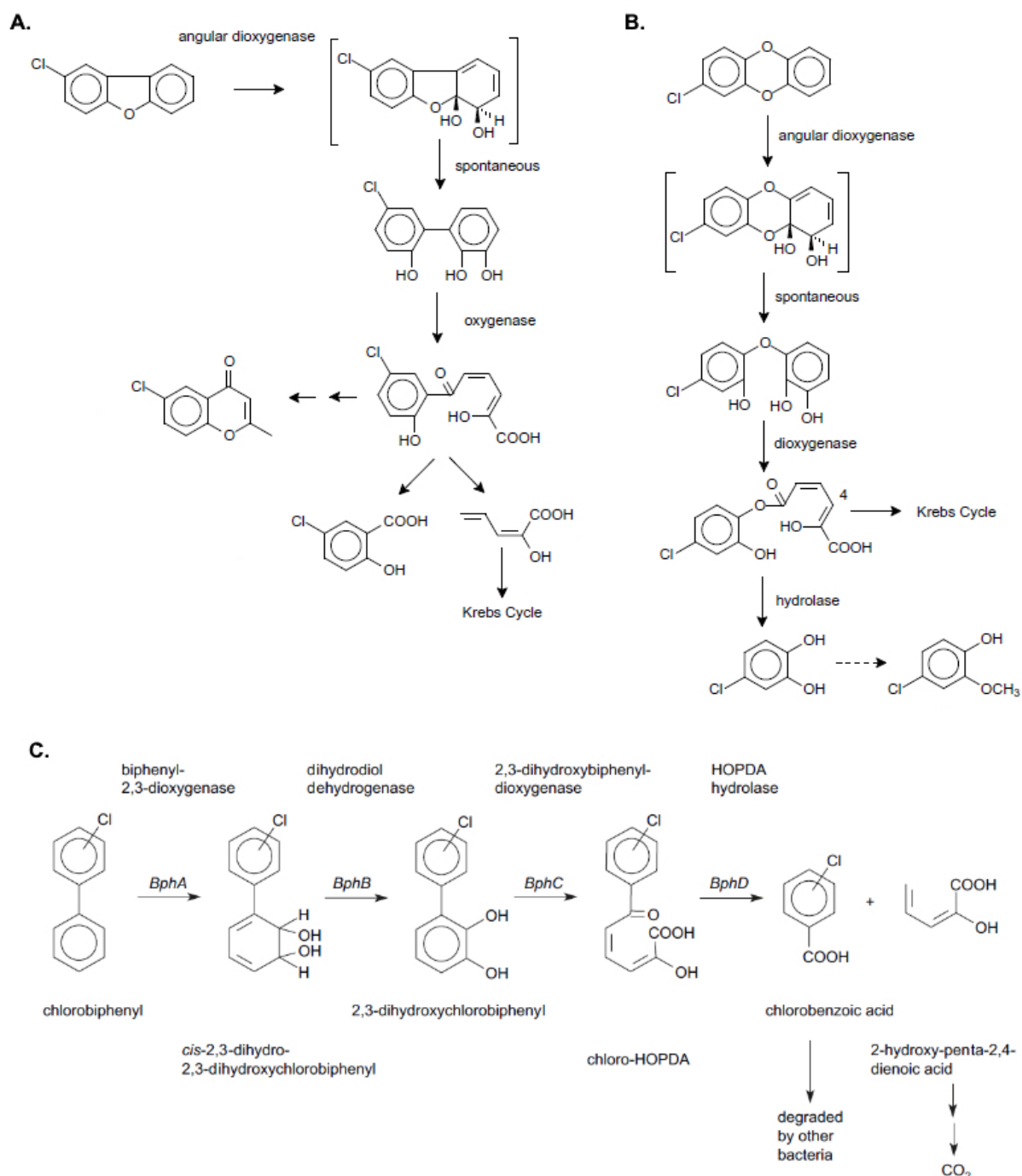


Figure 8 Exemples de voies métaboliques possibles pour les processus aérobies de dioxygénation par des bactéries en conditions oxydantes : **A.** Pour les PCDFs, où les doubles flèches indiquent une accumulation de métabolites constituant une impasse (Field and Sierra-Alvarez, 2008b) **B.** pour les PCDDs, où les flèches pointillées indiquent des réactions lentes (Field and Sierra-Alvarez, 2008b) et **C.** pour Les PCBs (Field and Sierra-Alvarez, 2008a).

Concernant les PCBs, la tendance est la même à de rares exception près (Sakai et al., 2005), à savoir une baisse de l'efficacité de la biodégradabilité des molécules par les bactéries aérobies avec l'augmentation du nombre de chlores (Borja et al., 2005). De plus, les congénères comportant une double présence d'atomes de chlore en position *ortho*- sont

particulièrement résistant à ce type de dégradation, ce qui appuie l'hypothèse du rôle de l'encombrement stérique (Field and Sierra-Alvarez, 2008a). Cependant, cela ne concerne aucun congénère listé en tant que PCB assimilé aux dioxines.

Il faut également remarquer que l'immense majorité des processus aérobies de dégradation des dioxines, que ce soit pour les PCDD/Fs (Field and Sierra-Alvarez, 2008b) ou les PCBs assimilés aux dioxines (Field and Sierra-Alvarez, 2008a), fonctionnent sur la base du cométabolisme et nécessitent donc l'utilisation par les différentes bactéries d'autres sources d'énergie que la molécule attaquée (généralement des molécules organiques aromatiques mais non-halogénées). **Il existe très peu d'exemples de biodégradation aérobie des dioxines menant à une minéralisation complète de ces composés dans les conditions expérimentales proposées. Les processus impliquent le plus souvent, la présence de populations bactériennes spécifiques aux différents congénères et s'accompagnent parfois de la production de métabolites intermédiaires toxiques qui ne sont pas forcément des dioxines.** Enfin, comme on peut le voir sur la **Figure 8**, les différents modes de dégradation des dioxines nécessitent souvent l'action consécutive de plusieurs types de bactéries aérobies. Ceci implique donc, en plus de leur présence dans l'environnement, des conditions favorables à chacune des étapes ou voies métaboliques et des contraintes d'équilibres complexes liées notamment au cométabolisme (Field and Sierra-Alvarez, 2008b; Pieper, 2005).

6.2.3 Remarques générales sur la biodégradabilité des dioxines

Les différents processus de biodégradation décrits précédemment, les facteurs qui les conditionnent, notamment le potentiel d'oxydoréduction des sols (Kao et al., 2001; Wu et al., 2019), ainsi que leurs possibles fluctuations rendent très difficile la transposition de résultats d'une recherche à une autre, d'une étude de cas à une autre et à plus forte raison, d'essais de laboratoire en conditions contrôlées (comme cela est très souvent le cas) à des conditions environnementales complexes. De plus, **si l'on considère l'ensemble des travaux de recherche concernant la biodégradabilité, les résultats paraissent contradictoires étant donné que certaines études ne montrent aucun changement significatif des teneurs en dioxines.** Il est à noter également que bon nombre d'essais ont été réalisées avec des congénères non toxiques ayant des faibles teneurs en chlore et donc plus facilement dégradables (Field and Sierra-Alvarez, 2008b). Il semble surtout que **l'affinité des dioxines pour les surfaces hydrophobes (voir chapitre 2) explique en grande partie que les processus de biodégradation (notamment par les bactéries) soient particulièrement lents dans l'environnement, les molécules présentant une faible biodisponibilité** (Rugge et al., 1993 in Bodéan and Garrido, 2005; Ren et al., 2018). Concernant la biodégradation des dioxines par des champignons, la tendance semble être la même puisque l'activité de ceux-ci diminue pour des sols riches en matière organique (Kamei et al., 2009). Enfin, afin d'illustrer le caractère persistant des dioxines dans les sols et **en prenant en compte les effets conjugués de la photolyse et de la biodégradation, une modélisation basée sur les propriétés physicochimiques des différentes molécules, a permis d'estimer des temps de demi-vie oscillant entre 3 et 38 ans pour les PCBs et entre 17 et 274 ans pour les PCDD/Fs.** La plus grosse part de variabilité concerne évidemment la biodégradation, qui est accélérée lorsque l'humidité et la température augmentent. Concernant ce dernier paramètre, le taux de biodégradation fluctuerait d'un facteur d'environ 2.5 pour chaque intervalle de 10°C (Sinkkonen and Paasivirta, 2000).

6.3 MOBILITE DUE AUX INTERACTIONS ABIOTIQUES

Les dioxines contaminent les sols majoritairement via des dépôts atmosphériques et possèdent une forte affinité pour la matière organique sur laquelle ils s'adsorbent. De ce fait, les dioxines restent dans les horizons supérieurs des sols et n'atteignent généralement pas les horizons inférieurs sauf en cas d'infiltrations préférentielles, de remaniement du sol, de présence de matière organique dissoute ou de co-contaminants.

Concernant la mobilité des dioxines dans le compartiment sol, on peut dire de manière générale que celle-ci est extrêmement faible. En raison de leur faible solubilité dans l'eau (voir chapitre 2) et donc de par leur caractère fortement hydrophobe, **les dioxines ont une forte affinité pour la matière organique (MO) du sol ce qui limite fortement leur transport par lixiviation, sans pour autant l'exclure complètement** (Bergknut et al., 2010; Weber et al., 2008). Une revue de littérature récente relate aussi la possibilité de processus d'adsorption des POPs en général sur la fraction

minérale argileuse des sols (phyllosilicates). Cependant, la contribution relative de la matière organique (MO) et de la fraction minérale en terme d'adsorption reste en faveur de la première citée, la seconde n'étant déterminante que pour les des sols ayant une très faible teneur en MO (Ren et al., 2018).

L'adsorption des dioxines sur la MO des sols est quant à elle confirmée par plusieurs études, même si le phénomène dépend aussi de la nature et de la qualité de MO, le coefficient de partage MO/eau (K_{OC}) des différentes molécules pouvant varier du simple au triple en fonction des sols (Hayat et al., 2010). L'une d'entre elle, réalisée sur des colonnes de sols ayant des textures (sols limoneux, argilo-limoneux, argileux et argilo-sableux) et des teneurs en MO (entre 3.3 et 9.2 (% m/m)) variées, montre que la teneur en MO est le facteur principal conditionnant le phénomène d'adsorption pour le congénère 1,4,7,8-TCDD et conclut à une mobilité limitée (Larsen et al., 2004). Cela est également vrai pour les PCBs (Hayat et al., 2010), le sol se comportant comme une colonne chromatographique séparant les différents congénères en fonction de leur K_{OC} (Moeckel et al., 2008). Toutefois, les auteurs mentionnent également la possibilité d'un transport de la molécule via son adsorption sur la matière organique dissoute (MOD)⁵. C'est également le cas dans une autre étude incluant cette fois-ci l'ensemble des 17 congénères de PCDD/Fs classés toxiques (Kim and Lee, 2002). Celle-ci montre une **augmentation de la solubilité des PCDD/Fs avec l'augmentation de la teneur en MOD pour l'ensemble des congénères et une accentuation de l'effet avec l'augmentation du nombre de chlores sur la molécule considérée**. C'est pourquoi les auteurs mettent en garde contre le dépôt conjoint de déchets contenant des dioxines et de déchets organiques (boues d'épuration, déchets alimentaires, mâchefer, etc.) afin de minimiser la lixiviation des polluants.

Dès lors, **le paramètre capital à considérer, par rapport à la mobilité des dioxines via les processus de lixiviation est leur répartition entre la fraction dissoute (MOD) et particulaire (MOP) et non la teneur totale en MO**. Une étude menée sur trois sols suédois ayant des teneurs en MO allant de 3.1 à 12.4 (% m/m) avec des états d'humification variés, montre une préférence des différents polluants organiques analysés pour la fraction particulaire (MOP), celle-ci augmentant avec l'hydrophobicité des composants considérés. Concernant plus précisément les PCDD/Fs, l'étude révèle que seul 0.5 à 1% sont associés à la MOD et qu'ils sont donc à au moins 99% associés à la MOP (Frankki et al., 2007). La tendance est donc relativement claire, bien que les congénères étudiés ne soient pas tous listés comme toxiques. De même, les auteurs ne manquent pas de rappeler que l'hydrophobicité varie d'un congénère à l'autre et que la concentration en MOD elle seule, dépend de facteurs comme le pH du sol ainsi que la composition et la concentration des ions en solution. Enfin, bien qu'absolument minoritaire par rapport à la quantité adsorbée sur la MOP, les dioxines liées à la MOD sont indéniablement plus mobiles dans le sol (Fukushima et al., 2006), exception faite évidemment des cas d'infiltrations préférentielles (Moeckel et al., 2008). De manière intéressante, les composés aromatiques polycycliques de manière générale montrent aussi une biodisponibilité accrue lorsqu'ils sont associés à la MOD (Haftka et al., 2008). Sous certaines conditions, cela aurait même pour effet d'augmenter encore la mobilité des composés et même de favoriser leur absorption par les racines des plantes notamment (Gilbert et al., 2014). Néanmoins, **si le phénomène d'adsorption sur la MOD semble fondamentale en terme de compréhension de la mobilité et de la biodisponibilité des dioxines dans le sol, il s'agit là de mécanismes complexes dont les différents facteurs doivent encore être étudiés de manière plus complète** (Ren et al., 2018).

Il convient également de parler ici de la problématique de la mobilité des dioxines en présence de co-contaminants, même si celle-ci est principalement pertinente dans le cadre de sols contaminés directement (sites de production de composés organochlorés, incinérateurs, décharges, etc.) et moins à la suite d'une déposition atmosphérique. **C'est notamment**

⁵ La MOD est par convention, la fraction restante dans l'eau après son passage à travers un filtre, dont la porosité est généralement de 0.45 µm. Cependant, cette convention de taille ne reflète que partiellement le comportement de la MO en terme de mobilité. En effet, la nature colloïdale de celle-ci lui permet de rester en suspension sans sédimenter quel que soit sa taille ou son poids. Ainsi, ce qui est dit concernant la mobilité des dioxines due à l'adsorption sur la MOD est probablement aussi vrai pour toute forme de substance colloïdale en suspension, ce qui comprend notamment la MO ainsi que les biocolloïdes.

dans de tels cas que la majorité des contaminations de nappes phréatiques par des dioxines a été observée. En effet, la présence d'autres composés organiques (pesticides, solvants organiques, huiles, tensioactifs, etc.) dans le sol favorise potentiellement le transport en profondeur des dioxines si celles-ci ont une plus grande affinité pour ces composés que pour la fraction organique du sol et si ces mêmes composés sont plus solubles dans l'eau que ne le sont les dioxines, ce qui est souvent le cas (Weber et al., 2008). Une étude par exemple (Bulle et al., 2008), montre à l'aide d'une simulation, l'influence significative de co-contaminants sur la profondeur de migration du congénère OCDD. **Une mobilité significative et des différences de mobilité en fonction de la nature du sol (sableux, argileux et riche en MO) sont observées uniquement en présence de co-contaminants.** Il va de soi que l'amplitude du phénomène dépend du congénère considéré ainsi que de la présence (parfois insoupçonnée) de co-contaminants, de leurs concentrations et de leurs propriétés en termes de solubilité, ce qui ajoute à complexité du problème.

6.4 BIOTURBATION - MOBILITE PAR MEDIATION BIOLOGIQUE

*Certains macro-organismes tels que les vers de terre sont susceptibles d'influencer la distribution verticale des dioxines dans le sol. Bien que cela paraisse hautement important, ce processus est très faiblement documenté dans la littérature scientifique. **Le seul consensus sur le sujet concerne l'absence de biotransformation des dioxines lorsque celles-ci sont ingérées puis excrétées par les lombrics.***

En ce qui concerne une possible mobilité des dioxines dans le compartiment sol liée à la bioturbation et plus spécifiquement celle ayant trait à l'activité lombricienne, on peut dire que les informations disponibles sont relativement peu abondantes d'une part, et parfois contradictoire d'autre part. En effet, une recherche avec les mots clés suivants : « bioturbation » et « earthworm » et alternativement « pcdd/f » ou « dioxin » ou « furan » ou « pcb » donne en tout et pour tout 3 résultats de publications sur la base de données bibliographique ISI (Web of Science™ Core Collection) (état au mois de novembre 2021). En remplaçant le mot clé « bioturbation » par « bioaccumulation » dans la recherche, cela renvoie à une soixantaine de travaux seulement, dont la pertinence est discutable puisqu'un nombre élevé d'entre eux concernent les sédiments plutôt que le sol et/ou des travaux en laboratoire sur des petits volumes.

Une étude évaluant l'importance relative de différents processus pouvant influencer la distribution verticale des PCBs assimilés aux dioxines (interactions avec la MO, volatilisation, lixiviation, dégradation naturelle et bioturbation) dans des profils de sols présentant des horizons supérieurs riches en MO, donc fortement susceptibles de stocker des dioxines, mentionne un rôle potentiel des bioturbateurs dans la répartition des différents congénères entre l'horizon A et la litière (Moeckel et al., 2008). Cependant, cette hypothèse est formulée uniquement sur la base de la comparaison entre un sol sans activité lombricienne (car trop acide) et un sol contenant des vers de terre, le second montrant une répartition des contaminants entre les horizons légèrement plus homogène. Plus récemment, une autre étude a évalué, par des expérimentations *in vitro* et *in situ*, le phénomène de bioaccumulation des dioxines dans les organismes des vers de terre pour l'ensemble des PCDD/Fs listés comme toxiques. Celle-ci montre une forte corrélation entre les concentrations mesurées dans les sols et dans les vers de terre pour les différents congénères, ce qui indiquerait une absence de sélectivité du processus de bioaccumulation et une absence de biotransformation par les lombrics (Henriksson et al., 2017).

Une seule publication inclut dans la réflexion les concentrations des différents composés dans les turricules (Shang et al., 2013). Celle-ci est d'autant plus intéressante qu'elle considère l'ensemble des dioxines, c'est-à-dire les PCBs assimilés aux dioxines et les PCDD/Fs. Comme le montre la **Figure 9**, la bioaccumulation des dioxines par les vers de terre semble de manière générale plus importante pour les molécules comportant de 4 à 6 atomes de chlore, par rapport aux autres congénères. Ceci semble donc indiquer une certaine sélectivité par rapport au processus en question, ce qui est contradictoire avec la précédente étude citée, pour laquelle les concentrations en PCDD/Fs était toutefois bien plus élevées. En revanche, la présente étude confirme l'absence significative de biotransformation des dioxines. On constate également ici (**Figure 9**) que la bioaccumulation est plus importante pour les PCBs que pour les PCDD/Fs. Il convient de relativiser la portée de ces résultats : les précisions sont faibles quant au milieu naturel, il s'agirait de Gleysols, et non pas d'anéciques mais d'une espèce épigée et un espèce endogée, le tout en milieu artificialisé.

Enfin, contrairement aux PCBs, les concentrations en PCDD/Fs sont globalement plus élevées dans les turricules que dans les organismes des vers de terre ce qui indique une plus faible biodisponibilité de ces composés. Cependant, cela semble vrai principalement pour les congénères avec 7 ou 8 atomes de chlores, qui se trouvent être les moins toxiques. Mais dans ce dernier cas, on peut aussi observer que les concentrations en PCDD/Fs sont même plus élevées dans les turricules que dans le sol. Ces résultats indiquent donc que la bioturbation par les vers de terre joue potentiellement un rôle dans la distribution verticale des dioxines dans les sols (rapport excrétion/bioaccumulation), avec pour certains congénères une possible augmentation de la concentration en surface par rapport à celle présente initialement dans le sol.

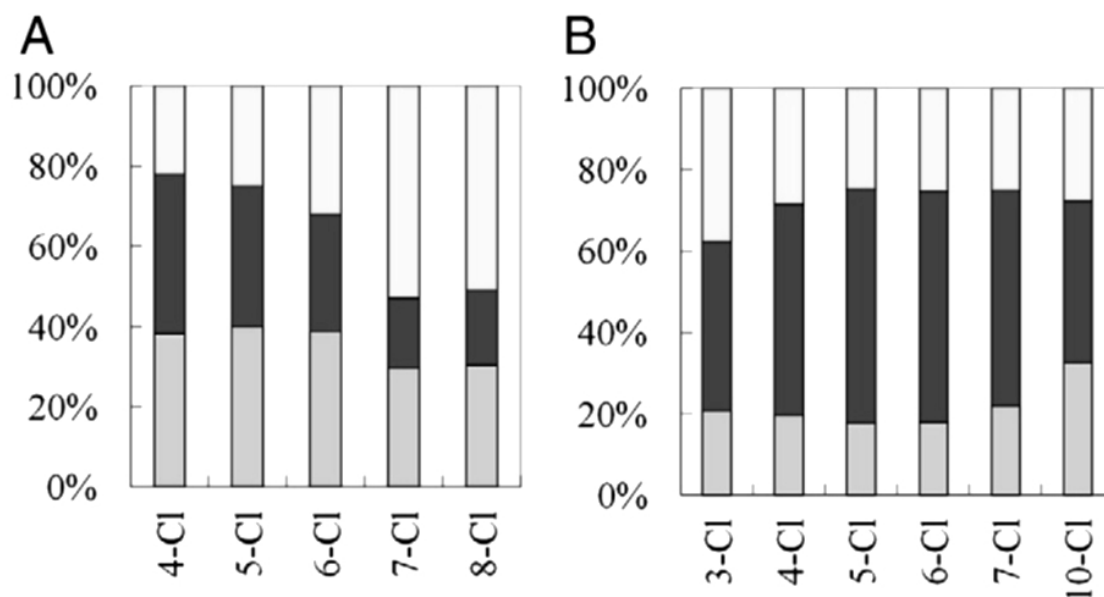


Figure 9 Proportions des concentrations moyennes en fonction du niveau d'halogénéation, dans le sol (gris clair), les organismes des vers de terre (gris foncé) et les turricules (blanc) : **A.** Pour les PCDD/Fs et **B.** pour les PCBs (Shang et al., 2013).

Une publication récente fait néanmoins état de facteurs positifs dus à l'activité lombricienne. L'étude en question évoque notamment que l'aération du sol par les vers de terre favorise les communautés microbiennes capables de dégrader les dioxines de manière aérobie et contribue à leur dispersion dans le profil. De plus, l'excrétion des turricules représente une source de carbone facilement utilisable par ces mêmes micro-organismes, ce qui a pour effet de stimuler leur activité (Zeb et al., 2020). Finalement, **s'il paraît que les lombrics jouent évidemment un rôle vis-à-vis de la mobilité des dioxines dans le compartiment sol, la tendance et l'importance de l'effet demeurent méconnus**. Cette question essentielle nécessite probablement la mise en place d'expérimentations sur colonnes de sols contaminés, comportant des témoins négatifs et prenant en compte les catégories écologiques des lombrics (épigés, endogés et anéciques). Cela permettrait d'avoir une meilleure idée des mécanismes et du bilan du processus de bioturbation par les vers de terre sur la mobilité et les concentrations des différents congénères.

6.5 TRANSFERT VERS LES PLANTES

Les plantes ont la capacité d'accumuler des dioxines dans leurs cellules, cependant le processus s'effectue majoritairement via les parties aériennes et très peu directement depuis le sol via les racines. La famille des cucurbitacées possède une capacité d'accumulation plus élevée que les autres, mais globalement le transfert des dioxines du sol vers les plantes est peu documenté, difficile à généraliser et semble conditionné plutôt par la biodisponibilité très faible des dioxines dans le sol.

Concernant la possibilité d'un transfert des dioxines depuis le sol vers les plantes, celui-ci semble peu important et la plupart de la littérature sur le sujet se concentre surtout sur les mécanismes de bioaccumulation à l'intérieur des plantes plutôt que sur les facteurs influençant le passage des contaminants du sol vers les plantes. Une revue de littérature, basée sur des expérimentations en conditions simplifiées et axée sur les polluants organiques de manière générale mais incluant les PCBs et les PCDD/Fs, identifie que la masse moléculaire des contaminants est le facteur principal influençant le processus d'accumulation via les racines (Zhang et al., 2017b). Les auteurs considèrent que les molécules sont facilement absorbées par les racines si leur masse est inférieure à 1000 g mol^{-1} , ce qui est le cas pour l'ensemble des dioxines. Du côté des plantes, la teneur en lipides extractible des racines est corrélée positivement à la teneur en polluants et est identifiée comme le facteur déterminant du processus de bioaccumulation. Cependant, **ceci dépendrait également de facteurs environnementaux indirects liés à la biodisponibilité des polluants** (adsorption sur la MO du sol et formation de chélates) comme la composition et la concentration des ions en solution, la teneur en MO, la concentration en MOD et le pH du sol.

Une autre publication propose un modèle prédictif pour évaluer les changements de concentrations des 17 congénères toxiques de PCDD/Fs dans le sol et la végétation à partir de la déposition atmosphérique (**Figure 10**). Celui-ci permet d'évaluer les contributions relatives des différents mécanismes (absorption en phase vapeur, dépôt de particules sèches, dépôt de particules humide et absorption par les racines) pour chacun des congénères. Du point de vue des plantes, le processus le plus important est l'absorption en phase vapeur par les parties aériennes (65.97%) et le moins important est l'absorption par les racines (0.03%). **Du point de vue des variations des concentrations dans les sols, le modèle estime que l'absorption des PCDD/Fs par les racines des plantes contribue à hauteur de 0.01% seulement de l'absorption totale.** Cette étude permet également de mettre en évidence des différences entre congénères mais seul le 2,3,4,6,7,8-HxCDF semble s'accumuler de manière significative via l'absorption par les racines (Meneses et al., 2002). Une telle estimation n'a pas pu être trouvée pour les 12 PCBs assimilés aux dioxines, mais une autre étude montre que l'absorption par les racines, bien qu'existante, est négligeable par rapport à l'absorption par les parties aériennes des plantes (Fan et al., 2009). Il en résulte une différence de mécanisme d'absorption entre les plantes annuelles (accumulation sélective par rapport à la volatilité des composés) et vivaces (processus non-sélectif) liée au temps d'exposition.

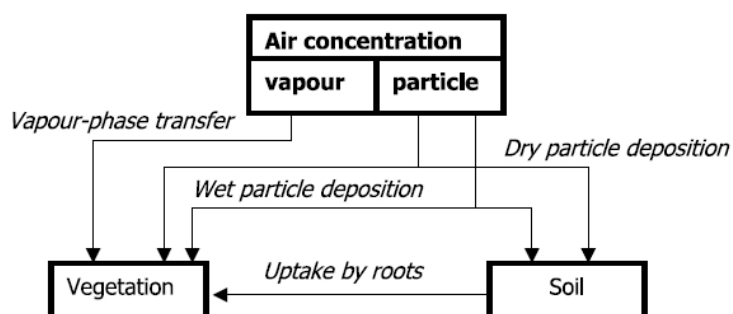


Figure 10 Modèle conceptuel visant à prédire les concentrations en PCDD/Fs d'origine atmosphérique dans la végétation et les sols (Meneses et al., 2002).

Plusieurs études mettent aussi en exergue des différences de processus et de mécanisme d'absorption par les racines selon l'espèce végétale considérée. L'accumulation des PCDD/Fs semble par exemple être due aux dépôts atmosphériques et à l'absorption via les racines pour les radis, alors que seul le premier processus est significatif pour le riz (Wu et al., 2002). Ceci est confirmé par une expérimentation basée sur la mesure du facteur de bioconcentration des PCDD/Fs dans les racines de diverses espèces végétales à partir d'une solution nutritive contaminée (Zhang et al., 2009). Dans tous les cas étudiés, les facteurs de concentration dans les racines étaient trop faibles pour contribuer significativement à l'accumulation des polluants dans les parties aériennes des plantes. Cependant, les cucurbitacées (principalement les courgettes et les citrouilles) ont montré la plus grande capacité d'absorption via les racines. Le processus semble également possible pour les graminées (blé et sorgho) alors qu'il est négligeable pour les tomates, le riz, le chou chinois, le maïs et le soja.

Le fait que la famille des cucurbitacées (concombre, courgettes, courges, citrouilles, etc.) présente une forte capacité d'accumulation des polluants organiques dans leurs fruits est connu depuis les années soixante. Des recherches se sont portées plus récemment sur les mécanismes de transfert des dioxines via les racines des cucurbitacées. L'une d'elles, portant sur l'ensemble des dioxines identifiées comme toxiques et comparant trois espèces différentes de courgettes, indique que l'accumulation des dioxines par ce biais est plus importante pour les PCBs que pour les PCDD/Fs. Ceci est dû au fait que **le mécanisme de transfert sol-racine est dépendant uniquement de la solubilité (toujours très faible) des molécules pour les PCDD/Fs, alors qu'il dépend plutôt de l'encombrement stérique pour les PCBs**, les congénères avec un atome de chlore en position *ortho*- (2,2',6 et 6'), qui sont également les moins toxiques, présentant un facteur de bioaccumulation bien plus important que les autres (Inui et al., 2008). Le mécanisme en question commence par la rupture des liaisons entre la MO du sol et les polluants organiques grâce aux exsudats racinaires et notamment aux acides organiques. Les molécules ainsi solubilisées sont ensuite absorbées par les racines et transportées dans les autres parties de la plante grâce à une cavité interne hydrophobe présente sur des protéines appelées MLPs pour « *major latex-like proteins* », que l'on trouve dans les racines des cucurbitacées (Fujita and Inui, 2021).

Finalement, les facteurs régulant le transfert sélectif des dioxines depuis le sol vers racines des plantes sont donc l'hydrophobicité et l'encombrement stérique des molécules de dioxines d'une part et la présence ainsi que le type de protéines MLP contenues dans les racines des plantes d'autre part (Iwabuchi et al., 2020). Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que malgré les connaissances évoquées ci-dessus, **le transfert des dioxines via les racines semble globalement ultra minoritaire du point de vue des plantes, puisque les mécanismes d'accumulation s'effectuent majoritairement par les parties aériennes, et insignifiant par rapport aux concentrations dans les sols.**

6.6 TRANSFERT VERS L'ATMOSPHERE

Les dioxines contenues dans les sols peuvent constituer une source d'émission secondaire vers l'atmosphère, mais les différentes études consultées donnent des résultats variables en termes de flux nets observés depuis le sol. Les facteurs influençant ce processus sont nombreux (concentrations initiales dans les sols, volatilité des différents congénères présents, conditions météorologiques, etc.) et leurs effets relatifs sont difficile à cerner, ce qui rend la généralisation du mécanisme compliquée.

Comme évoqué précédemment, les sols constituent pour les dioxines un puits naturel dans l'environnement. Provenant généralement de dépôts atmosphériques (voir chapitre 5), ces composés s'accumulent donc dans les horizons supérieurs des sols, ceci à plus forte raison puisqu'ils contiennent généralement plus de MO capable de fixer les dioxines que les horizons inférieurs (Hagenmaier et al., 1992 in Bodéan and Garrido, 2005). De ce fait, **les sols peuvent par la suite constituer une source d'émissions secondaires non-négligeables vers l'atmosphère** ((Di Guardo et al., 2017; Duarte-Davidson et al., 1997)).

Les flux de PCDD/Fs et PCBs du sol vers l'atmosphère **peuvent se produire sous forme gazeuse (volatilisation) et sous forme particulaire (érosion éolienne et abrasion des sols)**. Ils sont **dépendant des concentrations initiales dans les sols mais aussi des conditions météorologiques. Ainsi, pour les composés les plus volatiles, la température est le facteur principal conditionnant le transfert sol-air**. Les caractéristiques physico-chimiques des composés considérés rentrent également en compte, comme le montre la **Figure 11**. De ce fait, les PCBs sont présents majoritairement en phase gazeuse alors que les PCDD/Fs le sont plutôt en phase particulaire. De même, les molécules possédant de 6 à 8 atomes de chlore sont généralement associées aux particules alors que celles possédant de 4 à 6 chlores sont émises en phase gazeuse (Air Rhône-Alpes, 2014). Il faut également ajouter que dans le cas des dioxines, **le transfert sol-air est favorisé par le remaniement du sol, qu'il soit d'origine anthropique ou dû aux invertébrés** (Cousins et al., 1999).

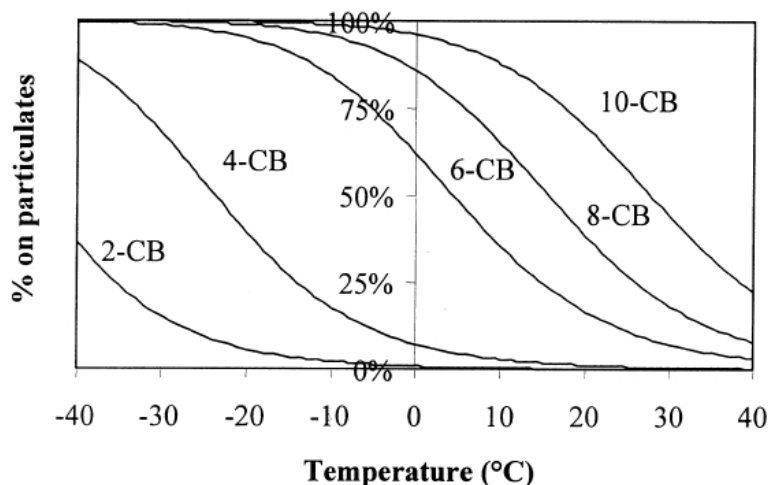


Figure 11 Effet de la température et du nombre de chlores sur la répartition entre phase gazeuse et particulaire des PCBs émis par le sol (Cousins et al., 1999). La même tendance s'applique pour les PCDD/Fs (Nie et al., 2014).

Une étude menée en Turquie sur deux sites différents, donne une estimation des flux annuels pour différents congénères de PCBs. Celle-ci conclut à une émission nette de la plupart des congénères du sol vers l'atmosphère pour l'un des sites, alors que la tendance est inversée pour le second site, mais avec dans ce dernier cas une suspicion de contamination par une source primaire (Tasdemir et al., 2012). Une autre étude basée sur les mêmes indicateurs mais considérant les 17 PCDD/Fs classés toxiques, montre une émission annuelle nette pour les congénères les moins chlorés (4 à 6 chlores), un bilan équilibré pour les congénères les plus chlorés (7 et 8 chlores) et un flux net en direction du sol uniquement pour le congénère OCDF (Nie et al., 2014). Une expérimentation conduite en France, a quant à elle mesuré un flux net en direction de l'atmosphère pour les PCBs et un flux net en direction du sol pour les PCDD/Fs. Toutefois, les mesures ont été réalisées sur un seul site et sur quelques jours seulement, ce qui ne permet pas d'extrapoler un bilan annuel (Air Rhône-Alpes, 2014). Plus récemment, une étude a été menée afin de distinguer les sources secondaires de dioxines dues à la réémission depuis le sol d'un site contaminé et les sources d'émissions primaires encore actuellement actives (Di Guardo et al., 2017). En couplant un modèle prédictif avec des mesures de terrain, celle-ci conclut que le sol est une source secondaire importante pour les PCBs, dans une moindre mesure pour les PCDFs, principalement les plus volatiles, et aucunement pour les PCDDs.

Finalement, en considérant la variabilité des résultats présentés ci-dessus et en y ajoutant l'influence des différents facteurs, notamment météorologiques (température, vent, humidité, précipitations, etc.), les contraintes techniques concernant les mesures de terrain ainsi que la diversité des cas en terme concentrations et d'abondance relative des différents congénères contenus initialement dans les sols, il paraît difficile de généraliser le processus.

7. METHODES ET TECHNOLOGIES DE REMEDIATION DES DIOXINES DANS LES SOLS

Ce chapitre a pour but d'offrir une vision globale des différentes méthodes et technologies de remédiation concernant les sols contaminés aux dioxines, en se focalisant sur les techniques existantes actuellement de préférence à celles en phase expérimentale. Les techniques sont évaluées du point de vue de leur efficacité, prenant en compte les avantages, les limitations, les risques en termes d'atteinte à l'environnement et les implications de chacune. Dans la mesure du possible, l'évaluation comporte également une estimation du coût ainsi que de la faisabilité de la mise en place, en confrontant les connaissances scientifiques avec les possibilités qu'offrent les entreprises actives dans la décontamination.

Les méthodes actuelles de remédiation relatives aux sols contaminés par les dioxines peuvent être classées selon trois grands groupes qui sont les méthodes thermiques, les méthodes physicochimiques et les méthodes biologiques (Tran et al., 2022). Comme le montre la **Figure 12**, certains processus de remédiation peuvent également employer des combinaisons successives de plusieurs méthodes différentes afin d'augmenter l'efficacité globale, ce qui est souvent le cas pour la bioremédiation (Strandberg et al., 2011). Enfin, **ces méthodes sont destinées à être mises en pratique soit *in situ*, soit *ex situ*, les deux modes d'application étant parfois possibles pour certaines technologies**. De manière générale, les techniques de remédiation *in situ* sont moins coûteuses que les techniques *ex situ*, qui nécessitent l'excavation du sol contaminé puis son déplacement jusqu'à des infrastructures appropriées. En revanche, les méthodes *ex situ* sont souvent plus efficaces en terme de décontamination par rapport aux méthodes *in situ* puisqu'elles permettent un contrôle complet du processus (Kulkarni et al., 2008).

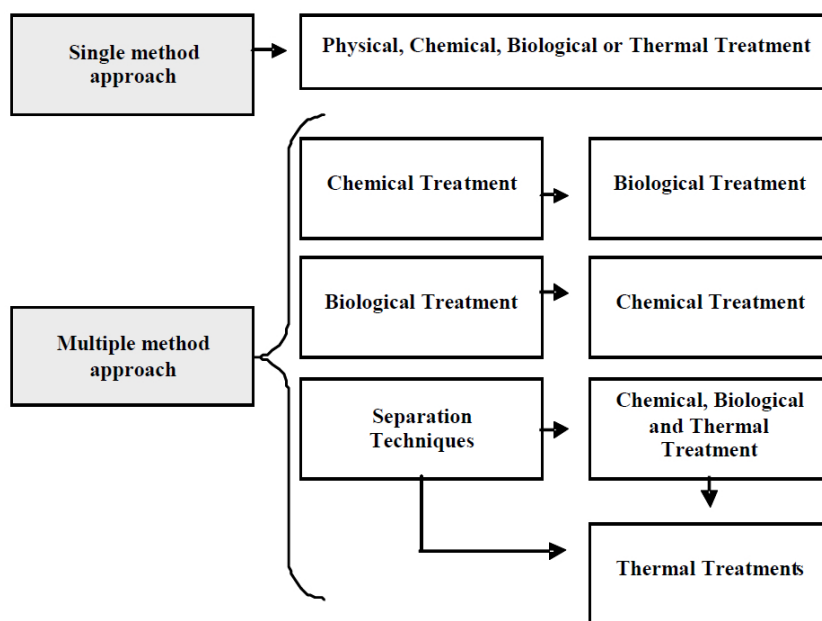


Figure 12 Combinaisons possibles de techniques de remédiation de sols contaminés par des dioxines (Strandberg et al., 2011).

7.1 METHODES DE REMEDIATION THERMIQUES

Les traitements thermiques sont à ce jour les techniques les plus efficaces et les plus largement répandues pour éliminer les dioxines contenues dans les sols, y compris pour des concentrations élevées. L'ensemble de ces processus s'applique presque exclusivement *ex situ* et il peut s'agir soit d'incinération, soit de désorption thermique, voir même de vitrification. Les variables d'une technique à l'autre sont la température appliquée, la présence ou non d'oxygène et les produits résultants du processus (Guemiza et al., 2017).

Dans le cas de l'incinération, le sol est soumis *ex situ* à de hautes température (800-1200°C) en présence d'oxygène. Cela donne lieu à la combustion totale de tous les composés organiques, y compris la MO du sol, avec comme produit de l'eau, du CO₂ et divers résidus de combustion. Au-delà de 1000 °C, la combustion permettrait de supprimer plus de 99% des PCDD/Fs (Isosaari, 2004 in Guemiza et al., 2017). Notons qu'à ces températures, même les minéraux du sol sont altérés. Cette technique est à ce jour, la seule technologie largement disponible sur le marché pour l'élimination des POPs (Cagnetta et al., 2018). Bien que très rapide et efficace, la méthode est coûteuse en raison des manipulations de sol et des énormes quantités d'énergie nécessaires. De plus, les sols ainsi traités sont détruits, les matériaux restant ne seront réutilisables que sous forme de remblais pour des projets de construction ou d'autres application non-agricoles (Vidonish et al., 2016).

La désorption thermique est quant à elle effectuée à des températures plus basse (100-550°C). Le but étant la volatilisation des polluants organiques et non leur destruction complète, la désorption thermique doit toujours être suivie par une seconde étape permettant de dégrader les polluants extraits sous forme de gaz (Kulkarni et al., 2008), ce qui entraîne des coûts supplémentaires. Cette méthode est également applicable *in situ*, en pratiquant une extraction à la vapeur afin de désorber et d'éliminer les contaminants, ceci tout en présentant l'avantage de relativement peu altérer la structure du sol en place. **Néanmoins, même à ces températures, la biologie du sol est détruite et la MO est partiellement à tout à fait détruite.** L'efficacité de la désorption thermique est comparable à celle de l'incinération, avec généralement un coût moindre mais variable en fonction des spécificités du site (humidité et état de compaction du sol notamment), à plus forte raison lorsqu'elle est pratiquée *in situ*. Dans ce dernier cas, les temps de chauffage requis peuvent s'avérer énormes, allant de quelques semaines à quelques années (Vidonish et al., 2016). Enfin, il existe aujourd'hui des procédés *ex situ* combinant la désorption thermique et l'incinération permettant l'élimination de plus de 99.99% des polluants organiques y compris les dioxines, la réutilisation des matériaux pour refaire du sol post-traitement et le retour des gaz dans l'atmosphère après condensation, neutralisation, oxydation et filtration au charbon actif (Guemiza et al., 2017).

La vitrification consiste, comme son nom l'indique, à exposer *ex situ* le sol à des températures extrêmement élevées (1600-2000°C), puis à le refroidir pour obtenir un produit cristallin solide, chimiquement stable et inerte, le but étant de piéger les polluants et ainsi les rendre moins solubles et mobiles. Cette technique est initialement prévue pour le traitement des polluants inorganiques (métaux lourds notamment) et peut être utilisée dans le cas des polluants organiques pour stabiliser les cendres résultantes des processus de désorption thermique ou d'incinération *ex situ*. Cependant, en plus d'être extrêmement coûteuse, la vitrification ne résout pas le problème de l'élimination finale des contaminants ainsi piégés et doit être suivie par une autre étape de décontamination (Strandberg et al., 2011). L'application du principe de manière *in situ* est également possible en utilisant de l'électricité (Kulkarni et al., 2008) mais étant donné les impacts environnementaux potentiels (volatilisation dans l'atmosphère d'une partie des polluants et détérioration globale des services écosystémiques du sol), celle-ci est destinée uniquement à des surfaces et des volumes de sols restreints présentant une charge de polluants très élevée (Vidonish et al., 2016), des mélanges de polluants organique et inorganiques (Strandberg et al., 2011) et/ou avec un risque élevé de contamination des nappes phréatiques (Kulkarni et al., 2008).

Il existe d'autres méthodes thermiques *in situ* comme par exemple le chauffage par radiofréquences (micro-ondes) et l'injection d'air chaud ou de vapeur, toutefois elles sont soit inadaptées au dioxines listées comme étant toxiques, soit comportant des efficacités trop variables, ou encore plutôt destinées à être couplées à d'autres technologies de remédiation.

Il faut encore évoquer ici le fait que **les procédés thermiques de remédiation des dioxines sont souvent eux-mêmes générateur de PCDD/Fs** (Guemiza et al., 2017; Vidonish et al., 2016), soit selon la réaction dite *de novo*, soit à partir de polychlorophénols (PCPs) en tant que précurseurs (Jansson, 2008). Ce dernier point est un problème récurrent en cas de processus oxydatifs ou de combustion, les PCPs étant des co-contaminants classiques des dioxines (Bulle et al., 2008). Il convient donc de prendre cela en compte lorsque les processus sont réalisés *in situ*. De plus, **les traitements thermiques occasionnent la décomposition des constituants du sol et limitent de fait considérablement la restauration de ceux-ci et des écosystèmes liés.** De manière générale, cela se traduit par l'augmentation de la densité

apparente, du pH, et du taux d'azote inorganique ainsi que par la diminution de la capacité de rétention d'eau, de la capacité d'échange cationique (CEC) et de la qualité de la MO et de la structure (Vidonish et al., 2016).

Enfin, il n'existe à priori pas de méthode universelle de remédiation par traitement thermique. Le choix dépend d'une part de l'ampleur et du type de contamination, y compris l'abondance relative des différents composés toxiques et d'autre part, de considérations spécifiques au site et notamment les propriétés du sol (Vidonish et al., 2016).

7.2 METHODES DE REMEDIATION PHYSICOCHIMIQUES

Les méthodes physiques actuellement existantes ne sont pas à proprement parler des processus complets de remédiation des dioxines, mais des méthodes d'extraction. Le but est de séparer les contaminants de la matrice du sol, pour laquelle ils ont une grande affinité en raison de leur propriétés hydrophobes (voir chapitre 2). L'extraction, qui a lieu *ex situ* dans la majorité des cas (Guemiza et al., 2017), permet donc d'une part de transférer les polluants vers un autre milieu que le sol (généralement un solvant) et d'autre part d'augmenter leur concentration dans ce nouveau milieu, donc de diminuer le volume de « matériaux » à décontaminer (Strandberg et al., 2011).

Les méthodes liées à ces techniques d'extraction sont généralement référencées en tant que « lessivage » (« *leaching processes* ») ou « lavage » (« *soil washing* ») et peuvent présenter plusieurs variantes. Premièrement, le solvant utilisé peut être de l'eau, des solvants organiques (Jonsson et al., 2010; Sahle-Demessie et al., 2000), des acides organiques ou inorganiques (Guemiza et al., 2017), des gaz en phase liquide (Saldaña et al., 2005; Silva et al., 2005) ou encore des huiles végétales (Isosaari et al., 2001). Lorsque l'eau est utilisée comme solvant, celle-ci est souvent à l'état supercritique (« *Supercritical water extraction* » ou SCWE), c'est-à-dire soumise à une pression lui permettant de rester liquide au-dessus de 100°C, ce qui augmente son affinité pour les molécules organiques (Hashimoto et al., 2004). Deuxièmement, d'autres produits comme des tensioactifs ou des agents chélateurs peuvent être ajoutés aux solvants afin d'améliorer le processus d'extraction (Guemiza et al., 2019; Khodadoust et al., 2005; Reynier et al., 2014; Schacht et al., 2016). Troisièmement, ces techniques d'extraction peuvent être couplées à des méthodes de décontamination chimiques ou biologiques, qui seront décrites plus loin. Plus récemment, des méthodes d'extraction *ex situ* à l'aide de charbon actif sous diverses formes se sont également montrées performantes en laboratoire, tant pour les PCDD/Fs (Rathna et al., 2018) que pour les PCBs (Jing et al., 2018).

De manière générale, l'efficacité de ces techniques d'extraction est dépendante de la texture et diminue avec l'augmentation des quantités de matériaux fins (argiles, limons et MO) dans les sols, c'est pourquoi ces méthodes sont souvent couplées à un tri granulométrique (Strandberg et al., 2011). Finalement, si certaines variantes de ces méthodes se sont avérées efficaces pour extraire les dioxines de sols contaminés en laboratoire (extraction d'au moins 80% des contaminants), **aucune n'a été appliquée seule à large échelle** (Guemiza et al., 2017), c'est pourquoi elles ne seront pas décrites en détails ici.

Parmi les procédés chimiques d'élimination des dioxines, l'un des plus répandus est la décomposition par catalyse basique (« Base-catalyzed decomposition » ou BCD). Celle-ci consiste en une déshalogénéation des molécules en conditions réductrices grâce au mélange de substances alcalines, alcalino-terreuses, de carbonates, de bicarbonate ou d'hydroxydes de métaux avec le sol contaminé. **Celle-ci est généralement couplée à un processus de désorption thermique et donc réalisée *ex situ* à des températures entre 315 et 426 °C** (Kulkarni et al., 2008). Une étude plus récente, mais réalisée en condition de laboratoire, a montré une réduction de 98 à 100% des PCDD/Fs et des PCBs en utilisant du calcium métallique dans de l'éthanol à température ambiante (Mitoma et al., 2004 in Guemiza et al., 2017). L'utilisation de fer à valence zéro (« *zero-valent iron* » ou ZVI) est une autre méthode de déchloration réductive qui est généralement couplée à l'utilisation d'eau à l'état supercritique, à la fois en tant que milieu de réaction et comme solvant pour l'extraction. Cette technique s'est avérée efficace pour les PCDDs contenu dans les sols en réduisant les différents congénères à des molécules comportant 4 atomes de chlores ou moins (Kluyev et al., 2002 in Kulkarni et al., 2008). De plus, cette méthode est également applicable pour l'élimination des PCBs faiblement chlorés dans les sols (Jing et al., 2018; Wu et al., 2012). Plus récemment, des nanoparticules de ZVI ont été utilisées pour traiter du sol contaminé à une température de 280°C et ont provoqué une réduction de plus de 90% de l'ensemble des PCDD/Fs analysés (Lundin

et al., 2013 in Guemiza et al., 2017). Bien que ces processus de déshalogénéation chimique soient plus rapides que les méthodes biologiques équivalentes, elles présentent des difficultés dans leur application à large échelle pour des concentrations élevées en polluants, en raison des quantités excessives de réactif nécessaire et sont donc peu utilisés. De plus, ces processus sont très impactant pour les sols, du fait des températures élevées et/ou des conditions alcalines fortes qu'elles engendrent (Jing et al., 2018).

Toutes les autres méthodes chimiques impliquent quant à elles la création d'un milieu hautement oxydant permettant la destruction des dioxines. Parmi les agents oxydants pouvant être utilisés, le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) est le plus puissant et donc le plus répandu. Celui-ci est la plupart du temps généré selon la réaction de Fenton, par décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de fer agissant comme catalyseur et avec un pH inférieur à 5 (Strandberg et al., 2011). Dans certaines conditions, cette méthode est applicable sans avoir besoin d'ajuster le pH et en utilisant les oxydes de fer déjà présents dans le sol (Flotron et al., 2005) et peut de ce fait être appliquée *in situ*. En effet, l'injection dans le sol de peroxyde d'hydrogène ou d'ozone en tant que qu'agents oxydants, sont les deux méthodes chimiques *in situ* les plus largement utilisées (Goi et al., 2006). Dans le cas de l'ozone, le contrôle de la concentration appliquée est capital et peut améliorer l'activité microbienne du sol et ainsi augmenter l'efficacité du processus de décontamination lorsque la technique est couplée à une bioremédiation (ITRC, 2005 in Strandberg et al., 2011). Une étude couplant l'utilisation *ex situ* de peroxyde d'hydrogène avec une oxydation par de l'eau supercritique a montré une efficacité d'élimination des différents congénères de PCDD/Fs contenus dans le sol allant de 90 à 99% (Zainal et al., 2014). Cependant, ce type de processus oxydatif ne semble malheureusement pas efficace concernant les PCBs, une autre étude récente ayant montré une dégradation globale des composés n'excédant pas 30% (Rybnikova et al., 2016).

Enfin, d'autres méthodes physicochimiques existent, comme par exemple l'oxydation par de l'eau supercritique seule (« *Supercritical water oxidation* » ou SCWO), l'oxydation photolytique ou encore les techniques électrocinétiques (Chen et al., 2021), mais ne seront pas détaillées ici car elles sont soit restées à leur phase expérimentale, soit inadaptée à une mise en œuvre à grande échelle. En revanche, une autre technologie récente, également encore en phase expérimentale mais permettant tout de même le traitement de plusieurs tonnes de matériaux (Kulkarni et al., 2008) et présentant plusieurs avantages par rapport aux autres techniques évoquées précédemment, mérite d'être mentionnée. Il s'agit des méthodes mécano-chimiques *ex situ*, qui consistent introduire le sol dans un broyeur à billes en présence d'agents permettant la déchloration des dioxines (SiO_2 , CaO , ZVI, etc.). Lors du broyage, une partie de l'énergie est transformée en chaleur et fournit les conditions de température nécessaires à la réaction chimique, alors que l'autre permet la fragmentation des particules de sol. L'efficacité de cette méthode repose sur l'augmentation significative de la surface de contact entre les polluants et les réactifs (Cagnetta et al., 2018), qui sont généralement utilisés sous forme de nanoparticules. Une étude a ainsi montré l'élimination de plus de 99% des PCDD/Fs octachlorés contenus dans le sol (Nomura et al., 2005 in Guemiza et al., 2017), sans que le sol et les conditions opératoires ne soient précisés. Le principal avantage de la méthode est qu'elle génère de la chaleur sans apport énergétique externe, ce qui la rend économiquement attractive (Strandberg et al., 2011). De plus, elle offre une grande flexibilité par rapport aux différents taux de contamination du sol (Kulkarni et al., 2008) et surtout ne présente pas d'émissions non-intentionnelles d'autres composés toxiques comme cela le cas pour presque toutes les méthodes thermiques et physicochimiques précédemment citées (Cagnetta et al., 2018).

7.3 METHODES DE REMEDIATION BIOLOGIQUES

Les méthodes de remédiation biologiques comprennent les traitements mettant à profit des micro-organismes (bactérie ou champignons) capables de dégrader et/ou de métaboliser les dioxines en substances non-toxiques (bioremédiation) ainsi que les traitements utilisant des plantes et dont les mécanismes de décontamination seront décrits plus loin. Le dernier est plutôt destiné à être appliqué *in situ* alors que les micro-organismes peuvent être employés soit *in situ* soit *ex situ* (Strandberg et al., 2011).

7.3.1 Bioremédiation

Concernant les micro-organismes et leurs applications *in situ*, on peut distinguer deux types de techniques. Premièrement, la biostimulation qui consiste à créer des conditions favorables pour des communautés bactériennes indigènes capables

de dégrader les dioxines, afin de stimuler leur activité. Deuxièmement, si de tels micro-organismes n'existent pas dans l'environnement ciblé, la bioaugmentation consiste à y introduire des communautés exogènes (Jing et al., 2018). Une fois les contaminants dégradés, les populations de micro-organisme déclinent, n'ayant plus de source de nourriture. **L'efficacité de la biodégradation dépend fortement de la toxicité et des concentrations initiales des contaminants, de leur biodégradabilité, des propriétés du sol contaminé et du type de micro-organismes sélectionnés** (Kulkarni et al., 2008). En effet, quelle que soit l'option choisie, le problème majeur reste la faible biodisponibilité des dioxines dans le sol, c'est pourquoi **la bioremédiation par les micro-organismes a un effet limité et nécessite généralement la combinaison avec d'autres méthodes** (Wilson and Jones, 1993 in Strandberg et al., 2011). Il peut s'agir de techniques de séparation, comme l'utilisation de tensioactifs par exemple, ou d'oxydation chimique. D'autre part les formes les plus toxiques sont rarement incluses, et la génération de métabolites toxiques, probable, n'est pas maîtrisée. Enfin, il faut relever que ces études restent vagues sur les sols et les conditions opératoires, les études sur les microorganismes provenant d'abord de systèmes sédimentaires.

La bioremédiation *ex situ*, utilisant des bioréacteurs ou des composteurs, est également une option, spécialement dans le cas de concentrations élevées en polluants (Freeman and Harris, 1995 in Strandberg et al., 2011). Comme déjà évoqué précédemment (voir chapitre 6.2), l'action des micro-organismes peut avoir lieu en mode aérobie ou anaérobie, le premier étant plus pertinent dans le cadre de l'élimination des congénères les moins chlorés alors que le second se prête plus au traitement des congénères hautement chlorés. Rappelons que dans les deux cas, **la création de produits intermédiaires plus toxiques ou de toxicité équivalente aux contaminants d'origine est possible** (Kulkarni et al., 2008). De plus, même si l'efficacité des micro-organismes est souvent améliorée par rapport aux techniques *in situ*, **les composés les plus hydrophobes restent extrêmement difficiles à éliminer** (Wilson and Jones, 1993 in Strandberg et al., 2011). Une étude focalisée sur le traitement du congénère de dioxines le plus toxique, le 2,3,7,8-TCDD, a montré de bons résultats en combinant une phase de pré-oxydation à l'aide du réactif de Fenton, suivie par l'action de micro-organismes. Le congénère a été transformé à 99% lors du prétraitement, augmentant ainsi l'efficacité de la bioremédiation (Kao and Wu, 2000 in Kulkarni et al., 2008 and Strandberg et al., 2011). Lors d'une autre étude axée sur la décontamination des PCBs, l'ajout en mésocosme de sédiments d'une bactérie provenant de sédiments, a permis la diminution de 56% de la concentration totale des PCBs penta-chlorés en 120 jours (Payne et al., 2011 in Jing et al., 2018). **Il ne paraît pas possible d'extrapoler ce résultat à des sols avec des populations bactériennes et des teneurs en matière organique élevées, cela reste à étudier.**

Enfin, si le principal avantage des procédés de bioremédiation est le faible coût des matières premières, les temps nécessaires aux traitements des dioxines peuvent s'avérer variables et généralement long (de quelques semaines à quelques mois) (Guemiza et al., 2017). L'application *in situ* est théoriquement encore moins onéreuse, cependant, à long terme, le coût des travaux de labour (oxygénation), de fertilisation (apports en nutriments) et d'irrigation peuvent générer une augmentation substantielle des coûts (Rathna et al., 2018). Dans l'absolu, ces méthodes présentent également une efficacité très limitée, spécialement lorsque les contaminants sont présents dans le sol depuis plusieurs dizaines d'années dans le cas des PCDD/Fs (Sahle-Demessie et al., 2000 in Guemiza et al., 2017) et selon les congénères ciblés dans le cas des PCBs (Jing et al., 2018). Ainsi, **bien que de nombreuses études aient été réalisées en laboratoire ou à l'échelle de projet-pilotes et qu'elles aient démontré une certaine efficacité de la bioremédiation pour les sites contaminés aux dioxines, celle-ci est toujours inférieure à 90%** (Rathna et al., 2018) et surtout, **aucune méthode n'a été appliquée à grande échelle**, que ce soit pour les PCDD/Fs (Guemiza et al., 2017) ou pour les PCBs (Jing et al., 2018).

7.3.2 Phytoremédiation

Dans le cadre de sols contaminés par des polluants organiques, les plantes peuvent être utilisées *in situ* et les méthodes peuvent prendre diverses appellations selon les processus impliqués : rhizodégradation, phytodégradation, phytoextraction, rhizofiltration, phytovolatilisation, etc. (Rathna et al., 2018). Globalement, il s'agit soit de séquestrer les polluants (après quoi ils doivent tout de même être éliminés autrement), soit de métaboliser les composés pour les rendre inoffensifs, ou encore d'augmenter leur biodisponibilité en introduisant dans le sol des substances telles que des enzymes ou des acides organiques (Strandberg et al., 2011).

Dans la plupart des cas, **ces mécanismes de décontamination des polluants organiques persistants sont rendus possibles grâce à une interaction synergique entre les micro-organismes de la rhizosphère et les plantes** (Chaudhry et al., 2005 in Strandberg et al., 2011). Des cucurbitacées ont ainsi été utilisées en Pologne pour traiter les sols contaminés par des PCDD/Fs. L'étude pilote a été effectuée sur du terreau (peu défini), en pots et en chambres de culture. Elle indique une diminution de 32 à 37% des concentrations en polluants dans le terreau (correspondant à une réduction de 52 à 68% en équivalent toxique) après cinq semaines (Urbaniak et al., 2016). Cependant les conditions, notamment en termes de croissance des cucurbitacées et colonisation de l'espace par leurs racines, sont très éloignées de celles du terrain. La revue ne se situe pas non plus dans la haute catégorie en termes de qualité. Une autre étude pilote sur parcelle horticole avec un anthrosol, a montré sur les 15 premiers cm une diminution des concentrations de PCBs dans les sols de 31,4% pour la première année et de 78,4% après deux ans de phytoremédiation à l'aide de luzerne (Tu et al., 2011). Cependant la principale chute de teneurs est due à un labour et donc une dilution, et l'étude ne précise pas si les formes PCB toxiques sont incluses. Le tout reste donc à interpréter avec prudence et ne permet pas de faire une projection.

Enfin, les méthodes de phytoremédiation montrent les mêmes désavantages que la bioremédiation *in situ* avec des durées de traitements d'assainissements potentiellement longs. Elles ont l'avantage d'être peu coûteuses, si l'on exclue la durée et les contraintes d'entretien des cultures, et présentent peu d'impact sur le sol en termes de fertilité et de structure. En revanche, il n'existe à nouveau **pas d'exemples de phytoremédiation à grande échelle et les projets pilotes existants, rares et peu décrits, montrent des efficacités ne dépassant que difficilement 40 à 60%** (Jing et al., 2018). Dans le cas des PCBs, la métabolisation par les plantes se limite uniquement aux congénères comportant quatre atomes de chlore ou moins. En conséquence, les molécules plus chlorées, qui sont également plus toxiques, sont uniquement accumulées dans les plantes et libérées dans l'environnement lorsque leur cycle de vie s'achève (Aken et al., 2010). Concernant les PCDD/Fs la même réserve peut être formulée quant à l'imprévisibilité de la toxicité et de la biodisponibilité des produits de dégradation (Rathna et al., 2018). De plus, l'efficacité de la phytoremédiation est liée à la croissance des plantes, qui dépend elle-même des conditions météorologiques, mais aussi de la qualité du sol en place, notamment au niveau de la profondeur de colonisation par les racines (Pivetz, 2001). Pour toutes ces raisons, la phytoremédiation n'est actuellement pas considérée comme une méthode plausible de remédiation des dioxines dans les sols.

7.3.3 Mycoremédiation

La mycoremédiation, parfois aussi appelée fongoremédiation, est l'ensemble des techniques utilisant une ou plusieurs espèces de champignons pour épurer un milieu (eau, air ou sol) d'un ou plusieurs polluants ou éléments chimiques indésirables. Celle-ci est souvent utilisée en accompagnement de la phytoremédiation ou de l'utilisation de divers microorganismes.

L'une des premières mises en évidence d'une potentielle de dégradation des PCDD/Fs par des champignons date de plus de 25 ans (Takada et al., 1996). Dans cette étude réalisée en conditions *in vitro* et en phase liquide, l'aptitude d'une souche de champignon saprotrophe⁶ lignicole (*Phanerochaete sordida* YK-264) à dégrader un mélange de 10 congénères de PCDD/Fs tétra- à octochlorés (et tous chlorés en position 2,3,7 et 8) a été évaluée. Les auteurs y rapportent des taux de dégradation entre 40 et 76% en 10 jours, pour les congénères comportant 4 à 6 atomes de chlore. De plus, le processus semble peu dépendant du type de molécule (dioxine ou furane) ainsi que du nombre d'atomes de chlore présents. Ceci, contrairement à une autre étude citée (Yadav et al., 1995), dans laquelle une diminution du taux de dégradation des PCBs par un autre champignon (*Phanerochaete chrysosporium*), est observée lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente. Enfin, l'hypothèse de l'implication d'exoenzymes sécrétées par ces champignons, dans la dégradation des dioxines est formulée, mais pas démontrée. En 2008, une revue de littérature confirme le rôle potentiel des enzymes

⁶ Le saprotrophisme ou la nutrition lysotrophe d'un saprophyte, est un processus de digestion extracellulaire chimiotrophe impliqué dans le traitement de la matière organique décomposée. Elle intervient chez des saprotrophes ou des hétérotrophes et est le plus souvent associée à des champignons et à des bactéries du sol.

oxydantes extracellulaires de type peroxydase dans la dégradation des dioxines, précisant toutefois que celle-ci semble être limitée aux champignons saprotrophes lignicoles et décomposeurs de litière (Field and Sierra-Alvarez, 2008b).

Une étude plus récente, également réalisée en laboratoire mais en conditions non-stérile, en phase solide et sur de vrais échantillons de sol contaminé (ancienne scierie), montre des résultats plus contrastés (Valentín et al., 2013). En effet, celle-ci rapporte une diminution de seulement 13% de la charge toxique en PCDD/Fs après 15 semaines en présence de *Stropharia rugosoannulata*, pour une concentration initiale dans le sol de 24'000 ng TEQ (OMS-2005) kg⁻¹. De plus, on peut noter d'une part l'absence d'informations sur les propriétés du sol en question (texture, MO, etc.), hormis le fait que les échantillons de sol ont été prélevés à 80 cm de profondeur. D'autre part, si la majorité des congénères de PCDD/Fs ont été dégradés à plus de 40% en valeurs TEQ (OMS-2005), certains congénères comme 2,3,4,7,8-PeCDF et 2,3,7,8-TCDD n'ont pas été dégradés du tout. Dans des conditions similaires, mais avec une concentration initiale dans le sol de 72'960 ng TEQ (OMS-2005) kg⁻¹, et avec la même espèce de champignon, un autre groupe de recherche a observé cette fois une diminution de 64% en valeurs TEQ (OMS-2005) des PCDD/Fs présents après une période de trois mois (Anasonye et al., 2014). Aucune explication sur cette différence d'efficacité d'une étude à l'autre n'est avancée par les auteurs, ceux-ci mentionnant uniquement le fait que le facteur principal expliquant l'efficacité de la biodégradation est la forte croissance du champignon en question sur sol non-stérile, ce qui paraît trivial. Parallèlement, la même étude fait état de l'absence de dégradation des PCDD/Fs lors d'essais de bioaugmentation *ex-situ* consistants à inoculer les échantillons de sol avec uniquement les enzymes extracellulaires brutes provenant pourtant du même champignon.

Dans un domaine semblable, une revue traite de l'utilisation de champignons mycorrhiziens arbusculaires afin d'augmenter l'efficacité des méthodes de phytoremediation des POPs dans les sols (Lenoir et al., 2016). Ces types de champignons n'ont a priori pas de capacités saprotrophiques, mais agiraient de manière indirecte sur le catabolisme des POPs en protégeant les plantes des effets phytotoxiques des polluants et en stimulant l'activité microbienne du sol. Cependant, les auteurs indiquent également que la plupart des recherches effectuées sur le sujet ont été conduites en laboratoire avec du sol pollué artificiellement et donc que l'efficacité de la méthode *in situ* n'a jamais été démontrée.

Parmi les recherches très récentes qui ont pu être trouvées, certaines présentent des résultats encourageant dans l'optique d'une potentielle application en conditions réelles, mais aucune ne fait état d'essais concrets, ne serait-ce qu'à l'échelle du projet pilote. Une diminution de 73% de la concentration du congénère 2,3,7,8-TCDD après 28 jours (concentration de départ de 0.5 pg TEQ (OMS-2005) µL⁻¹) a par exemple été obtenue à l'aide d'un champignon du genre *Rigidoporus* (Dao et al., 2019). Ceci est une découverte importante, puisque le congénère en question, qui se trouve être le plus toxiques parmi les dioxines, a souvent montré jusqu'ici une grande récalcitrance à la dégradation par les champignons. Cependant, ces résultats ont été obtenus en conditions *in vitro* et en phase liquide. Les essais se rapprochant le plus d'une possible application en cas réel sont le résultat du développement d'une technique de fermentation à l'état solide sur sol non-stérile. Grâce à celle-ci, une équipe de recherche a obtenu une diminution des valeurs TEQ des dioxines présentes de 60% en 30 jours (Kaewlaoyoong et al., 2021) et de 96% en 72 jours en (Kaewlaoyoong et al., 2020). Toutefois, le champignon utilisé lors de ces recherches (*Pleurotus Pulmonarius*) possède probablement une applicabilité limitée aux climats tropicaux. **Ces études confirment également la non-spécificité des effets observés en fonction du nombre de chlore des différents congénères de PCDD/Fs, ce qui constitue à priori une constante chez les champignons saprotrophes et hypothétiquement le principal avantage des méthodes de mycorrémediation.** Enfin, celles-ci semblent être moins efficaces, ou alors ont été moins étudiées concernant les PCBs, puisqu'elles ne sont même pas mentionnées dans la revue de littérature de référence concernant les techniques de remédiation de ce type spécifique de polluants (Jing et al., 2018).

7.4 EVALUATION DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE REMEDIATION

La difficulté principale s'agissant d'évaluer les différentes méthodes présentées précédemment, consiste à déterminer lesquelles sont effectivement applicables et efficaces à large échelle. En effet, s'il apparaît clair que l'incinération est à ce jour la méthode la plus efficace en termes de destruction des polluants, permettant l'assainissement rapide de grandes quantités de matériaux, ce qui en fait la technique la plus répandue. Mais elle est totalement destructive pour le sol et

couteuse pour les collectivités. Le traitement coûte entre 150 et 5'000 \$USD par tonne de matériaux, ce qui représente la plus faible partie du coût total incluant également l'excavation, la stabilisation, le conditionnement, la séparation et le transport des matériaux (UNEP, 2002; Vidonish et al., 2016). De plus, comme le montre la **Figure 13**, les méthodes utilisant la combustion à hautes températures sont génératrices de PCDD/Fs.

C'est pourquoi, on trouve aujourd'hui dans la littérature scientifique énormément d'études et d'expérimentations visant à trouver des technologies alternatives. De l'autre côté du spectre, la bioremédiation et la phytoremédiation *in situ* sont potentiellement peu onéreuses et relativement peu impactantes pour les sols, si l'on excepte la durée et les contraintes de mise en œuvre (entretien des cultures ou des populations microbiennes). Malheureusement, ces méthodes sont exclues d'emblée puisqu'en plus d'être des processus relativement longs, leur efficacité est trop aléatoire et surtout n'a jamais été prouvée à large échelle.

Malgré que ces technologies ont été développées afin d'éviter les problèmes liés à la combustion et principalement la formation non-voulue de PCDD/Fs, aucune ne permet a priori la réutilisation du sol après traitement, puisque la plupart impliquent tout de même de hautes températures ou des conditions destructrices pour le sol et sa biologie. Il faut toutefois faire remarquer que la plupart du peu d'études de cas disponibles sont réalisées sur d'anciens sites de production de composés organiques chlorés ou d'incinération de déchets. De ce point de vue, et prenant en compte que la législation suisse est l'une des plus stricte en la matière au niveau international (Weber et al., 2008), il est probable que ce qui est considéré comme étant la zone de contamination autour d'une ancienne source primaire soit plus petite dans les études de cas consultées qu'en Suisse. De ce fait, les technologies précitées ont été mises au point pour des volumes plus faibles et des teneurs élevées, au détriment de la préservation du sol et ne sont donc pas forcément applicable dans le cas de la Suisse, que ce soit du point de vue économique ou du point de vue environnemental.

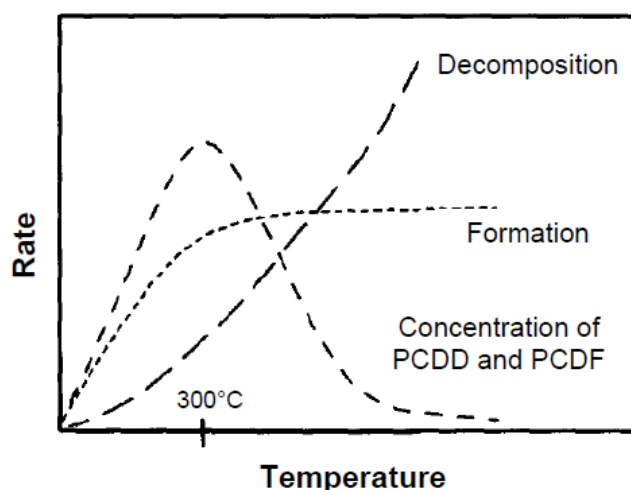


Figure 13 Graphique schématisant la compétition entre les réactions de formation et de décomposition des PCDD/Fs en fonction de la température, lors de processus thermiques de remédiation (Jansson, 2008, adapté de Wehrmeier et al., 1998).

Au niveau international, le PNUE régit la problématique des dioxines dans les sols par le biais de deux conventions internationales, à savoir la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (UNEP, 2019) et la convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontaliers de déchets dangereux et de leur élimination (UNEP, 2011). La seconde a notamment donné lieu à la publication de directives techniques sur la gestion écologiquement rationnelle des déchets constitués de polluants organiques persistants, en contenant ou contaminés par ces substances. Cependant, s'agissant des méthodes utilisées actuellement pour la décontamination de sites contaminés par les POPs, la dernière mise à jour de ces directives techniques en date de 2019 renvoie tout simplement à d'autres sources et notamment à l'Agence américaine de protection de l'Environnement (EPA). Pour être tout à fait complet, il faut également

mentionner la publication en 2002 d'un manuel à destination des gestionnaires de déchets dangereux, portant sur les technologies de destruction et de décontamination des PCBs et autres déchets de POPs dans le cadre de la convention de Bâle (UNEP, 2002). Celui-ci propose une procédure en plusieurs étapes pour la gestion des matériaux contaminés mais s'avère plutôt pauvre en informations concernant la sélection des technologies de décontamination, les PCDD/Fs n'étant par exemple quasiment pas évoqués.

Enfin, **le PNUÉ prévoit de publier prochainement deux types de fiches d'informations** qui combleront probablement ces lacunes, à la fois concernant les technologies de décontamination, les avantages, les inconvénients et les implications de chacune, mais aussi concernant les entreprises à même de proposer l'implémentation de ces technologies. **Le fait que ces documents soient actuellement en phase finale de préparation illustre d'une part, le caractère lacunaire des précédents documents cités et d'autre part, le besoin actuel de clarification concernant l'applicabilité à grande échelle, des récentes innovations proposées dans la littérature scientifique.** De son côté, l'EPA a publié en 2010 la seconde édition de son guide de référence des technologies sans combustion (excluant donc l'incinération) des polluants organiques persistants dans le sol (EPA, 2010). C'est sur la base de ce dernier document que les technologies présentées en détails dans le **Tableau 7** ont été sélectionnées. Cette sélection a été opérée en ne se focalisant que sur les technologies efficaces pour les PCDD/Fs et les PCBs dans les sols, mais également applicable à grande échelle, c'est-à-dire disponible dans le commerce et capable de traiter des déchets industriels ainsi que l'intégralité de la zone de contamination. Pour conclure, le **Tableau 8** offre quant à lui une synthèse par catégorie, des méthodes de remédiation discutées jusque-là et inclut une estimation de leur faisabilité selon le mode d'application.

Tableau 7 Descriptions détaillées des différentes techniques de remédiation des dioxines applicables à large échelle agrémentée d'études de cas réels concernant les dioxines lorsque ceux-ci sont disponibles, d'après (EPA, 2010).

Technologie	Application / Configuration	Prétraitement du sol	Réutilisation du sol	Exemples de cas réels	Coût du traitement et/ou de l'infrastructure	Localisation d'infrastructures en Europe
Base Catalyzed Decomposition (BCD)	Ex situ / Transportable ou fixe.	Désorption thermique entre 315-500°C.	Uniquement sous forme de remblais.	Non communiqué.	1'400-1'700 euros par tonne de matériaux traités (en 2004) et 500'000-2 millions \$USD pour un réacteur.	Espagne (2002) et République tchèque (2006).
Gas Phase Chemical Reduction (GPCR™)	Ex situ / Transportable ou fixe.	Chauffage à 600°C en conditions anaérobies.	Pas précisé mais improbable.	Site : « General Motors of Canada Limited », Canada (1996-1997) : efficacité supérieure à 99.99% pour les PCBs et PCDD/Fs pour 1'000 tonnes de sol.	10.5 millions \$USD pour une usine et 5 millions \$USD pour une infrastructure semi-mobile.	Projet pilote (1'000 tonnes de déchets PCBs) en Slovaquie (2002).
GeoMelt™ (Vitrification)	Ex situ et in situ / Transportable ou fixe.	Séchage.	Pas précisé mais improbable (température jusqu'à 2000°C).	Site : « MCK, Agricultural Treatment Project », Japon (2006-2007) : 370 tonnes de sol au total traitées ex situ avec une baisse de conc. max de 9.3 ng à 0.002 pg-TEQ (OMS 2005) g-1 de sol pour les PCDD/Fs.	Généralement 486-2'900 \$USD par tonne de matériaux traités par vitrification (Vidonish et al., 2016).	Aucune.
Plasma Arc (PLASCON™)	Ex situ.	Désorption thermique.	Pas précisé mais improbable.	Non communiqué.	1 million \$USD pour une usine de 150 kW.	Une usine active en Grande-Bretagne (2010).
Radicalplanet® (déshalogénéation mécano-chimique)	Ex situ / Transportable ou fixe.	Aucun.	Pas précisé mais improbable (broyage en conditions oxydantes).	Site : « Ibraki, Geo-Environmental Protection Center », Japon (2009) : efficacité supérieure à 99.99% pour les PCBs contenus dans les sols et pour les PCDD/Fs mais contenus dans des cendres.	Environ 3 millions euros (capacité de traitement : 210 tonnes par année) pour un réacteur.	Aucune.
In Situ Thermal Desorption (ISTD)	In situ / Transportable.	Séchage.	Pas précisé mais improbable (température de 600°C).	Site : « Alhambra Wood Treater », Californie, USA (2005) : environ 12'400 m3 de sol traités avec une baisse de conc. de 19.4 µg à < 0.11 µg kg-1 de PCDD/Fs. La méthode montre la même efficacité pour les PCBs (> 99.8%).	250-800 \$USD par m3.	Non communiqué.

Tableau 8 Synthèse des méthodes de remédiation des dioxines dans les sols selon leurs catégories et leurs modes d'application. Le code couleurs traduit la faisabilité/applicabilité de la technique à échelle réelle ; vert : utilisation en cas réel et à grande échelle avec une efficacité prouvée ; orange : projets pilotes à échelle réduite ou réalisable techniquement à échelle réelle mais inabordable économiquement ; rouge : applicabilité incertaine à grande échelle et/ou résultats obtenus uniquement en conditions de laboratoire.

		Méthodes de remédiation		
		Thermiques	Physicochimiques	Biologiques
Application	<i>ex situ</i>	Incinération Désorption thermique Vitrification GeoMelt™ Plasma d'arc PLASCON™	Décomposition par catalyse basique (BCD) Réduction chimique en phase gazeuse GPCR™ Méthodes mécano-chimiques Radicalplanet® Réaction de Fenton (oxydation) Déchloration réductrice au Fe ⁰ (ZVI) Oxydation avec de l'eau supercritique Oxydation photolytique Techniques électrocinétiques	Bioremédiation (bactéries) Mycoremédiation
	<i>in situ</i>	Désorption thermique Vitrification GeoMelt™ Chauffage par radiofréquences Injection d'air chaud ou de vapeur	Réaction de Fenton (injection de H ₂ O ₂ ou O ₃) Déchloration réductrice au Fe ⁰ (ZVI)	Bioremédiation (bactéries) Phytoremediation

8. SYNTHÈSE ET RECOMMANDATIONS CONCERNANT LES MODES D'ACTION ENVISAGEABLES ET LES CONDITIONS ASSOCIÉES

En synthèse de cette revue de littérature, nous retiendrons :

- La très faible mobilité des dioxines et leur fort lien avec la matière organique.
 - Point qu'il faut nuancer en cas de présence de fortes concentrations de matière organique dissoute.
- Les risques de dissémination sont donc d'abord liés à l'érosion hydrique voire éolienne, processus qu'il ne faut pas exclure sur un site comme Lausanne.
- Le rôle peu documenté des lombriciens qui semblent en mesure de redistribuer un peu les dioxines via leurs turricules – du moins ce serait le cas des anéciques mais ce n'est pas documenté⁷. Ceci peut aussi favoriser le transport érosif, notamment depuis des prairies en pente (hauts de Lausanne).
- La toxicité d'abord liée à la consommation des productions animales, œufs, lait et viandes.
- La grande diversité des méthodes de remédiations proposées, sans qu'aucune ne paraisse satisfaisante :
 - Efficacité limitée et / ou coût direct exorbitant.
 - Coût indirect écologique très inquiétant (énergie grise, produits chimiques toxiques, destruction du sol).
 - La quasi-impossibilité de préserver le sol de la destruction, sauf dans le cas des méthodes de bioremédiation dont les essais sont pour l'instant très lacunaires et ne permettent pas de les considérer comme opérationnels.
 - Les risques associés (production de métabolites toxiques, dissémination non contrôlée) se retrouvent dans presque tous les cas.

S'agissant de la bioremédiation, il paraît difficile de recommander une recherche particulière. La phytoremédiation n'offre pas de perspective technique réelle. Les rares bons résultats publiés (mal documentés) mériteraient peut-être un nouveau test, mais ce sera coûteux. La remédiation microbienne (fongique ou bactérienne) apporte quelques résultats encourageants mais limités : à des conditions très contrôlées (milieu liquide, laboratoire), généralement limité à quelques congénères, d'application difficilement imaginable *in situ* et comportant le risque de génération de métabolites toxiques.

On pourrait imaginer une expérimentation de remédiation microbienne, mais sur les matériaux existants (éviter les matériaux modèles) et avec les principaux congénères présents, incluant le suivi des métabolites ce qui paraît finalement hors de portée.

Aussi, la remédiation des sols de Lausanne paraît devoir être traitée au mieux au cas par cas en testant des méthodes, sous réserve que les coûts directs et indirects soient supportables. Cette complexité, cette casualité et l'absence de solution acceptable fait dire à Weber (2008) : "The approaches typically require high creativity, since the solutions are often not achievable using standard engineering techniques and may require rather unique methods, depending on the site ». Face à ces limites évidentes, nous soulevons précisément la possibilité (à examiner en détail) d'une autre voie qui serait la suivante :

- Décapage de la couche contaminée (lorsqu'elle ne dépasse pas une épaisseur trop grande, e.g. 40 cm).

⁷ Mais peut-être fait sur colonnes de sol à l'image du travail réalisé pour le mercure

- Décapage de la couche sous-jacente, enfouissement de la couche contaminée sous cette couche, profondeur à déterminer mais au moins de 40 cm.
- Reconstitution d'un horizon A en surface et remise en culture.

Quelques arguments favorables :

- Très peu de mobilité des dioxines enfouies à craindre (conditions de surveillance à définir, notamment selon la configuration du sous-sol et de la nappe). Surveillance des remontées par turricules à effectuer.
- Diminution 7 suppression des risques de transfert (volatilisation, érosion) et d'ingestion.
- Coût direct et environnemental réduit, conservation des matériaux terreux.
- Rapidité d'intervention.
- Possibilité de réintervenir sur le site dès que de moins mauvaises alternatives apparaissent.

La liste des « pour » et « contre » peut être développée. Cette stratégie, en l'état, n'est pas conforme à la législation suisse de protection des sols. En revanche elle ne semble pas contraire à la convention de Stockholm. Nous l'évoquons dans la mesure où il est clair qu'aucune solution simple et uniforme n'est disponible, et que la situation demande une adaptation importante des cadres de réflexion⁸. Son acceptabilité serait à établir sur le terrain, par analyse comparée des alternatives. Il ne nous appartient pas de la développer dans le cadre de ce mandat, mais elle nous semble à ne pas négliger.

⁸ De manière intéressante, elle a également été évoquée spontanément par l'un des experts internationaux avec lequel nous échangeons (T. Praamstra, TAUW).

BIBLIOGRAPHIE

- Air Rhône-Alpes, 2014. Transferts de dioxines/furanes et PCB entre le sol et l'atmosphère (Réseau national ATMO). Association Air Rhône-Alpes.
- Airparif, 2018. Étude des dioxines chlorées et bromées dans l'air ambiant à proximité de sources diffuses.
- Aken, B.V., Correa, P.A., Schnoor, J.L., 2010. Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyls: New Trends and Promises. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2767–2776. <https://doi.org/10.1021/es902514d>
- Alexander, S., Bard, D., Barouki, R., Bois, F.Y., Descotes, J., Dujardin, M., Guillouzo, A., Hermans, C., Keck, G., Kogevinas, M., Narbonne, J.-F., Perin, F., Picot, A., Pineau, T., Savouret, J.-F., 2000. Dioxines dans l'environnement: quels risques pour la santé? (No. hal-01571987). INSERM.
- Anasonye, F., Winkvist, E., Kluczek-Turpeinen, B., Räsänen, M., Salonen, K., Steffen, K.T., Tuomela, M., 2014. Fungal enzyme production and biodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in contaminated sawmill soil. *Chemosphere* 110, 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.079>
- Barkovskii, A.L., Adriaens, P., 1998. Impact of humic constituents on microbial dechlorination of polychlorinated dioxins. *Environ Toxicol Chem* 17, 1013–1020. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170606>
- Belmeskine, H., Haddad, S., Vandael, L., Sauvé, S., Fournier, M., 2012. Toxic effects of PCDD/Fs mixtures on *Eisenia andrei* earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.02.008>
- Bergknut, M., Laudon, H., Wiberg, K., 2010. Dioxins, PCBs, and HCB in soil and peat profiles from a pristine boreal catchment. *Environmental Pollution* 158, 2518–2525. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.009>
- Bodéan, F., Garrido, F., 2005. Devenir des dioxines dans les sols - Analyse critique de données bibliographiques (No. RP-53070-FR). BRGM.
- Boening, D.W., 1998. Toxicity of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin to Several Ecological Receptor Groups: A Short Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 39, 155–163. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1608>
- Bogdal, C., Müller, C.E., Buser, A.M., Wang, Z., Scheringer, M., Gerecke, A.C., Schmid, P., Zennegg, M., MacLeod, M., Hungerbühler, K., 2014. Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 48, 482–490. <https://doi.org/10.1021/es4044352>
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S., 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 40, 1999–2013. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>
- Bulle, C., Bertrand, F., Samson, R., Deschênes, L., 2008. Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil. *Chemosphere* 73, S149–S157. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.107>
- Bunge, M., Lechner, U., 2009. Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Appl Microbiol Biotechnol* 84, 429–444. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2084-7>
- Cagnetta, G., Huang, J., Yu, G., 2018. A mini-review on mechanochemical treatment of contaminated soil: From laboratory to large-scale. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 48, 723–771. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1493336>
- Chaudhry, Q., Blom-Zandstra, M., Gupta, S.K., Joner, E., 2005. Utilising the Synergy between Plants and Rhizosphere Microorganisms to Enhance Breakdown of Organic Pollutants in the Environment (15 pp). *Env Sci Poll Res Int* 12, 34–48. <https://doi.org/10.1065/espr2004.08.213>

- Chen, Y., Zhi, D., Zhou, Y., Huang, A., Wu, S., Yao, B., Tang, Y., Sun, C., 2021. Electrokinetic techniques, their enhancement techniques and composite techniques with other processes for persistent organic pollutants remediation in soil: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 97, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.009>
- CiTEPA, 2021. Polychlorobiphényles (format Secten) [WWW Document]. Evolution des émissions de PCB de 1990 à 2018 pour la France métropolitaine (en kg). URL <https://www.citepa.org/fr/2020-pcb/> (accessed 12.6.21).
- Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C., 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds & SVOC/ across the air.soil interface 20.
- Dao, A.T.N., Vonck, J., Janssens, T.K.S., Dang, H.T.C., Brouwer, A., de Boer, T.E., 2019. Screening white-rot fungi for bioremediation potential of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Industrial Crops and Products* 128, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.059>
- Demond, A., Franzblau, A., Garabrant, D., Jiang, X., Adriaens, P., Chen, Q., Gillespie, B., Hao, W., Hong, B., Jolliet, O., Lepkowski, J., 2012. Human Exposure from Dioxins in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1296–1302. <https://doi.org/10.1021/es2022363>
- Di Guardo, A., Terzaghi, E., Raspa, G., Borin, S., Mapelli, F., Chouaia, B., Zanardini, E., Morosini, C., Colombo, A., Fattore, E., Davoli, E., Armiraglio, S., Sale, V.M., Anelli, S., Nastasio, P., 2017. Differentiating current and past PCB and PCDD/F sources: The role of a large contaminated soil site in an industrialized city area. *Environmental Pollution* 223, 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.033>
- Dopico, M., Gómez, A., 2015. Review of the current state and main sources of dioxins around the world. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65, 1033–1049. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1058869>
- Duarte-Davidson, R., Sewart, A., Alcock, R.E., Cousins, I.T., Jones, K.C., 1997. Exploring the Balance between Sources, Deposition, and the Environmental Burden of PCDD/Fs in the U.K. Terrestrial Environment: An Aid To Identifying Uncertainties and Research Needs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1–11. <https://doi.org/10.1021/es960121s>
- EFSA, 2018. Dioxines et PCB apparentés: mise à jour du niveau tolérable | Autorité européenne de sécurité des aliments [WWW Document]. URL <https://www.efsa.europa.eu/fr/press/news/dioxins-and-related-pcbs-tolerable-intake-level-updated> (accessed 12.3.21).
- EPA, 2010. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Soil, Second Edition (No. 542- R- 09– 007).
- EPA, 2008. Framework for Application of the Toxicity Equivalence Methodology for Polychlorinated Dioxins, Furans, and Biphenyls in Ecological Risk Assessment (No. EPA/100/R-08/004). EPA.
- Fan, G., Cui, Z., Liu, J., 2009. Interspecies variability of Dioxin-like PCBs accumulation in five plants from the modern Yellow River delta. *Journal of Hazardous Materials* 163, 967–972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.081>
- FAO, 2008. Fact Sheet - Dioxins in the food chain - Prevention and control of contamination [WWW Document]. URL <https://www.fao.org/documents/card/en/c/36a6c2e2-8881-4cdc-a615-41dc4185c513/>
- Fernandes, A.R., Falandysz, J., 2021. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs): Contamination in food, humans and dietary exposure. *Science of The Total Environment* 761, 143191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143191>
- Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008a. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* 155, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.016>
- Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008b. Microbial degradation of chlorinated dioxins. *Chemosphere* 71, 1005–1018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.039>

- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V., 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59, 1427–1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.065>
- Frankki, S., Persson, Y., Shchukarev, A., Tysklind, M., Skyllberg, U., 2007. Partitioning of chloroaromatic compounds between the aqueous phase and dissolved and particulate soil organic matter at chlorophenol contaminated sites. *Environmental Pollution* 148, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.029>
- Freeman, H., Harris, E.F. (Eds.), 1995. *Hazardous waste remediation: innovative treatment technologies*. Technomic Pub, Lancaster, Pa.
- Fujita, K., Inui, H., 2021. How does the Cucurbitaceae family take up organic pollutants (POPs, PAHs, and PPCPs)? *Rev Environ Sci Biotechnol* 20, 751–779. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09578-w>
- Fukushima, M., Tanabe, Y., Yabuta, H., Tanaka, F., Ichikawa, H., Tatsumi, K., Watanabe, A., 2006. Water Solubility Enhancement Effects of Some Polychlorinated Organic Pollutants by Dissolved Organic Carbon from a Soil with a Higher Organic Carbon Content. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41, 1483–1494. <https://doi.org/10.1080/10934520600754748>
- Gilbert, D., Jakobsen, H.H., Winding, A., Mayer, P., 2014. Co-Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Motile Microorganisms Leads to Enhanced Mass Transfer under Diffusive Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4368–4375. <https://doi.org/10.1021/es404793u>
- Girones, L., Oliva, A.L., Negrin, V.L., Marcovecchio, J.E., Arias, A.H., 2021. Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. *Marine Pollution Bulletin* 172, 112864. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112864>
- Goi, A., Kulik, N., Trapido, M., 2006. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere* 63, 1754–1763. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.023>
- Guemiza, K., Coudert, L., Mercier, Gabrielle, Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.-F., Besner, S., Mercier, Guy, 2019. Removal of Potential Toxic Inorganic and Organic Compounds from Contaminated Soils by Alkaline Leaching with Surfactant. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 28, 513–527. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1635080>
- Guemiza, K., Coudert, L., Metahni, S., Mercier, G., Besner, S., Blais, J.-F., 2017. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials* 333, 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.021>
- Haftka, J.J.H., Parsons, J.R., Govers, H.A.J., Ortega-Calvo, J.-J., 2008. ENHANCED KINETICS OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION AND BIODEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER. *Environ Toxicol Chem* 27, 1526. <https://doi.org/10.1897/07-544.1>
- Hagenmaier, H., She, J., Lindig, C., 1992. Persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in Southwest Germany. *Chemosphere* 25, 1449–1456. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90168-Q](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90168-Q)
- Hahn, M.E., 2002. Aryl hydrocarbon receptors: diversity and evolution 30.
- Hanano, A., Almousally, I., Shaban, M., Moursel, N., Shahadeh, A., Alhajji, E., 2015. Differential tissue accumulation of 2,3,7,8-Tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin in *Arabidopsis thaliana* affects plant chronology, lipid metabolism and seed yield. *BMC Plant Biol* 15, 193. <https://doi.org/10.1186/s12870-015-0583-5>
- Hashimoto, S., Watanabe, K., Nose, K., Morita, M., 2004. Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction. *Chemosphere* 54, 89–96. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00673-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00673-8)

- Hayat, M.T., Xu, J., Ding, N., Mahmood, T., 2010. Dynamic Behavior of Persistent Organic Pollutants in Soil and Their Interaction with Organic Matter, in: Xu, J., Huang, P.M. (Eds.), *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 217–222. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05297-2_65
- Henriksson, S., Bjurlid, F., Rotander, A., Engwall, M., Lindström, G., Westberg, H., Hagberg, J., 2017. Uptake and bioaccumulation of PCDD/Fs in earthworms after in situ and in vitro exposure to soil from a contaminated sawmill site. *Science of The Total Environment* 580, 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.213>
- Heuvel, J.P.V., Lucier, G., 1993. Environmental Toxicology of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. *Environmental Health Perspectives* 100, 189. <https://doi.org/10.2307/3431525>
- Hoogenboom, R.L.A.P., Malisch, R., van Leeuwen, S.P.J., Vanderperren, H., Hove, H., Fernandes, A., Schächtele, A., Rose, M., 2020. Congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls as a useful aid to source identification during a contamination incident in the food chain. *Science of The Total Environment* 746, 141098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141098>
- Huy, P.Q., Thoa, N.K., Ha, D.T.C., 2018. DEGRADATION OF 2,3,7,8-TCDD BY A CONSORTIUM OF BACTERIAL STRAINS ISOLATED FROM HEAVILY HERBICIDE/DIOXIN CONTAMINATED SOIL IN BIENHOA AIRBASE. *Journal of Biotechnology* 8.
- Idowu, S.O., Capaldi, N., Zu, L., Gupta, A.D. (Eds.), 2013. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), in: *Encyclopedia of Corporate Social Responsibility*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 2336–2336. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28036-8_101506
- Inui, H., Wakai, T., Gion, K., Kim, Y.-S., Eun, H., 2008. Differential uptake for dioxin-like compounds by zucchini subspecies. *Chemosphere* 73, 1602–1607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.013>
- Isosaari, P., 2004. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Contamination of Sediments and Photochemical Decontamination of Soils 95.
- Isosaari, P., Tuhkanen, T., Vartiainen, T., 2001. Use of Olive Oil for Soil Extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins and Dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1259–1265. <https://doi.org/10.1021/es000190d>
- ITRC, 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed. The Interstate Technology & Regulatory Council.
- Iwabuchi, A., Katte, N., Suwa, M., Goto, J., Inui, H., 2020. Factors regulating the differential uptake of persistent organic pollutants in cucurbits and non-cucurbits. *Journal of Plant Physiology* 245, 153094. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2019.153094>
- Jansson, S., 2008. Thermal Formation and Chlorination of Dioxins and Dioxin-Like Compounds (Doctoral Dissertation). UMEA UNIVERSITET.
- Jing, R., Fusi, S., Kjellerup, B.V., 2018. Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Contaminated Soils and Sediment: State of Knowledge and Perspectives. *Front. Environ. Sci.* 6, 79. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00079>
- Jonsson, S., Lind, H., Lundstedt, S., Haglund, P., Tysklind, M., 2010. Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. *Journal of Hazardous Materials* 179, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.017>
- Kaewlaoyong, A., Chen, J.-R., Cheng, C.-Y., Lin, C., Cheruiyot, N.K., Sriprom, P., 2021. Innovative mycoremediation technique for treating unsterilized PCDD/F-contaminated field soil and the exploration of chlorinated metabolites. *Environmental Pollution* 289, 117869. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117869>

- Kaewlaoyoong, A., Cheng, C.-Y., Lin, C., Chen, J.-R., Huang, W.-Y., Sriprom, P., 2020. White rot fungus *Pleurotus pulmonarius* enhanced bioremediation of highly PCDD/F-contaminated field soil via solid state fermentation. *Science of The Total Environment* 738, 139670. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139670>
- Kamei, I., Watanabe, M., Harada, K., Miyahara, T., Suzuki, S., Matsufuji, Y., Kondo, R., 2009. Influence of soil properties on the biodegradation of 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and fungal treatment of contaminated paddy soil by white rot fungus *Phlebia brevispora*. *Chemosphere* 75, 1294–1300. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.028>
- Kanan, S., Samara, F., 2018. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 17, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.12.001>
- Kao, C.M., Chen, S.C., Liu, J.K., Wu, M.J., 2001. Evaluation of TCDD biodegradability under different redox conditions 8.
- Kao, C.M., Wu, M.J., 2000. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation. *Journal of Hazardous Materials* 74, 197–211. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00161-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00161-8)
- Khodadoust, A.P., Reddy, K.R., Maturi, K., 2005. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials* 117, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.021>
- Kim, Y., Lee, D., 2002. Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter. *Journal of Hazardous Materials* 91, 113–127. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00364-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00364-8)
- Kjeller, L.-O., Jones, K.C., Johnston, A.E., Rappe, C., 1996. Evidence for a Decline in Atmospheric Emissions of PCDD/Fs in the U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1398–1403. <https://doi.org/10.1021/es950708r>
- Kluyev, N., Cheleptchikov, A., Brodsky, E., Soyfer, V., Zhilnikov, V., 2002. Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zerovalent iron in subcritical water. *Chemosphere* 46, 1293–1296. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00276-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00276-4)
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G., Afonso, C.A.M., 2008. Dioxins sources and current remediation technologies — A review. *Environment International* 34, 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009>
- Larsen, G., Fan, Z., Casey, F., Hakk, H., 2004. Sorption, mobility, and fate of 1,4,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soils. *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS* 66, 5.
- Lenoir, I., Lounes-Hadj Sahraoui, A., Fontaine, J., 2016. Arbuscular mycorrhizal fungal-assisted phytoremediation of soil contaminated with persistent organic pollutants: a review. *Eur J Soil Sci* 67, 624–640. <https://doi.org/10.1111/ejss.12375>
- Leray, S., 2017. Plan de surveillance de la qualité de l'air: Bio-surveillance dans un échantillon de miel (No. IND_17_016). *Atmo nouvelle-Aquitaine*.
- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D., 2007. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution* 150, 150–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>
- Lundin, L., Moltó, J., Fullana, A., 2013. Low temperature thermal degradation of PCDD/Fs in soil using nanosized particles of zerovalent iron and CaO. *Chemosphere* 91, 740–744. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.021>
- Mahfouz, S., Mansour, G., Murphy, D.J., Hanano, A., 2020. Dioxin impacts on lipid metabolism of soil microbes: towards effective detection and bioassessment strategies. *Bioresour. Bioprocess.* 7, 59. <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00347-1>
- Mandal, P.K., 2005. Dioxin: a review of its environmental effects and its aryl hydrocarbon receptor biology. *J Comp Physiol B* 175, 221–230. <https://doi.org/10.1007/s00360-005-0483-3>

- Meglouli, H., Fontaine, J., Lounès-Hadj Sahraoui, A., 2020. Dioxins/furans disturb the life cycle of the arbuscular mycorrhizal fungus, *Rhizophagus irregularis* and chicory root elongation grown under axenic conditions. *International Journal of Phytoremediation* 22, 1497–1504. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1784089>
- Meneses, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2002. A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils. *Chemosphere* 46, 1393–1402. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00252-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00252-1)
- Mitoma, Y., Uda, T., Egashira, N., Simion, C., Tashiro, H., Tashiro, M., Fan, X., 2004. Approach to Highly Efficient Dechlorination of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs Using Metallic Calcium in Ethanol under Atmospheric Pressure at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1216–1220. <https://doi.org/10.1021/es034379b>
- Moeckel, C., Nizzetto, L., Guardo, A.D., Steinnes, E., Freppaz, M., Filippa, G., Camporini, P., Benner, J., Jones, K.C., 2008. Persistent Organic Pollutants in Boreal and Montane Soil Profiles: Distribution, Evidence of Processes and Implications for Global Cycling. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8374–8380. <https://doi.org/10.1021/es801703k>
- Murugan, K., Vasudevan, N., 2018. Intracellular toxicity exerted by PCBs and role of VBNC bacterial strains in biodegradation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 157, 40–60. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.014>
- Nam, I.-H., Kim, Y.-M., Schmidt, S., Chang, Y.-S., 2006. Biotransformation of 1,2,3-Tri- and 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo- *p* - Dioxin by *Sphingomonas wittichii* Strain RW1. *Appl Environ Microbiol* 72, 112–116. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.112-116.2006>
- Nie, Z., Die, Q., Yang, Y., Tang, Z., Wang, Q., Huang, Q., 2014. Concentrations, atmospheric partitioning, and air-water/soil surface exchange of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran along the upper reaches of the Haihe River basin, North China. *Environ Sci Pollut Res* 21, 7863–7875. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2733-y>
- Nomura, Y., Nakai, S., Hosomi, M., 2005. Elucidation of Degradation Mechanism of Dioxins during Mechanochemical Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3799–3804. <https://doi.org/10.1021/es049446w>
- OFSP, 2018. Les PCB (polychlorobiphényles) [WWW Document]. URL <https://www.bag.admin.ch/bag/fr/home/gesund-leben/umwelt-und-gesundheit/chemikalien/chemikalien-a-z/pcb.html> (accessed 12.3.21).
- OMS, 2016. Dioxines et leurs effets sur la santé [WWW Document]. URL <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/dioxins-and-their-effects-on-human-health> (accessed 12.3.21).
- Park, M.-H., Kim, H.-J., Lee, M.-G., Park, S.-H., Lee, Y.-C., Chung, D.-Y., 2011. Nature and Fate of Dioxin in Soil Environment. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 44, 657–661. <https://doi.org/10.7745/KJSSF.2011.44.4.657>
- Payne, R.B., May, H.D., Sowers, K.R., 2011. Enhanced Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyl Impacted Sediment by Bioaugmentation with a Dehalorespiring Bacterium. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8772–8779. <https://doi.org/10.1021/es201553c>
- Pereira, M. de S., 2004. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Quím. Nova* 27. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600018>
- Pichard, A., 2005. Dioxines - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (No. DRC-02-25590-02DF46). INERIS.
- Pieper, D.H., 2005. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls. *Appl Microbiol Biotechnol* 67, 170–191. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1810-4>
- Piskorska-Pliszczynska, J., Mikolajczyk, S., Warenik-Bany, M., Maszewski, S., Strucinski, P., 2014. Soil as a source of dioxin contamination in eggs from free-range hens on a Polish farm. *Science of The Total Environment* 466–467, 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.061>

- Pivetz, B.E., 2001. Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites (No. 1 EPA/540/S-01/500). United States Environmental Protection Agency.
- Qu, R., Pan, X., Li, C., Liu, J., Wang, X., Zeng, X., Wang, Z., 2019. Formation of hydroxylated derivatives and coupling products from the photochemical transformation of polyfluorinated dibenzo-p-dioxins (PFDDs) on silica surfaces. *Chemosphere* 231, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.074>
- Rathna, R., Varjani, S., Nakkeeran, E., 2018. Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation. *Journal of Environmental Management* 223, 797–806. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095>
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S., Deng, R., 2018. Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of The Total Environment* 610–611, 1154–1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.089>
- Reynier, N., Blais, J., Mercier, G., Besner, S., 2014. Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo- *p* -dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. *Environmental Technology* 35, 177–186. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.822005>
- Rugge, C.D., Ahlert, R.C., O'Connor, O.A., 1993. Development of bacterial cultures which can metabolize structural analogs of dioxin. *Environ. Prog.* 12, 114–122. <https://doi.org/10.1002/ep.670120208>
- Rybnikova, V., Usman, M., Hanna, K., 2016. Removal of PCBs in contaminated soils by means of chemical reduction and advanced oxidation processes. *Environ Sci Pollut Res* 23, 17035–17048. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6881-0>
- Sahle-Demessie, E., Grosse, D.W., Bates, E.R., 2000. Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies. *Remediation* 10, 85–109. <https://doi.org/10.1002/rem.3440100308>
- Saibu, S., Adebuseye, S.A., Oyetibo, G.O., 2020. Aerobic bacterial transformation and biodegradation of dioxins: a review. *Bioresour. Bioprocess.* 7, 7. <https://doi.org/10.1186/s40643-020-0294-0>
- Sakai, M., Ezaki, S., Suzuki, N., Kurane, R., 2005. Isolation and characterization of a novel polychlorinated biphenyl-degrading bacterium, *Paenibacillus* sp. KBC101. *Appl Microbiol Biotechnol* 68, 111–116. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1848-3>
- Saldaña, M.D.A., Nagpal, V., Guigard, S.E., 2005. Remediation of Contaminated Soils using Supercritical Fluid Extraction: A Review (1994-2004). *Environmental Technology* 26, 1013–1032. <https://doi.org/10.1080/09593332608618490>
- Schacht, V.J., Grant, S.C., Escher, B.I., Hawker, D.W., Gaus, C., 2016. Solubility enhancement of dioxins and PCBs by surfactant monomers and micelles quantified with polymer depletion techniques. *Chemosphere* 152, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.122>
- Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J.J., Constable, J.D., 2006. Dioxins: An overview. *Environmental Research* 101, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.12.003>
- Schmid, P., Gujer, E., Zennegg, M., Bucheli, T.D., Desaulles, A., 2005. Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites. *Chemosphere* 58, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.045>
- Shang, H., Wang, P., Wang, T., Wang, Y., Zhang, H., Fu, J., Ren, D., Chen, W., Zhang, Q., Jiang, G., 2013. Bioaccumulation of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs by earthworms in field soils of an E-waste dismantling area in China. *Environment International* 54, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.01.006>
- Silva, A., Deleruematos, C., Fiuza, A., 2005. Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* 124, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.022>

- Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943–949. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9)
- Strandberg, J., Odén, H., Nieto, R.M., Björk, A., 2011. Treatment of Dioxin Contaminated Soils - Literature review and remediation method development (No. B1993). IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.
- Suzuki, Y., Nakamura, M., Otsuka, Y., Suzuki, N., 2016. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) degradation by the thermophilic *Geobacillus* sp. UZO 3.pdf. *Journal of Environmental Biotechnology* 15, 105–108.
- Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., Sakai, K., 1996. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Appl Environ Microbiol* 62, 4323–4328. <https://doi.org/10.1128/aem.62.12.4323-4328.1996>
- Tasdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Birgül, A., 2012. Air–soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions. *Environmental Pollution* 169, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.022>
- Tavakoly Sany, S.B., Narimani, L., Soltanian, F.K., Hashim, R., Rezayi, M., Karlen, D.J., Mahmud, H.N.M.E., 2016. An overview of detection techniques for monitoring dioxin-like compounds: latest technique trends and their applications. *RSC Adv.* 6, 55415–55429. <https://doi.org/10.1039/C6RA11442C>
- Tran, H.T., Lin, C., Hoang, H.G., Bui, X.T., Le, V.G., Vu, C.T., 2022. Soil washing for the remediation of dioxin-contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials* 421, 126767. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126767>
- Tu, C., Teng, Y., Luo, Y., Sun, X., Deng, S., Li, Z., Liu, W., Xu, Z., 2011. PCB removal, soil enzyme activities, and microbial community structures during the phytoremediation by alfalfa in field soils. *J Soils Sediments* 11, 649–656. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0344-5>
- UNEP, 2019. Stockholm Convention [WWW Document]. URL <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/tabid/3351/Default.aspx> (accessed 12.6.21).
- UNEP, 2011. Basel Convention [WWW Document]. URL <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/Overview/tabid/3908/Default.aspx> (accessed 12.6.21).
- UNEP, 2002. DESTRUCTION AND DECONTAMINATION TECHNOLOGIES FOR PCBs AND OTHER POPs WASTES UNDER THE BASEL CONVENTION – VOLUME A (No. ISSN: 1020-8364).
- Urbaniak, M., Wyrwicka, A., Zieliński, M., Mankiewicz-Boczek, J., 2016. Potential for Phytoremediation of PCDD/PCDF-Contaminated Sludge and Sediments Using Cucurbitaceae Plants: A Pilot Study. *Bull Environ Contam Toxicol* 97, 401–406. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1868-6>
- Valentín, L., Oesch-Kuisma, H., Steffen, K.T., Kähkönen, M.A., Hatakka, A., Tuomela, M., 2013. Mycoremediation of wood and soil from an old sawmill area contaminated for decades. *Journal of Hazardous Materials* 260, 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.014>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X., Liem, A.K., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775–792. <https://doi.org/10.1289/ehp.98106775>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223–241. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055>

- Vasseur, P., Cossu-Leguille, C., 2006. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations. *Chemosphere* 62, 1033–1042. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.043>
- Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. *Engineering* 2, 426–437. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2016.04.005>
- Weber, R., Gaus, C., Tysklind, M., Johnston, P., Forter, M., Hollert, H., Heinisch, E., Holoubek, I., Lloyd-Smith, M., Masunaga, S., Moccarelli, P., Santillo, D., Seike, N., Symons, R., Torres, J.P.M., Verta, M., Varbelow, G., Vijgen, J., Watson, A., Costner, P., Woelz, J., Wycisk, P., Zennegg, M., 2008. Dioxin- and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges: Overview on background, aims and scope of the series. *Environ Sci Pollut Res* 15, 363–393. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0024-1>
- Weber, R., Herold, C., Hollert, H., Kamphues, J., Blepp, M., Ballschmiter, K., 2018. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management. *Environ Sci Eur* 30, 42. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0166-9>
- Wehrmeier, A., Lenoir, D., Schramm, K.-W., Zimmermann, R., Hahn, K., Henkelmann, B., Kettrup, A., 1998. Patterns of isomers of chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms. *Chemosphere* 36, 2775–2801. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10236-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10236-3)
- Wilson, S.C., Jones, K.C., 1993. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environmental Pollution* 81, 229–249. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(93\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(93)90206-4)
- Wu, B.-Z., Chen, H.-Y., Wang, S.J., Wai, C.M., Liao, W., Chiu, K., 2012. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 88, 757–768. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.056>
- Wu, J.-H., Chen, W.-Y., Kuo, H.-C., Li, Y.-M., 2019. Redox fluctuations shape the soil microbiome in the hypoxic bioremediation of octachlorinated dibenzodioxin- and dibenzofuran-contaminated soil. *Environmental Pollution* 248, 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.053>
- Wu, W.Z., Schramm, K.-W., Xu, Y., Kettrup, A., 2002. Contamination and Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Agriculture Fields in Ya-Er Lake Area, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 53, 141–147. <https://doi.org/10.1006/eesa.2002.2202>
- Yadav, J.S., Quensen, J.F., Tiedje, J.M., Reddy, C.A., 1995. Degradation of polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors 1242, 1254, and 1260) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* as evidenced by congener-specific analysis. *Appl Environ Microbiol* 61, 2560–2565. <https://doi.org/10.1128/aem.61.7.2560-2565.1995>
- Yang, L., Liu, G., Shen, J., Wang, M., Yang, Q., Zheng, M., 2021. Environmental characteristics and formations of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environment International* 152, 106450. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106450>
- Zainal, S., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2014. Supercritical water oxidation of dioxins and furans in waste incinerator fly ash, sewage sludge and industrial soil. *Environmental Technology* 35, 1823–1830. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.884170>
- Zeb, A., Li, S., Wu, J., Lian, J., Liu, W., Sun, Y., 2020. Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects. *Science of The Total Environment* 740, 140145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140145>
- Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Li, Z., Xue, J., 2017a. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review. *Journal of Integrative Agriculture* 16, 1659–1668. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61590-3](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61590-3)
- Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Li, Z., Xue, J., 2017b. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review. *Journal of Integrative Agriculture* 16, 1659–1668. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61590-3](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61590-3)

Zhang, H., Chen, J., Ni, Y., Zhang, Q., Zhao, L., 2009. Uptake by roots and translocation to shoots of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in typical crop plants. *Chemosphere* 76, 740–746.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.030>