

Maisons-Alfort, le 11 août 2014

Le directeur général

NOTE
d'appui scientifique et technique
de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,
de l'environnement et du travail

**relative à la présence de composés polybromés dans les eaux continentales
et les eaux destinées à la consommation humaine**

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie le 4 juin 2009 par la Direction générale de la santé (DGS) afin d'évaluer les risques sanitaires liés à l'exposition à des substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes présentes dans des produits ou articles de consommation. Une liste d'une trentaine de molécules chimiques, incluant notamment deux composés polybromés, a été annexée à la saisine. La présente note d'appui scientifique et technique concerne le volet hydrique de quatre groupes de composés polybromés : les polybromodiphényléthers, les polybromobiphényles, l'hexabromocyclododécane et le tétrabromobisphénol A. Elle vise à documenter la présence de ces composés dans les eaux continentales et les eaux destinées à la consommation humaine.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA DEMANDE

Par courrier du 4 juin 2009, la DGS a saisi l'Anses afin d'évaluer les risques sanitaires pour le consommateur liés à l'exposition à une trentaine de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes présentes dans des produits ou articles de consommation. L'Agence a décidé de recueillir les données de contamination de différents milieux (eau, air, denrées alimentaires) afin de mieux caractériser les expositions.

Parmi les substances visées par la saisine de la DGS figurent deux composés polybromés employés comme retardateurs de flamme : le 2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther et le décabromodiphényléther, appartenant à la famille des polybromodiphényléthers (PBDE).

D'autres composés polybromés, employés comme agents ignifuges, peuvent être présents dans des produits et articles à usage des consommateurs et détectés dans différents compartiments de l'environnement.

Les polybromobiphényles (PBB) figurent dans la liste des substances induisant des effets perturbateurs endocriniens démontrés, publiée en 2007 par l'organisation consultante Danish Hydraulic Institute (DHI)¹ mandatée par la Commission européenne. Pour leur part, les PBDE figurent dans la liste des molécules induisant des effets perturbateurs endocriniens potentiels. Les

¹ DHI Water & Environment (2007) Study on enhancing the Endocrine Disruptors priority list with a focus on low production volume chemicals.

http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/final_report_2007.pdf

PBB ont également été classés en février 2013 comme « probablement cancérogènes pour l'Homme » (groupe 2 A) par le Centre International de Recherche sur le Cancer².

Par ailleurs, l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et le tétrabromobisphénol A (TBBPA) ont été intégrés, comme les PBDE, dans le rapport d'expertise collective de l'Inserm intitulé « Reproduction et Environnement » (2011)³.

Aussi, outre les PBDE, les PBB, le HBCDD et le TBBPA sont également pris en compte dans la présente note qui s'appuie sur l'expertise du CES « Eaux » et concerne la présence de ces composés polybromés dans les eaux continentales et les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

2. ORGANISATION DES TRAVAUX

L'expertise a été réalisée suivant la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise a été menée par l'Unité d'Évaluation des Risques liés à l'Eau (UERE) et par le laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Anses. Un relecteur a également été nommé.

La présente note relative à la présence de composés polybromés dans les eaux continentales et les EDCH a été examinée puis validée par le Comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux » réuni les 1^{er} avril, 6 mai et 3 juin 2014.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise. Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS

3.1 Présentation des composés polybromés considérés

Les composés polybromés considérés dans ce document sont :

- Les polybromodiphényléthers (PBDE),
- Le tétrabromobisphénol A (TBBPA),
- L'hexabromocyclododécane (HBCDD),
- Les polybromobiphényles (PBB).

D'origine anthropique, ces molécules sont utilisées comme retardateurs de flamme (RF). Les RF sont synthétisés en vue de leur incorporation dans différents produits et matériaux, pour limiter leur inflammabilité. Outre les RF halogénés, il existe des RF inorganiques, organophosphorés, azotés.

² Lauby-Secretan B., Loomis D., Grosse Y., El GF, Bouvard V, Benbrahim-Tallaa L *et al.* (2013) Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncology* 14(4) 287-288.

³ Inserm (2011) Reproduction et environnement. <http://www.inserm.fr/mediatheque/infr-grand-public/fichiers/thematiques/sante-publique/expertises-collectives/texte-integral-reproduction-environnement2>

Les polybromodiphényléthers (PBDE)

Les PBDE forment une famille de 209 congénères théoriques. Les formules développées du 2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther (BDE-47) et du décabromodiphényléther (BDE-209), qui font l'objet de la saisine, sont présentées dans la figure 1.

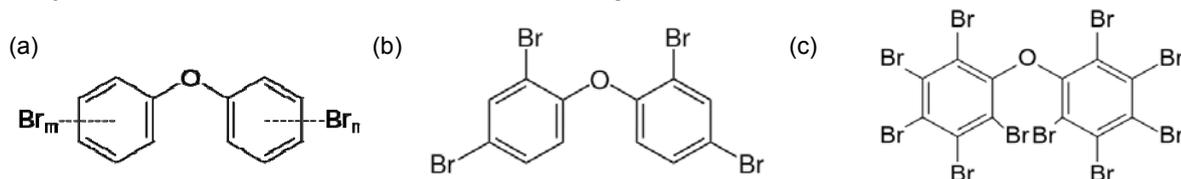


Figure 1 : (a) Structure chimique générale des PBDE et formule développée (b) du BDE-47 (N° CAS : 5436-43-1) et (c) du BDE-209 (N° CAS : 1163-19-5)

Le tableau I présente les homologues des PBDE et le nombre d'isomères correspondants.

Tableau I : Homologues de la famille des PBDE selon leurs degrés de substitution

Homologues	Abréviation	Numéro CAS	Nombre d'isomères
Monobromodiphényléther	monoBDE	101-55-3	3
Dibromodiphényléther	diBDE	2050-47-7	12
Tribromodiphényléther	triBDE	49690-94-0	24
Tétrabromodiphényléther	tétraBDE	40088-47-9	42
Pentabromodiphényléther	pentaBDE	32534-81-9	46
Hexabromodiphényléther	hexaBDE	36483-60-0	42
Heptabromodiphényléther	heptaBDE	68928-80-3	24
Octabromodiphényléther	octaBDE	32536-52-0	12
Nonabromodiphényléther	nonaBDE	63936-56-1	3
Décabromodiphényléther	décaBDE	1163-19-5	1

Les PBDE sont synthétisés par réaction de bromation à partir du diphenyléther, en présence de catalyseur. Les PBDE sont des retardateurs de flamme « additifs », et ne sont donc pas liés au matériau par des liaisons chimiques covalentes.

Le tableau II présente la composition des mélanges commerciaux de PBDE, appelés ici c-pentaBDE, c-octaBDE et c-décaBDE.

La mise sur le marché des c-pentaBDE et c-octaBDE est interdite en Europe depuis 2004 (*cf* paragraphe 3.3). Auparavant, le c-pentaBDE était principalement utilisé dans les produits manufacturés contenant des mousses de rembourrage en polyuréthane à usage domestique et automobile.

Le c-octaBDE était majoritairement incorporé dans l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), polymère thermoplastique très utilisé pour les appareils électroménagers.

Le c-décaBDE était ajouté au polystyrène haute densité utilisé dans la fabrication d'équipements électriques ou électroniques, avant de faire l'objet de restrictions en 2008 au niveau européen (*cf* paragraphe 3.3). Son usage est toujours admis comme agent ignifuge dans des matériaux plastiques pour d'autres applications ainsi que dans les textiles et tissus d'ameublements (moquettes, tapisseries etc) (Ineris, 2006 et 2013).

Tableau II : Composition type des mélanges commerciaux de PBDE (Environnement Canada, 2013)

Congénères présents (%)	c-pentaBDE	c-octaBDE	c-decaBDE
triBDE			
tétraBDE	24-38		
pentaBDE	50-62	0,5	
hexaBDE	4-12	12	
heptaBDE		45	
octaBDE		33	
nonaBDE		10	0,3-3
décaBDE		0,7	97-98

Les polybromobiphényles (PBB)

De structure analogue à celle des PCB, les PBB regroupent 209 congénères théoriques qui respectent la même nomenclature que celle utilisée pour les PBDE (Figure 2). Les mélanges commerciaux ont été produits à partir des années 1970 : l'hexabromobiphényle (hexaBB), l'octabromobiphényle et le décabromobiphényle, essentiellement utilisés comme additifs dans la formulation de polymère ABS, de polyuréthane, de laques et enduits. La production de PBB a cessé aux États-Unis en 1979, suite à la contamination d'aliments destinés aux bovins dans le Michigan. Le décabromobiphényle commercial était produit en Europe et en France jusqu'en 2000. Actuellement, les PBB ne seraient plus produits dans les autres pays du monde (OSPAR, 2009). Les PBB peuvent également être présents en tant qu'impuretés dans les mélanges de PBDE (Hanari *et al.*, 2006).

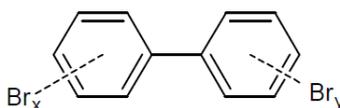


Figure 2 : Formule générale des PBB

Le tétrabromobisphénol A (TBBPA)

Synthétisé par bromation du bisphénol A, le TBBPA (Figure 3) est un RF utilisé comme réactif ou additif dans la préparation de résines époxydes, résines ABS et phénoliques. Il est notamment présent dans les cartes de circuits imprimés.

Il existe plusieurs dérivés du TBBPA utilisés comme agents ignifuges pour des applications spécifiques, les principaux étant le tétrabromobisphénol A bis (2-hydroxyéthyl) éther ; le tétrabromobisphénol A bis allyléther ; le tétrabromobisphénol A bis (2,3-dibromopropyléther) ; le tétrabromobisphénol A bis (glycidyl éther) (ECB, 2006).

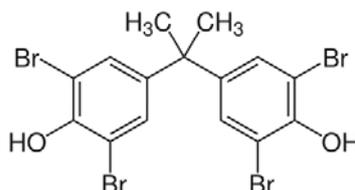


Figure 3 : Formule développée du TBBPA (N° CAS : 79-94-7)

Hexabromocyclododécane (HBCDD)

Le HBCDD peut être désigné comme mélange non spécifique (n° CAS : 25637-99-4) ou comme mélange de trois principaux diastéréoisomères (1, 2, 5, 6, 9, 10 - hexabromocyclododécane ; n° CAS : 3194-55-6) dont les formules sont présentées dans la figure 4. Le HBCDD commercial peut contenir entre 70 et 95 % de γ -HBCDD et entre 3 et 30 % d' α -HBCDD et β -HBCDD (Commission européenne, 2008). De type additif, cet ignifugeant est principalement présent dans les mousses en polystyrène expansé ou extrudé utilisées pour la fabrication de panneaux isolants dans le

domaine de la construction. Il peut également être employé dans des polystyrènes *High Impact* (HIPS) utilisé pour la fabrication d'appareils électriques et électroniques mais aussi comme ignifugeant dans les textiles.

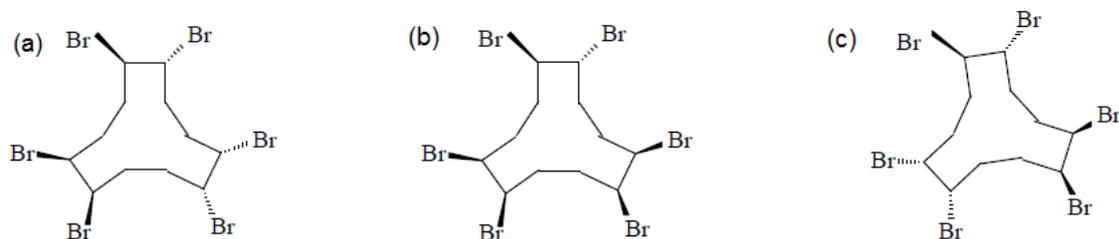


Figure 4 : Formules développées (a) de l'α-HBCDD (N° CAS : 134237-50-6), (b) du β-HBCDD (N° CAS : 134237-51-7) et (c) du γ-HBCDD (N° CAS : 134237-52-8)

En 2001, la demande mondiale s'élevait à 120 000 tonnes de TBBPA, 56 000 t de décaBDE, et 17 000 t de HBCDD, l'Asie étant le consommateur le plus important (59 %) (AMAP, 2007). Parmi les 75 RFB commercialisés et connus, le TBBPA, le HBCDD et le c-décaBDE représentaient 97 % des RFB utilisés en Europe (OSPAR, 2009). Contrairement au HBCDD, le TBBPA n'est pas produit en Europe et le décaBDE ne l'est plus depuis 1999 (ECB, 2002).

3.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de certains composés polybromés sont présentées dans le tableau III. Ces molécules sont globalement hydrophobes, peu solubles dans l'eau et peu volatiles. Ces propriétés varient cependant selon leur degré de bromation.

Tableau III : Propriétés physico-chimiques de certains composés polybromés

Nom	BDE-47	BDE-209	HexaBB	HBCDD	TBBPA
Masse molaire (g/mol)	485,8	959,2	627,6	641,7	543,9
Point de fusion (°C)	79-82	300-310	176	~ 190	~ 180
Point d'ébullition (°C)	-	-	-	-	~ 316
Coefficient de partage octanol / eau (log Kow)	6,81	6,27 - 9,97	7,2-7,5	5,62 (produit commercial)	5,9
Solubilité dans l'eau	11µg/L	< 0,1 µg/L à 25°C	0,1-20 µg/L	α ~ 48,8 µg/L β ~ 14,7 µg/L γ ~ 2,1 µg/L	pH 5 - 0,15 mg/L pH 7 - 1,26 mg/L pH 9 - 2,34 mg/L à 25°C
Pression de vapeur (Pa)	2,5.10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻⁶ à 21°C	8.10 ⁻⁶ – 4,5.10 ⁻¹⁰	6,3. 10 ⁻⁵ à 21°C	<1,2.10 ⁻⁵ à 20°C 6,2.10 ⁻⁶ à 25°C

Nom	BDE-47	BDE-209	HexaBB	HBCDD	TBBPA
Constante de Henry (atm.m ³ /mol)	0,85.10 ⁻⁵ à 25°C	1,93.10 ⁻⁸ à 25°C	-	-	< 0,1.10 ⁻⁵ à 20-25°C
Références	US EPA, 2008	US EPA, 2008	Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 2006	Echa, 2008	ECB, 2006

3.3 Réglementation

3.3.1 Réglementation internationale

Les Nations Unies ont décidé, en mai 2013, d'inscrire le HBCDD dans l'annexe A de la liste des polluants organiques persistants (POP) de la Convention de Stockholm qui prévoit l'interdiction d'utilisation et de production de ces substances pour les 151 pays signataires. Cette décision entrera en vigueur en novembre 2014. L'hexabromobiphényle, le tétraBDE, le pentaBDE, l'hexaBDE et l'heptaBDE (constituant les mélanges c-pentaBDE et c-octaBDE) sont énumérés à l'annexe A de la Convention depuis 2009. Dans le cas de ces quatre PBDE, des dérogations relatives au recyclage des articles et à l'utilisation et à l'élimination des articles fabriqués à partir de matériaux recyclés ont été accordées. La Norvège a récemment proposé d'inscrire le c-décaBDE aux annexes A, B et/ou C de la Convention.

Les retardateurs de flamme bromés apparaissent également sur la liste des produits chimiques prioritaires de la Convention OSPAR⁴.

Aux États-Unis, une notification à l'Agence de protection de l'environnement (US EPA) est nécessaire depuis 2005 avant toute production, utilisation ou importation du c-pentaBDE et du c-octaBDE, l'US EPA ayant la possibilité d'interdire ou de limiter ces activités. La production et l'utilisation de ces mélanges commerciaux ont, par conséquent, été abandonnées aux États Unis fin 2004. Il a également été décidé de cesser la production et l'utilisation de décaBDE aux États-Unis le 31 décembre 2013. L'US EPA a d'ailleurs publié en janvier 2014 un rapport concernant l'évaluation de substituts potentiels au décaBDE.

Au Canada, le règlement sur les PBDE (2008) interdit la fabrication des PBDE (congénères tétra à décaBDE) mais aussi l'utilisation, la vente, la mise en vente et l'importation des congénères tétraBDE, pentaBDE et hexaBDE ainsi que des mélanges, des polymères et des résines contenant ces substances.

3.3.2 Réglementation européenne

Les PBB sont interdits depuis 1984 dans les textiles destinés à entrer en contact avec la peau, au titre de la directive 76/769/CEE.

⁴ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est.

La directive 2003/11/CE modifiant la directive 76/769/CEE a interdit la mise sur le marché du pentaBDE et de l'octaBDE et leur emploi en tant que substances ou composants de substances ou de préparations à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse mais a également interdit la mise sur le marché d'articles si eux-mêmes ou des parties d'eux-mêmes agissant comme des retardateurs de flamme contiennent plus de 0,1 % en masse de pentaBDE ou d'octaBDE.

La directive 76/769/CEE est à présent abrogée et remplacée par l'annexe XVII du règlement REACH⁵.

De plus, conformément à la directive 2011/65/UE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, abrogeant la directive 2002/95/CE, la concentration maximale tolérée dans les équipements électriques et électroniques est fixée à 0.1% en masse pour les PBDE et les PBB. La directive 2002/95/CE avait, jusqu'en juin 2008, exempté le décaBDE des restrictions imposées aux autres PBDE.

La directive 2012/19/UE (dite DEEE) impose le recyclage sélectif des équipements électriques et électroniques contenant les composés visés par la directive 2011/65/UE, dont les PBDE et les PBB.

Le décaBDE, le HBCDD et le TBBPA ont également été enregistrés en 2010 lors de la première phase d'enregistrement du règlement REACH. Le HBCDD a été identifié comme substance persistante, bioaccumulable et toxique et figure actuellement dans la liste des substances extrêmement préoccupantes soumises à autorisation visées à l'annexe XIV du règlement REACH. Le décaBDE est inscrit depuis décembre 2012 sur la liste des substances candidates, identifiées en vue d'une inclusion dans l'annexe XIV. Le décaBDE est également inscrit au registre d'intention de l'ECHA⁶ en vue d'une proposition de restriction de la mise sur le marché d'articles et produits contenant ce composé polybromé.

L'exportation des PBB, du pentaBDE et de l'octaBDE est strictement réglementée, conformément au Règlement n° 689/2008/CE concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux.

Les PBDE figurent également depuis 2001 dans la liste des substances prioritaires de la directive 2000/60/CE dite Directive Cadre sur l'Eau (DCE), les pentaBDE étant identifiés comme substances dangereuses prioritaires.

La liste des substances dangereuses prioritaires modifiée par la Directive 2013/39/UE inclut dorénavant les tétraBDE, pentaBDE, hexaBDE, heptaBDE et l'HBCDD. Ces contaminants doivent faire l'objet d'une cessation d'émission ou de rejet dans un délai de 20 ans après leur date d'inscription sur cette liste.

3.3.3 Réglementation française dans le domaine des eaux

En France, la surveillance des substances prioritaires imposée par la DCE repose notamment sur l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux.

Les BDE-47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209 sont présentées comme substances dangereuses dans l'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention et de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines.

⁵ REACH : règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques.

⁶ Agence européenne des produits chimiques

Les PBDE ont également été intégrés dans le programme de prélèvement et d'analyse du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution. L'arrêté du 21 janvier 2010 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 précise en effet que l'analyse des PBDE (somme des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154) doit être réalisée à la ressource pour les eaux d'origine superficielle dont le débit prélevé est supérieur ou égal à 100 m³/jour en moyenne.

3.4 Sources de contamination et devenir dans l'environnement

3.4.1 Contamination de l'environnement

Les rejets de composés polybromés dans l'environnement peuvent se produire pendant la production et l'utilisation de ces substances mais peuvent être également issus de l'utilisation et l'élimination de produits manufacturés contenant ces composés. Malgré les diverses réglementations en vigueur en Europe pour les PBDE, des rejets dans l'environnement peuvent encore se produire *via* les produits importés contenant ces composés polybromés.

Rejets provenant des activités industrielles

Le tableau IV présente les émissions estimées de HBCDD en Europe. Les bases de données E-PRTR (Registre Européen des Rejets et Transferts de Polluants) et IREP (Registre Français des Emissions Polluantes) décrivent des émissions d'hexabromobiphényle et de PBDE dans l'environnement et notamment dans les eaux, sans préciser cependant les congénères concernés (Tableaux V et VI).

Tableau IV : Émissions de HBCDD dans les eaux usées estimées en Europe en fonction de ses divers types d'usage industriel (ECB, 2008)

	Activités industrielles	Émission dans les eaux usées (kg/an)	Émission dans les eaux superficielles (kg/an)
HBCDD	Utilisation de Polystyrène expansé (EPS)	82	20,4
	Utilisation de Polystyrène extrudé (XPS)	27	7
	Utilisation de Polystyrène <i>High Impact</i> (HIPS)	5	1,3
	Utilisation d'agents de revêtement pour textiles	5653	1413

Tableau V: Données européennes d'émission dans les eaux usées issues de la base E-PRTR (Agence européenne pour l'environnement – EEA, 2011)

	Activités de l'établissement	Pays	Émission dans l'eau (kg/an)
PBDE	Usine de production thermique	Italie	3,87
	Métallurgie, sidérurgie	Serbie	18
	Stations d'épuration	Royaume Uni	19,5
HexaBB	Métallurgie	Slovaquie	0,14
	Station d'épuration	France	4,06

Tableau VI : Données françaises d'émission dans les eaux usées issues de la base IREP (Ministère chargé de l'écologie, 2012)

	Activités de l'établissement	Département	Émission directe ^(a) dans l'eau (kg/an)	Émission indirecte ^(b) dans l'eau (kg/an)
PBDE	Station d'épuration	36	0,10	1,8 0,01
	Textile, teinture, laverie	83		
	Textile, teinture, laverie	69		
HexaBB	Station d'épuration	37	0,17	

^(a) Emission directe : rejet au milieu naturel

^(b) Emission indirecte : rejet vers une station d'épuration

D'après Melymuk *et al.* (2014), 42 % de la charge totale en PBDE (soit $8,0 \pm 5,7$ kg/an) impactant le Lac Ontario (Canada) seraient dus aux rejets de stations de traitement des eaux usées.

La question de la contamination des sols par les composés polybromés, après épandage de boues de stations de traitement des eaux usées, peut se poser. Ainsi, Gorga *et al.* (2013), montrent que la concentration en BDE-209 atteint 2303 ng/g (poids sec) dans les boues de stations localisées en Espagne. Dans le cadre du projet de recherche français ARMISTIQ (2010-2013), la concentration moyenne en BDE-209 déterminée dans les boues issues du traitement d'eaux usées domestiques était de 1113 ng/g de matière sèche.

Rejets pendant la durée de vie des articles

Les composés polybromés peuvent être émis dans l'air intérieur, notamment pendant la durée de vie des appareils électriques et électroniques. Le lavage de textiles contenant des composés polybromés constitue également une source de contamination des eaux usées (ECHA 2008, Remberger *et al.*, 2004).

Rejets dus à l'élimination des articles contenant ces composés polybromés

Le désassemblage d'appareils électriques et électroniques, la mise en décharge ou l'incinération des déchets peuvent entraîner une contamination de l'air, des sols et des eaux superficielles ou souterraines (ECB, 2003 ; Osako *et al.*, 2004). Des composés tels que les dibenzofuranes et dibenzo-*p*-dioxines bromées ont été identifiés comme sous-produits de dégradation thermique des RFB (Watanabe et Sakai, 2003).

3.4.2 Contamination des EDCH *via* les matériaux au contact de l'eau et des aliments

Une équipe s'est récemment intéressée au potentiel de relargage de brome et d'antimoine dans l'eau par les bouteilles en plastique (polyéthylène téréphtalate, polyéthylène haute densité, polycarbonate, polystyrène) commercialisées à Boston, USA (Andra *et al.*, 2012). Les auteurs émettent l'hypothèse que les PBDE détectés dans l'eau conditionnée proviendraient du matériau plastique.

Au vu du protocole et de la méthode d'analyse utilisés, les résultats de l'étude ne permettent pas de conclure que les traces de PBDE détectées proviennent d'une migration à partir du matériau. Il s'agit par ailleurs de la seule publication identifiée traitant de la problématique de la contamination des eaux par les bouteilles en plastique.

L'analyse critique de cet article, publié dans une revue à comité de lecture, est présentée en annexe.

Les PBDE, TBBPA, HBCDD et PBB ne figurant pas sur les listes positives de substances autorisées par la réglementation nationale⁷, ils ne peuvent être utilisés en France dans la fabrication des matériaux organiques en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine (MCDE). Ils ne sont également pas autorisés pour la fabrication de matériaux plastiques au contact des aliments (MCDA), conformément au Règlement européen n°10/2011.

3.4.3 Devenir dans l'environnement

Les propriétés physico-chimiques des composés polybromés (faible pression de vapeur, très faible solubilité dans l'eau et coefficient de partage octanol-eau élevé) leur confèrent une forte tendance à se lier à la fraction organique des particules du sol et des sédiments.

Les molécules au degré de bromation moins élevé sont, par contre, plus mobiles et plus biodisponibles (Watanabe et Sakai, 2003).

Les composés polybromés peuvent être dégradés par photolyse, conduisant alors à une débromation et à la formation de molécules moins substituées (Law *et al.*, 2006). Les bromophénols ont été identifiés comme de potentiels sous-produits de dégradation photochimique du TBBPA (de Wit, 2002). D'après Harrad *et al.* (2009), la dégradation de l'HBCDD peut conduire à la formation de tétra- et pentabromocyclododécènes.

3.5 Méthodes d'analyse

3.5.1 Principe de l'analyse physico-chimique

L'analyse des PBDE est réalisée quasi exclusivement par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM) avec une ionisation par impact électronique et, dans une moindre mesure, en impact chimique.

L'étape d'extraction peut être de type :

- Liquide/liquide ;
- Liquide/solide, avec notamment la méthode SPE (extraction sur phase solide).

L'extraction SPE sur disque est récemment apparue comme une technique apportant une meilleure robustesse que la SPE sur cartouche en présence de matières en suspension (MES).

Outre la SPE, la microextraction sur phase solide (SPME) et l'extraction sur barreau aimanté adsorbant (SBSE) sont des techniques d'extraction utilisées pour l'analyse des RFB dans l'eau (Covaci *et al.*, 2007).

Deux normes ont été publiées par l'AFNOR mais leur domaine d'application porte sur des matrices solides (boues et déchets). Celles-ci décrivent une méthode mettant en œuvre une analyse par CG-SM après extraction pour 7 congénères des PBDE :

⁷ Les substances autorisées sont les substances figurant dans le règlement (UE) n°10/2011 ; les substances autorisées en France figurant dans la « 4MS Combined Positive List » ; les aides à la polymérisation figurant dans la Résolution AP (92) 2 sous réserve que les quantités maximales de départ utilisées demeurent inférieures à 5 % en masse ; les pigments et colorants figurant dans la circulaire du 2 décembre 1959, sous réserve qu'ils respectent les critères de pureté mentionnés dans le projet d'arrêté notifié à la Commission européenne sous la référence 2004/328/F (cf. annexe 2 de l'avis de l'Anses n° 2012-SA-0113 du 5 février 2013).

- NF EN ISO 22032 [2009] Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.
- NF EN 16377 [2013] Caractérisation des déchets - Détermination des retardateurs de flamme bromés dans les déchets solides.

Dans le cadre de l'action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE) par les installations classées (ICPE), l'analyse des PBDE n'est pas requise dans l'eau mais doit être réalisée sur les particules selon la norme ISO 22032, dès que la concentration en MES est supérieure ou égale à 50 mg/L (circulaire du 5 janvier 2009).

Une norme européenne dédiée à l'analyse des PBDE dans l'eau est également en projet (prEN 16694). Cette méthode s'applique à des concentrations massiques supérieures ou égales à 0,01 ng/L (pour chaque congénère individuel) d'une sélection de 6 congénères des PBDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153 et 154) dans des échantillons d'eau. La méthode utilise une extraction en phase solide (SPE) sur disques, combinée à une analyse par CG-SM. Elle s'applique à l'analyse des PBDE dans les eaux de surface, lesquelles peuvent contenir jusqu'à 500 mg/L de MES, dans l'eau potable et dans les eaux souterraines.

L'US EPA a également publié deux méthodes d'analyses des PBDE dans les eaux :

- Méthode EPA 527 basée sur une SPE sur disque et une analyse par CG-SM avec une limite de quantification de l'ordre de 10 à 100 ng/L.
- Méthode EPA 1614 décrivant une méthode d'analyse basée sur un couplage CG-SM haute résolution après extraction liquide/solide, ou liquide/liquide en continu, avec une limite de quantification proche de 0,05 ng/L.

À ce jour, 15 laboratoires français sont accrédités et agréés pour les eaux destinées à la consommation humaine, pour au moins un congénère de la famille des PBDE. Les congénères pour lesquels ils sont le plus fréquemment agréés au titre du contrôle sanitaire des eaux sont les BDE-47, 99, 100, 153 et 154 et, dans une moindre mesure, les BDE-28, 183 et 209. Une enquête réalisée par le groupe de laboratoires d'analyse Aquaref⁸ a montré que la moitié des laboratoires travaille selon la norme ISO 22032.

Aucune méthode de référence n'a été publiée et aucun laboratoire n'est actuellement accrédité ni agréé pour l'analyse du TBBPA, du HBCDD et des PBB.

Dans la littérature, la chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (CL-SM/SM) apparaît comme étant la méthode de choix pour l'analyse de l'HBCDD. Elle permet en effet de séparer les différents isomères de la molécule, contrairement à la CG-SM. Le TBBPA peut être analysé par CL-SM/SM ou CG-SM, l'étape de dérivation n'étant pas nécessaire dans le cas de la CL (Covaci *et al.*, 2007).

3.5.2 Conservation et prétraitement des échantillons

Les échantillons sont généralement prélevés dans des flacons en verre brun, à fond plat, munis de bouchons en verre ou revêtus de PTFE. Le chlore résiduel est neutralisé dans les échantillons par ajout de thiosulfate de sodium.

⁸ Aquaref regroupe les compétences de cinq établissements publics intervenant dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques : BRGM, IFREMER, INERIS, Irstea, LNE.

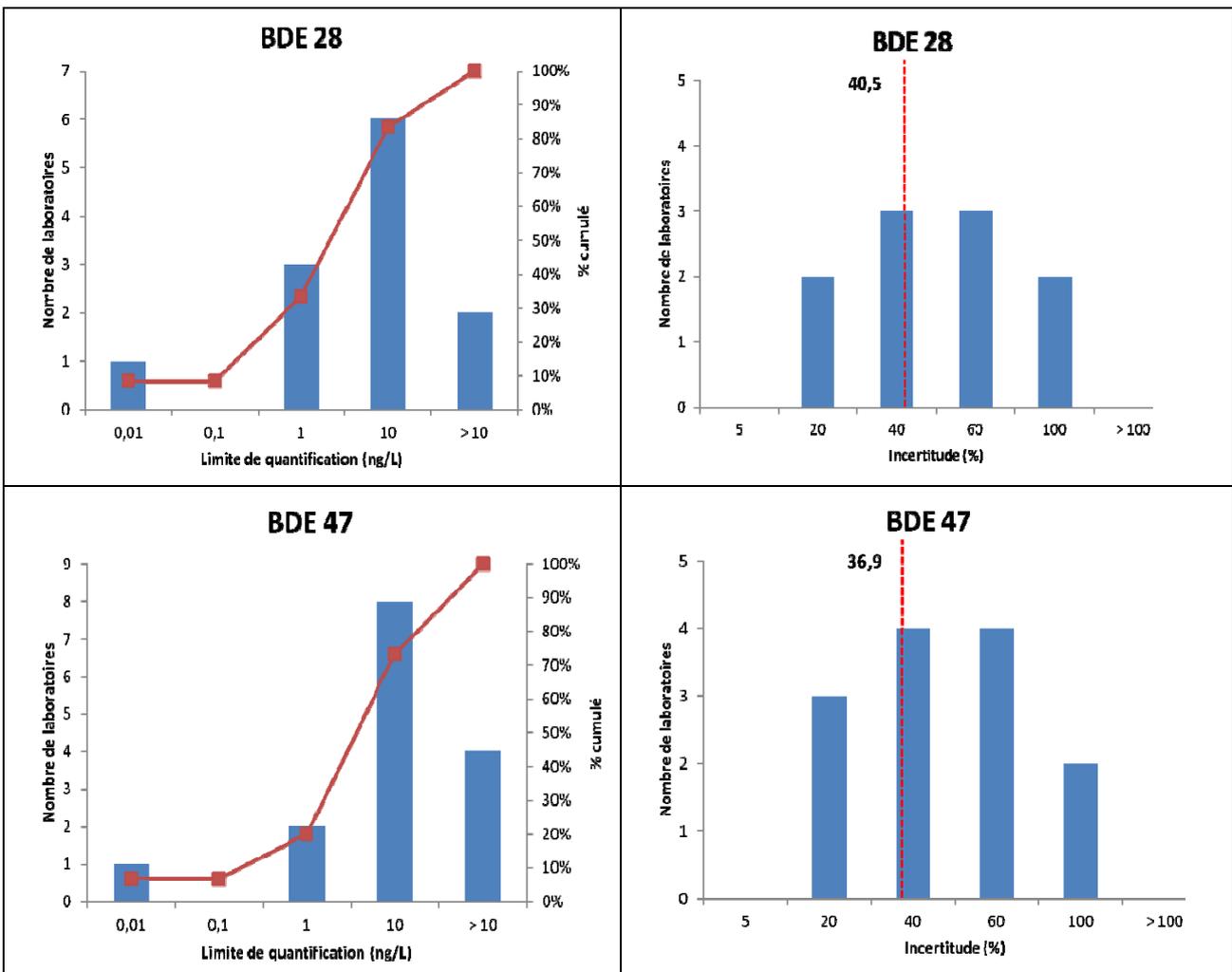
Les extractions doivent être réalisées le plus rapidement possible afin d'éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois des flacons (prEN 16694). Toutefois, des essais de stabilité réalisés par Aquaref lors d'un essai interlaboratoires montrent une stabilité des 8 congénères sur une durée de 7 jours. La méthode EPA 1614 indique une stabilité pouvant atteindre une année.

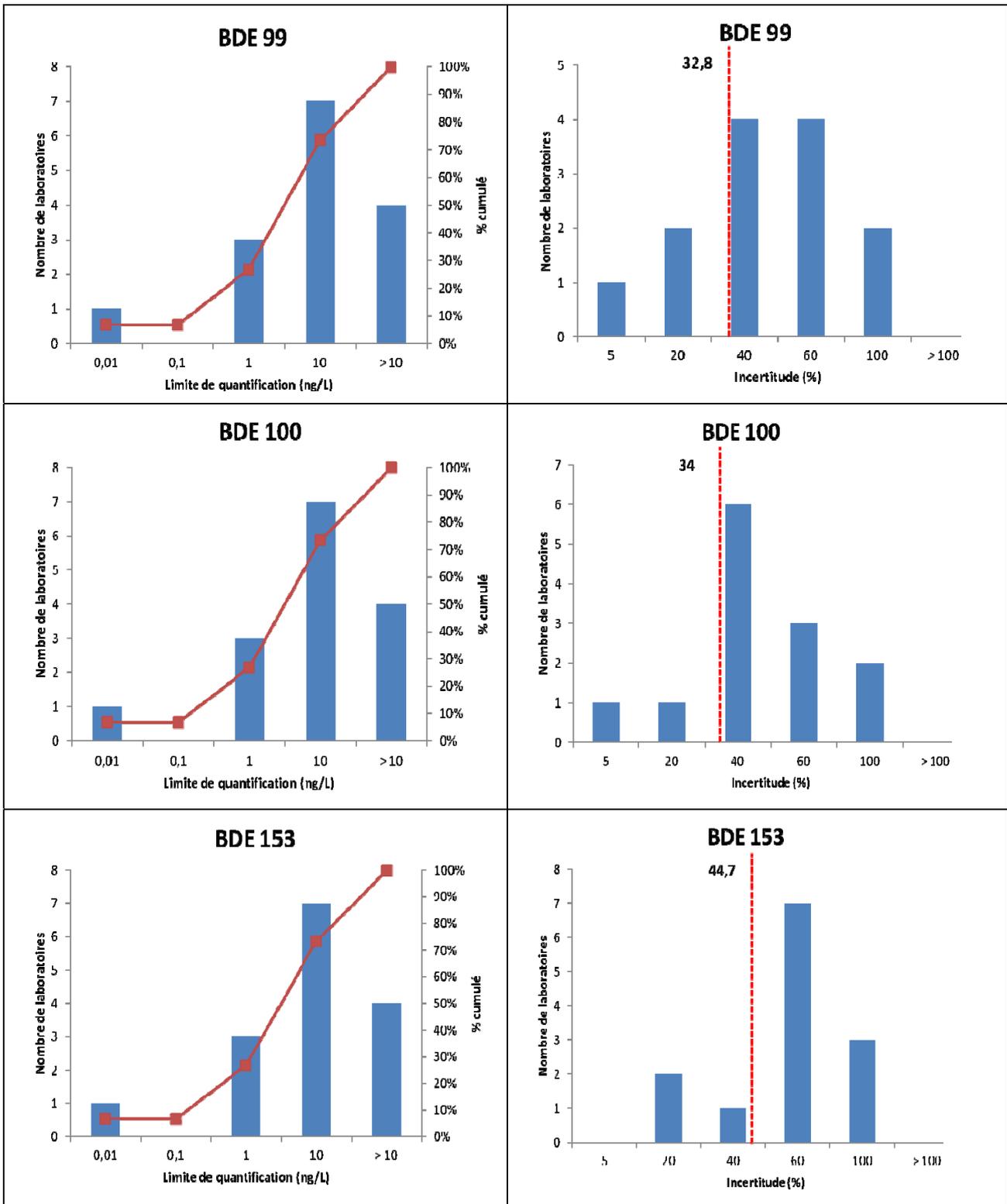
3.5.3 Performances

Les limites de quantification (LQ) des PBDE dépendent de la méthode mise en œuvre et des facteurs de concentration lors de l'étape d'extraction. Les LQ atteintes par les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux sont variables et généralement comprises entre 0,01 et 10 ng/L (Figure 5). Aucune exigence de LQ n'est établie pour les PBDE dans l'arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyses d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances.

Les incertitudes intra-laboratoires médianes mesurées pour les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux, sont de l'ordre de 40 % (Figure 6).

Lors de l'essai inter-laboratoires organisé par Aquaref, les coefficients de variation observés à la concentration de 2 ng/L pour des eaux continentales étaient de l'ordre de 15 % pour la répétabilité et de l'ordre de 40 % à 50 % pour la reproductibilité.





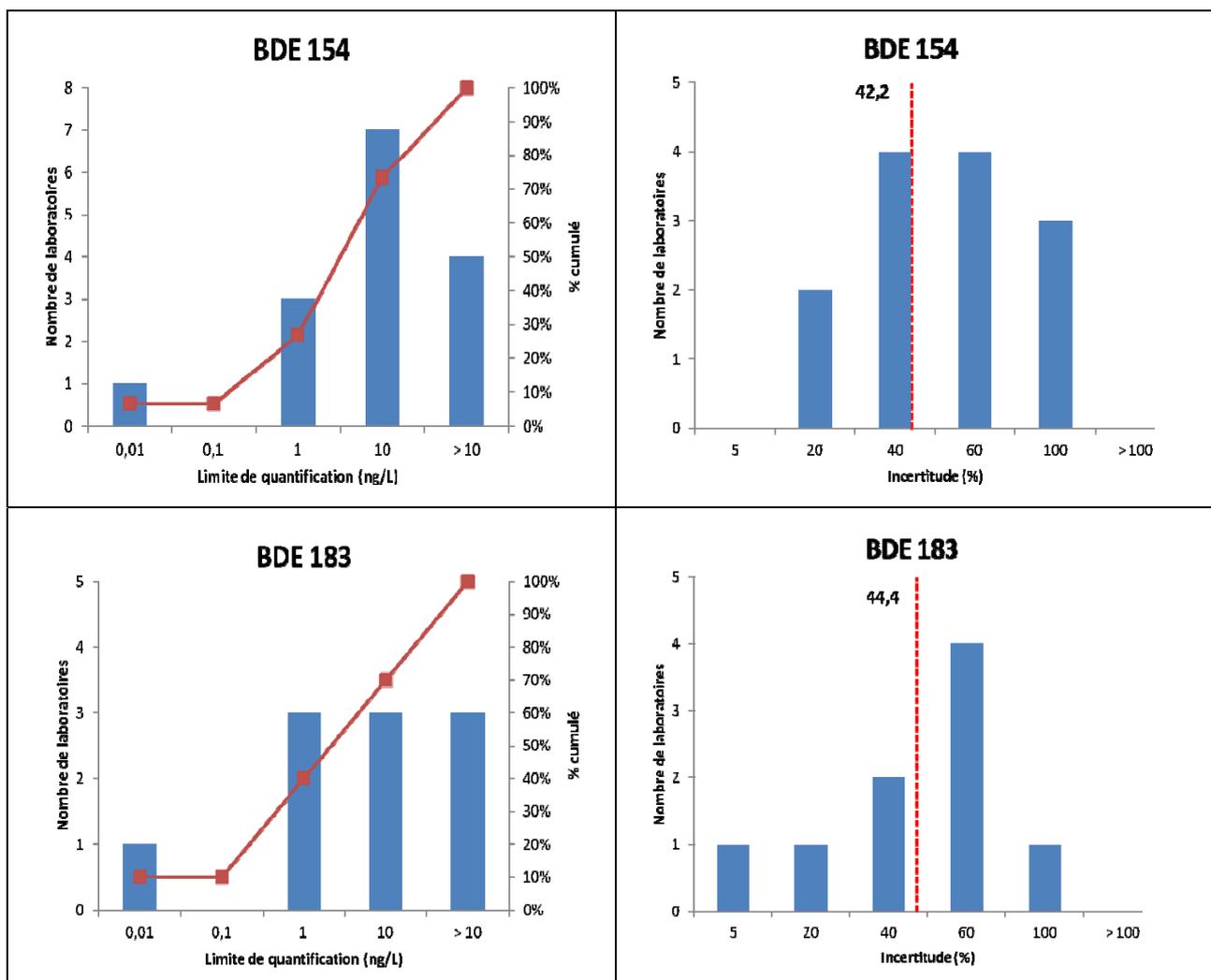


Figure 5: Limites de quantification déclarées par les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire⁹.

Figure 6 : Incertitudes (%) intra-laboratoire élargies (k=2) pour les laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire.

3.5.4 Interférences

Préparation / extraction

Lorsqu'une filtration des échantillons est réalisée pour accéder à la fraction dissoute des PBDE, le descriptif de la méthode doit comporter expressément la mention du seuil de coupure du filtre car une surestimation des résultats est possible en raison de la non rétention des colloïdes sur les filtres.

Pour les eaux très chargées en MES, l'analyse unique de la fraction dissoute sous estime la quantité totale en raison de la forte affinité des PBDE pour les particules. Pour présenter la valeur totale d'un échantillon, l'analyse doit être réalisée sur la fraction dissoute et sur les MES.

La réalisation d'un « blanc » (témoin négatif) incluant toutes les étapes de l'analyse est d'autant plus importante que les voies de contamination des échantillons en PBDE sont variées au sein même du laboratoire d'analyse. Ces composés sont utilisés comme ignifugeants dans les

⁹ Informations issues de la base de données Anses – LHN relative à l'agrément des laboratoires pour les eaux destinées à la consommation humaine.

polymères organiques et les sources de contaminations incluent donc les poussières aériennes, les bouchons de flacons, les raccords de pipette Pasteur, le papier recyclé...

Détection

Le BDE-209 est un congénère peu soluble, non volatil, photosensible et thermosensible, susceptible de se dégrader en octa et nona-BDE au niveau de l'injecteur ou de la colonne de chromatographie. Les temps de rétention doivent donc être suffisamment réduits pour éviter les risques de dégradation thermique en chromatographie en phase gazeuse et l'extraction doit être réalisée à l'abri de la lumière pour éviter une photodégradation.

Par ailleurs, le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (PBB-153) et le TBBPA peuvent interférer avec le BDE-154 et le BDE-153, respectivement, quelles que soient les concentrations.

Le recours à des étalons internes isotopiques est indispensable pour garantir la fiabilité des résultats. L'application des critères d'identification généralement retenus pour la spectrométrie de masse (temps de rétention relatif, critères d'abondance relative des ions de diagnostic), permet d'éliminer les principaux risques d'interférences.

3.6 Procédés de traitement réduisant les concentrations en composés polybromés dans les EDCH

Très peu d'études concernant l'élimination des composés polybromés dans l'eau ont été publiées.

3.6.1 À l'échelle du laboratoire

Katayama *et al.* (2010) ont étudié l'élimination du TBBPA par filtration lente sur filtre à sable suivie d'une irradiation par rayonnements ultraviolets (UV). La filtration a permis d'atteindre un rendement d'élimination de 20 %. Les résultats montrent que les rayonnements UV sont efficaces pour dégrader le TBBPA, la diminution du carbone organique dissous dans l'eau suggérant une minéralisation de la molécule. Cependant, la concentration initiale en TBBPA dans l'eau à traiter était de 22 mg/L, très nettement supérieure aux concentrations généralement retrouvées dans les eaux de surface (*cf* paragraphe 3.7.1.1).

D'après le résumé en anglais de l'article de Zhang *et al.* (2010) (l'original n'étant disponible qu'en mandarin), un taux de réjection de plus de 95 % est observé pour le TBBPA avec des membranes de nanofiltration.

3.6.2 À l'échelle de la station de traitement d'EDCH

Le tableau VII présente les résultats de l'étude de Berryman *et al.* (2009) concernant l'efficacité de deux stations de traitement d'eau potable (Terrebonne et Lavaltrie) situées au Québec vis-à-vis de l'élimination des PBDE. Les filières de ces deux stations ne sont pas détaillées dans l'article. Cependant, le répertoire des usines de production d'EDCH au Québec, accessible en ligne¹⁰, apporte des informations complémentaires sur les procédés utilisés dans ces unités de Terrebonne et Lavaltrie, à savoir la filtration, l'oxydation (ozone ou rayonnement UV) et la chloration.

¹⁰ www.mddefp.gouv.qc.ca/eau/potable/production/index.asp

Tableau VII : Élimination des PBDE observée au sein de deux stations de production d'eau potable au Québec (Berryman *et al.*, 2009)

Congénère	Site	N	Médiane eau brute (ng/L)	Médiane eau traitée (ng/L)	% élimination
BDE-47	Lavaltrie	4	0,20	0,046	76
BDE-47	Terrebonne	4	0,14	0,011	92
BDE-99	Lavaltrie	4	0,19	0,023	88
BDE-99	Terrebonne	4	0,14	0,006	96
BDE-209	Lavaltrie	4	0,73	< LD	100
BDE-209	Terrebonne	4	0,31	< LD	100
∑BDE*	Lavaltrie	4	1,18	0,077	93
∑BDE	Terrebonne	4	0,60	0,017	97

* ∑BDE se rapporte à la somme des 24 congénères suivants : 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 et 209.

Les performances d'abattement élevées de ces stations peuvent être expliquées par les propriétés hydrophobes de ces composés polybromés, qui ont tendance à adhérer aux MES dont une partie peut être retenue pendant l'étape de filtration.

De plus, l'utilisation de procédés de traitement oxydatifs dans ces stations (ozone à Terrebonne et rayonnements UV à Lavaltrie) entraînant une débromation partielle des molécules pourrait expliquer la présence plus importante dans l'eau traitée des congénères moins substitués.

3.7 Synthèse bibliographique des concentrations en composés polybromés dans les eaux continentales et les EDCH

3.7.1 Concentrations dans les eaux superficielles

Plusieurs bases de données ont été interrogées à partir des mots clés suivants : brominated flame retardants and surface water or river water or ground water.

En complément des eaux continentales, les articles relatifs à la présence de RFB dans les eaux de mer ou d'estuaires ont également été considérés. La recherche a été réalisée sur la période allant de janvier 2000 à février 2014.

Le tableau VIII synthétise les données identifiées relatives aux concentrations en composés polybromés dans les eaux superficielles (ESU). Sauf mention contraire, les concentrations ont été déterminées sur l'échantillon total (phase dissoute + phase particulaire).

Tableau VIII : Synthèse des concentrations en composés polybromés dans les eaux de surface issues de la littérature scientifique.

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-15	ESU	Rivière Höje - Suède	-		< 1,1	< 1,1	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-17	ESU	Estuaire de San Francisco	33		0,0002	0,0365	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-17	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0023			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-28	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,88	< 0,88	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-28	ESU	Rivière Höje - Suède	-		< 1,1	< 1,1	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-28	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0020			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-28	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD*	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-28	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-28	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,0322	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-28	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	0,0425	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-28	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0027			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-28	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0014			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-28	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0031			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-28	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0015			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-28	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,002			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-28	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,009			Teil <i>et al.</i> (2014)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-28	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,003			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-28	ESU	Seine – Epinay - France	2	0,004			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-28	ESU	Seine - Triel - France	9	0,003			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,14	< 0,14	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-47	ESU	Prédécelle - France	3		< 0,09	0,24	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-47	ESU	Orge - France	3		0,13	0,20	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-47	ESU	Yvette - France	1	0,15			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-47	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	0,01			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-47	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	0,0013			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-47	ESU	Rivière Tiber - Italie	-		< 20,3	< 20,3	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-47	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,029			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-47	ESU	Rivière Høje - Suède	-		< 0,8	< 0,8	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-47	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LQ*	0,180	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-47	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		0,00002	0,00105	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-47	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	0,00010	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-47	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,082	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-47	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	0,0266	Wurl <i>et al.</i> (2006)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-47	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,040			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-47	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0095			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-47	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,034			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-47	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,011			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-47	ESU	Prédécelle - France	5		0,046	0,205	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-47	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,045			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,14			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,050			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU	Seine – Epinay - France	2	0,080			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU	Seine - Triel - France	9	0,072			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-47	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	0,017	0,0102	0,0282	Law <i>et al.</i> (2006)
BDE-49	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0023			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-66	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	0,00013			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-66	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	< LD			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-66	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LQ	0,0079	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-66	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00075			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-66	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-66	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-71	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0005			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-77	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00001			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-85	ESU	Estuaire de San Francisco	33		0,0002	0,0365	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-85	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00011			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-85	ESU (phase dissoute)	Atlantique	-		< LD	0,00003	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-85	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-85	ESU	Lac Winnipeg - Canada	6	0,0006	0,00039	0,0011	Law <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		<0,92	<0,92	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-99	ESU	Prédécelle - France	3		<0,14	<0,14	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-99	ESU	Orge - France	3		<0,14	<0,14	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-99	ESU	Yvette - France	1	< 0,14			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-99	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	0,0061			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	0,0014			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU	Rivière Tiber - Italie	-		< 3,3	< 3,3	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-99	ESU	Rivière Höje - Suède	-		< 3,2	< 3,2	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LQ	0,0907	Oros <i>et al.</i> (2005)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-99	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,010			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-99	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		0,00001	0,00053	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-99	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	0,00010	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-99	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,0253	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	< LD	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,057			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-99	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,014			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-99	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,053			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-99	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,016			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-99	ESU	Prédécelle - France	5		0,046	0,181	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-99	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,021			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-99	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,11			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-99	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,032			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-99	ESU	Seine – Epinay - France	2	0,064			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-99	ESU	Seine - Triel - France	9	0,044			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-99	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	0,009	0,0054	0,0179	Law <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,5	< 0,5	Cristale <i>et al.</i> (2013)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-100	ESU	Prédécelle - France	3		< 0,14	< 0,14	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-100	ESU	Orge - France	3		< 0,14	< 0,14	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-100	ESU	Yvette - France	1	< 0,14			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-100	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	0,0013			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	0,0018			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU	Rivière Tiber - Italie	-		< 1,4	< 1,4	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-100	ESU	Rivière Høje - Suède	-		< 3,6	< 3,6	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		<LQ	0,0207	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-100	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0044			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-100	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD	0,00011	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-100	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	0,000023	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-100	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,0233	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	0,0038	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,011			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-100	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0034			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-100	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,011			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-100	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0038			Cetin et Odabasi (2007)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-100	ESU	Prédécelle - France	5		0,013	0,029	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-100	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,000			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-100	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,04			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-100	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,012			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-100	ESU	La Seine – Epinay - France	2	0,015			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-100	ESU	La Seine - Triel - France	9	0,015			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-100	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	0,00189	0,00106	0,00351	Law <i>et al.</i> (2006)
BDE-119	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00094			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-126	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00001			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-138	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	< LQ			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-153	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,9	< 0,9	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-153	ESU	Prédécelle - France	3		< 0,07	< 0,07	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-153	ESU	Orge - France	3		< 0,07	< 0,07	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-153	ESU	Yvette - France	1	< 0,07			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-153	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	< LD			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-153	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	< LD			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-153	ESU	Tiber - Italie	-		< 1,3	< 1,3	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-153	ESU	Rivière Höje - Suède	-		< 1,9	< 1,9	Fontanals <i>et al.</i> (2006)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-153	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		< LQ	0,0103	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-153	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0062			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-153	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD	0,00005	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-153	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	0,000029	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-153	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,0456	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-153	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	< LD	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-153	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0082			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-153	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0025			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-153	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0083			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-153	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0027			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-153	ESU	Prédécelle - France	5		0,014	0,038	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-153	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,003			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-153	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,035			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-153	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,014			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-153	ESU	Seine – Epinay - France	2	0,017			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-153	ESU	Seine - Triel - France	9	0,012			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-153	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	0,00102	< LD	0,00208	Law <i>et al.</i> (2006)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-154	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,48	<0,48	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-154	ESU	Prédécelle - France	3		< 0,07	<0,07	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-154	ESU	Orge - France	3		< 0,07	<0,07	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-154	ESU	Yvette - France	1	<0,07			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-154	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan - USA	7	< LD			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-154	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan - USA	6	< LD			Streets <i>et al.</i> (2006)
BDE-154	ESU	Rivière Tiber - Italie	-		< 0,2	< 0,2	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-154	ESU	Rivière Høje - Suède	-		< 1,5	< 1,5	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-154	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		< LQ	0,0093	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-154	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00011			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-154	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD	0,00011	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-154	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	< LD	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-154	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0054			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-154	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0016			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-154	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,0057			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-154	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,0018			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-154	ESU	Prédécelle - France	5		0,009	0,025	Labadie <i>et al.</i> (2010)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-154	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,000			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-154	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,007			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-154	ESU	Seine – Marnay - France	8	0,004			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-154	ESU	Seine – Epinay - France	2	0,011			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-154	ESU	Seine - Triel - France	9	0,007			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-154	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	0,00105	< LD	0,00185	Law <i>et al.</i> (2006)
BDE-156	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	< LQ			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-156	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	< LD	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-183	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 0,18	<0,18	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-183	ESU	Prédécelle - France	3		< 0,11	<0,11	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-183	ESU	Orge - France	3		< 0,11	<0,11	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-183	ESU	Yvette - France	1	< 0,11			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-183	ESU	Rivière Høje - Suède	-		< 2,5	< 2,5	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-183	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		<LQ	0,0263	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-183	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0062			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-183	ESU (phase dissoute)	Atlantique	16		< LD	0,000075	Xie <i>et al.</i> (2011)
BDE-183	ESU (phase particulaire)	Atlantique	16		< LD	0,000066	Xie <i>et al.</i> (2011)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-183	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,0511	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-183	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	0,0038	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-183	ESU	Prédécelle - France	5		0,010	0,032	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-184	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,00011			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-190	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LD	0,0011	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-191	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	< LQ			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-196	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0025			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-197	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,0038			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-206	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LD	0,0093	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-206	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,015			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-207	ESU	Estuaire de San Francisco	33		< LD	0,0135	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-207	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,015			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-208	ESU	Estuaire de San Francisco	33		<LQ	0,0071	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-209	ESU	Rivière Aire - Royaume Uni	13		< 2,5	295	Cristale <i>et al.</i> (2013)
BDE-209	ESU	Seine - France	22	1,21	0,16	3,62	Tlili <i>et al.</i> (2011)
BDE-209	ESU	Prédécelle - France	3		<0,39	0,53	Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-209	ESU	Orge - France	3		< 0,39	< 0,39	Labadie <i>et al.</i> (2008)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-209	ESU	Yvette - France	1	< 0,39			Labadie <i>et al.</i> (2008)
BDE-209	ESU (phase dissoute)	Delta Rivière des Perles - Chine	-		< LQ	0,537	Chen <i>et al.</i> (2011)
BDE-209	ESU (phase particulaire)	Delta Rivière des Perles - Chine	-		0,00027	5,69	Chen <i>et al.</i> (2011)
BDE-209	ESU	Baie Gwangyang – Corée du Sud	20	0,085			Kim <i>et al.</i> (2012)
BDE-209	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		< LD	0,191	Oros <i>et al.</i> (2005)
BDE-209	ESU (eau de mer - phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	< LD	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-209	ESU (eau de mer - phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	< LD	Wurl <i>et al.</i> (2006)
BDE-209	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	8	0,089			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-209	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir - Turquie	7	0,054			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-209	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	8	0,157			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-209	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir - Turquie	7	0,443			Cetin et Odabasi (2007)
BDE-209	ESU	Prédécelle - France	5		2,10	3,81	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-209	ESU	Orge – Roinville - France	2	0,42			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-209	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	2			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-209	ESU	Seine – Marnay - France	8	1,23			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-209	ESU	Seine – Epinay - France	2	2,9			Teil <i>et al.</i> (2014)
BDE-209	ESU	Seine - Triel - France	9	1,3			Teil <i>et al.</i> (2014)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
BDE-209	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	6	< LD	< LD	< LD	Law <i>et al.</i> (2006)
Σ BDE (tri-hepta)**	ESU	La Seine - France	22	0,10	0,02	0,27	Tlili <i>et al.</i> (2011)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Saint-François Drummondville - Canada	1	0,37	0,37	0,37	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Yamaska Nord Granby Amont - Canada	4	0,26	0,23	0,29	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Yamaska Nord Granby Aval - Canada	4	4,40	1,87	10,7	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Fleuve Saint-Laurent Lavaltrie - Canada	6	1,35	0,31	4,01	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Fleuve Saint-Laurent Lévis - Canada	8	1,06	0,06	3,37	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Lac Saint-Louis Montréal - Canada	6	0,014	< LD	0,024	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Nicolet - Canada	1	0,048	0,048	0,048	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Yamaska – Saint-Hyacinthe - Canada	11	0,92	0,19	3,35	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière des Mille Iles Terrebonne - Canada	6	0,66	0,50	0,97	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Rivière Richelieu Tracy - Canada	11	0,34	0,11	0,70	Berryman <i>et al.</i> (2009)
Σ BDE (43 ; di-nona)	ESU	Baie Yenisei - Russie	4	0,00316	0,00243	0,00397	Carroll <i>et al.</i> (2008)
Σ BDE (43 ; di-nona)	ESU	Golfe de Ob - Russie	6	0,00669	0,00514	0,00906	Carroll <i>et al.</i> (2008)
Σ BDE (43 ; di-nona)	ESU	Mer Kara – Russie	8	0,00430	0,00242	0,0108	Carroll <i>et al.</i> (2008)
Σ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Rivière Arga - Espagne	-		< LD	< LD	Cristale <i>et al.</i> (2013)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Rivière Nalon - Espagne	-		< LD	< LD	Cristale <i>et al.</i> (2013)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Rivière Besos - Espagne	-		< LD	< LD	Cristale <i>et al.</i> (2013)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Prédécelle - France	3		0,24	0,68	Labadie <i>et al.</i> (2008)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Orge – France	3		0,13	0,20	Labadie <i>et al.</i> (2008)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Yvette – France	1		0,15	0,15	Labadie <i>et al.</i> (2008)
∑ BDE (6 ; tétra-hexa)	ESU (phase dissoute)	Lac Michigan – USA	7	0,018			Streets <i>et al.</i> (2006)
∑ BDE (6 ; tétra-hexa)	ESU (phase particulaire)	Lac Michigan – USA	6	0,0031			Streets <i>et al.</i> (2006)
∑ BDE (8 ; tri-hepta)	ESU (phase dissoute)	Delta Rivière des Perles - Chine	-		0,00215	0,127	Chen <i>et al.</i> (2011)
∑ BDE (8 ; tri-hepta)	ESU (phase particulaire)	Delta Rivière des Perles - Chine	-		0,0062	0,0776	Chen <i>et al.</i> (2011)
∑ BDE (24 ; tri-déca)	ESU	Gwangyang Bay – Corée du Sud	20	0,180	0,0561	0,343	Kim <i>et al.</i> (2012)
∑ BDE (18 ; tri-déca)	ESU	Estuaire de San Francisco - USA	33		0,0002	0,513	Oros <i>et al.</i> (2005)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU (eau de mer – phase dissoute)	Hong Kong	10		< LD	0,228	Wurl <i>et al.</i> (2006)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU (phase particulaire)	Hong Kong	10		< LD	0,0623	Wurl <i>et al.</i> (2006)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Rivière Aire – Royaume Uni	13		< 2,5	295	Cristale <i>et al.</i> (2013)
∑ BDE (7 ; tri-déca)	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir – Turquie	8	0,212			Cetin et Odabasi (2007)
∑ BDE (7 ; tri-déca)	ESU (phase dissoute)	Baie Izmir – Turquie	7	0,087			Cetin et Odabasi (2007)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
∑ BDE (7; tri-déca)	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir – Turquie	8	0,271			Cetin et Odabasi (2007)
∑ BDE (7; tri-déca)	ESU (phase particulaire)	Baie Izmir – Turquie	7	0,479			Cetin et Odabasi (2007)
∑ BDE (8 ; tri-déca)	ESU	Prédécelle – France	5		2,312	4,292	Labadie <i>et al.</i> (2010)
∑ BDE (6 ; tri-hexa)	ESU	Orge – Roinville – France	2	0,071			Teil <i>et al.</i> (2014)
∑ BDE (6 ; tri-hexa)	ESU	Orge – Viry-Châtillon - France	8	0,35			Teil <i>et al.</i> (2014)
∑ BDE (6 ; tri-hexa)	ESU	Seine – Marnay – France	8	0,11			Teil <i>et al.</i> (2014)
∑ BDE (6 ; tri-hexa)	ESU	Seine – Epinay – France	2	0,19			Teil <i>et al.</i> (2014)
∑ BDE (6 ; tri-hexa)	ESU	Seine - Triel – France	9	0,15			Teil <i>et al.</i> (2014)
∑ BDE (7 ; tétra-déca)	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg – Canada	6	0,047	0,00962	0,101	Law <i>et al.</i> (2006)
∑ BDE	ESU	Rivière Jukskei – Afrique du Sud	-		< LQ	< LQ	Olukunle <i>et al.</i> (2012)***
PBB	ESU	Rivière Jukskei – Afrique du Sud	-		< LQ	< LQ	Olukunle <i>et al.</i> (2012)***
HBCDD	ESU	Danemark	5		0,096	2,9	Vorkamp <i>et al.</i> (2014)
HBCDD	ESU (eaux de mer)	Danemark	5		0,052	0,40	Vorkamp <i>et al.</i> (2014)
HBCDD	ESU	Lac Wake Valley - Royaume Uni	3	0,10			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Holt Hall - Royaume Uni	3	0,12			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Chapman's - Royaume Uni	3	0,15			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Crag - Royaume Uni	3	0,11			Harrad <i>et al.</i> (2009)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
HBCDD	ESU	Lac Marton Mere - Royaume Uni	3	0,19			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Slapton - Royaume Uni	3	0,27			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Fleet - Royaume Uni	3	0,12			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Edgbaston - Royaume Uni	3	0,27			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU	Lac Thoresby – Royaume Uni	3	0,80			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	ESU (phase dissoute)	Rivière Dongjiang – Chine	5	0,039	0,0095	0,082	He <i>et al.</i> (2013)
α - HBCDD	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg - Canada	3	0,0106	0,00611	0,0136	Law <i>et al.</i> (2006)
B - HBCDD	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg – Canada	3	< LD	< LD	< LD	Law <i>et al.</i> (2006)
Y - HBCDD	ESU (phase dissoute)	Lac Winnipeg – Canada	3	0,00289	< LD	0,00488	Law <i>et al.</i> (2006)
HBCDD	ESU	Lac Taihu - Chine	-		< LD	0,37	Xu <i>et al.</i> (2013) ^{***}
TBBPA	ESU	Lac Wake Valley - Royaume Uni	3	0,14			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Holt Hall - Royaume Uni	3	0,14			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Chapman's - Royaume Uni	3	1,10			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Crag - Royaume Uni	3	0,17			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Marton Mere - Royaume Uni	3	0,45			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Slapton - Royaume Uni	3	3,20			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Fleet - Royaume Uni	3	0,31			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Lac Edgbaston - Royaume Uni	3	1,90			Harrad <i>et al.</i> (2009)

Appui scientifique et technique de l'Anses
Saisine n° 2009-SA-0331

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ng/L)	C min (ng/L)	C max (ng/L)	Références
TBBPA	ESU	Lac Thoresby – Royaume Uni	3	1,20			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU (phase dissoute)	Rivière Dongjiang – Chine	5	1,75	1,11	2,83	He <i>et al.</i> (2013)
TBBPA	ESU	Rivière Tiber – Italie	-		< 0,3	< 0,3	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	ESU	Prédécelle – France	5		< 0,035	0,064	Labadie <i>et al.</i> (2010)
TBBPA	ESU	Lac Taihu – Chine	-		< LD	1,12	Xu <i>et al.</i> (2013) ^{***}
TBBPA	ESU	Lac Chaohu – Chine	10		< LD	4870	Yang <i>et al.</i> (2012)

* < LD et < LQ : limite de détection ou de quantification non disponible dans la publication ;

** \sum BDE : somme des congénères de la famille des PBDE, le nombre de congénères et les homologues analysés étant indiqués entre parenthèses ;

*** données indiquées dans le résumé de l'article (article non accessible en entier).

D'après les éléments présentés dans le tableau VIII, les concentrations en PBDE, TBBPA et HBCDD dans les eaux de surface sont très généralement inférieures à la dizaine de ng/L.

Cette conclusion est limitée par le fait que :

- les fréquences de recherche diffèrent selon les molécules ;
- les effectifs d'analyses sont très variables ;
- les méthodes d'extraction et d'analyse mises en œuvre, leurs performances ainsi que leur niveau de description diffèrent d'une étude à l'autre ;
- la manière de présenter et/ou d'exploiter les résultats diffère également selon les articles ;
- parmi les 24 publications identifiées, quatre ont été menées en France, dans le cadre du programme PIREN-Seine ;
- deux études présentent des résultats inhabituellement élevés : l'article de Cristale *et al.* (2013) décrit une concentration maximale en BDE-209 de 295 ng/L au Royaume-Uni et celui de Yang *et al.* (2010) fait mention de concentrations en TBBPA allant jusqu'à 4,87 µg/L en Chine.

Les PBDE apparaissent comme étant la famille de composés polybromés la plus étudiée. Les PBB ont uniquement été recherchés dans le cadre de l'étude d'Olukunle *et al.* (2012) mais n'ont finalement pas été quantifiés.

Plusieurs publications indiquent des concentrations en PBDE d'un niveau extrêmement faible, inférieures à 1 pg/L (Tableau IX). Il convient également de noter que les volumes d'eau prélevés et extraits sont très élevés, supérieurs à 5 litres.

Tableau IX : Articles écrivant des concentrations en PBDE inférieures au pg/L

Publication	Volumes d'eau (L)	Prétraitement	Méthode d'analyse	Concentrations minimales annoncées (pg/L)
Kim <i>et al.</i> (2012)	5-10	Filtration sur filtre en fibre de verre. Filtrat extrait par SPE sur disques. Extraction Soxhlet des phases dissoute et particulaire. Purification sur colonne de gel de silice.	HRGC-HRMS	0,01
Xie <i>et al.</i> (2011)	311-1296	Non détaillé dans l'article	GC-MS	0,01
Streets <i>et al.</i> (2006)	800	Filtration sur filtre en fibre de verre. Passage du filtrat sur résine XAD. Extraction par Soxhlet.	GC-MS	0,13
Oros <i>et al.</i> (2005)	100	Filtration sur filtre en fibre de verre. Passage du filtrat sur résine XAD. Extraction SPE sur cartouche Florisil. Purification sur silice et alumine.	HRGC-HRMS	0,2

Publication	Volumes d'eau (L)	Prétraitement	Méthode d'analyse	Concentrations minimales annoncées (pg/L)
Chen <i>et al.</i> (2011)	43-58	Filtration sur filtre en fibre de verre. Passage du filtrat sur résine XAD. Extraction liquide/liquide de l'éluât. Extraction Soxhlet pour la phase particulaire. Extraction liquide/liquide à l'hexane pour les 2 fractions. Purification sur colonne de silice et d'alumine.	GC-MS	0,27
Law <i>et al.</i> (2006)	54	Filtration sur filtre en fibre de verre. Passage du filtrat sur résine XAD. Extraction liquide/liquide. Purification sur cartouche Florisil.	GC-MS	0,39

Parmi les PBDE, le BDE-209 est le congénère qui présente les concentrations les plus élevées. D'après les résultats d'Harrad *et al.* (2009) et He *et al.* (2013), le Y-HBCDD est le diastéréoisomère majoritaire dans les eaux de surface, ce qui est cohérent avec la composition des mélanges commerciaux de HBCDD. Cependant, l' α -HBCDD apparaît comme l'isomère prépondérant dans la plupart des échantillons analysés par Vorkamp *et al.* (2014). Il en est de même pour l'étude de Law *et al.* (2006), pour laquelle l'analyse a été effectuée uniquement sur phase dissoute. Or, le α -HBCDD est l'isomère le plus soluble dans l'eau. Plusieurs facteurs comme la méthode de synthèse du HBCDD, son utilisation industrielle ou encore les différents processus de transformation dans l'environnement peuvent influencer sur la composition isomérique du HBCDD, des interconversions pouvant alors intervenir (Harrad *et al.* (2009) ; Li *et al.* (2012)).

Au vu des résultats présentés dans le tableau VIII, il est difficile de conclure quant à la distribution des composés polybromés considérés, notamment des PBDE, entre les phases dissoutes et particulaires. Néanmoins, dans l'étude française de Labadie *et al.* (2010), les concentrations en PBDE (somme des congénères) sont plus importantes dans la fraction particulaire (57 à 68 %) que dans la phase dissoute (données détaillées non présentées ici), ce qui est en accord avec le fait que ces molécules sont peu solubles dans l'eau. Les concentrations en TBBPA sont par contre plus importantes dans la phase dissoute, la teneur en TBBPA dans la phase particulaire étant inférieure à la LQ (35 pg/L) pour les 5 échantillons analysés.

Du fait de leurs propriétés hydrophobes, les sédiments constituent une matrice de choix pour l'étude des composés polybromés dans l'environnement. Ainsi, sur un même site, les teneurs en PBDE, HBCDD et TBBPA dans les sédiments sont 1000 à 10000 fois plus élevées que les concentrations déterminées dans les eaux de surface (Tableau X).

Tableau X : Comparaison des concentrations en composés polybromés dans l'eau et dans les sédiments.

Les teneurs dans les sédiments correspondent à des ng/g ; les concentrations dans l'eau correspondent à des μ g/L.

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ppb)	C min (ppb)	C max (ppb)	Références
BDE-47	Eau de surface	France	5		0,00046	0,0002	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-47	Sédiments	France	5		0,19	0,78	Labadie <i>et al.</i> (2010)

Molécule	Matrice	Site	N	Moyenne (ppb)	C min (ppb)	C max (ppb)	Références
BDE-209	Eau de surface	France	5		0,0021	0,0038	Labadie <i>et al.</i> (2010)
BDE-209	Sédiments	France	5		2,13	10,6	Labadie <i>et al.</i> (2010)
HBCDD	Eau de surface	Royaume-Uni	3	0,00027			Harrad <i>et al.</i> (2009)
HBCDD	Sédiments	Royaume-Uni	1	4,8			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	Eau de surface	Royaume-Uni	3	0,0019			Harrad <i>et al.</i> (2009)
TBBPA	Sédiments	Royaume-Uni	1	3,4			Harrad <i>et al.</i> (2009)

3.7.2 Concentrations dans les eaux souterraines

Un seul article traitant de la présence de composés polybromés dans les eaux souterraines a été identifié (Levison *et al.*, 2012). Les résultats de l'étude menée au niveau d'un aquifère rocheux situé dans une région agricole de l'Ontario au Canada sont synthétisés dans le tableau XI.

Tableau XI : Concentrations en PBDE dans une eau souterraine au Canada (Levison *et al.*, 2012)

Molécule	N	Concentration moyenne (ng/L)	Étendue des concentrations (ng/L)
BDE-17	26	0,08	< 0,006 – 0,13
BDE-28	26	0,15	< 0,03 - < 2
BDE-47	26	7,8	< 2 - 10
BDE-49	26	0,20	< 0,05 - 0,25
BDE-66	26	0,24	< 0,05 - 0,3
BDE-71	26	0,04	< 0,005 - 0,05
BDE-77	26	0,05	< 0,002 – 0,051
BDE-85	26	0,21	< 0,050 – 0,23
BDE-99	26	6,1	< 1 - < 10
BDE-100	26	2,2	< 0,04 - < 2
BDE-119	26	0,17	< 0,005 – 0,3
BDE-126	26	0,03	< 0,004 – 0,037
BDE-138	26	0,05	< 0,01 – 0,09
BDE-153	26	0,42	< 0,03 – 0,78
BDE-154	26	0,50	< 0,02 – 0,67
BDE-183	26	0,09	< 0,01 – 0,18
BDE-209	26	14,1	< 2 - 92

Cette étude montre que, sur ce site, le BDE-209 est le congénère prépondérant, suivi du BDE-47, du BDE-99 et du BDE-100. Les auteurs avaient montré précédemment que cet aquifère rocheux fracturé était vulnérable aux contaminations, notamment en nitrates et *E. coli* (Levison et Novakowski, 2009).

3.7.3 Concentrations dans les EDCH

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique : brominated flame retardants and drinking water or tap water or bottled water.

3.7.3.1 Concentrations dans les eaux distribuées en réseau

Trois publications présentent des concentrations en composés polybromés dans les EDCH distribuées en réseau.

Les résultats présentés dans le tableau XII sont limités par le fait que l'objectif premier des études de Bacaloni *et al.* (2009) et Fontanals *et al.* (2006) était de développer une méthode pour l'analyse des RFB dans les eaux et non pas de déterminer leur présence dans l'environnement.

Tableau XII : Synthèse bibliographique des concentrations dans les EDCH distribuées en réseau

Molécule	Lieu	Site de prélèvement d'eau	N	Concentration (ng/L)	Référence
BDE-15	Suède	Robinet	-	< 1,1	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-28	Suède	Robinet	-	< 1,1	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-47	Italie	Robinet	-	< 10,9	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-47	Suède	Robinet	-	< 0,8	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-99	Italie	Robinet	-	< 1,1	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-99	Suède	Robinet	-	< 3,2	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-100	Italie	Robinet	-	< 0,8	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-100	Suède	Robinet	-	< 3,6	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-153	Italie	Robinet	-	< 0,5	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-153	Suède	Robinet	-	< 1,9	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
BDE-154	Italie	Robinet	-	< 0,1	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
BDE-183	Suède	Robinet	-	< 2,5	Fontanals <i>et al.</i> (2006)
TBBPA	Italie	Robinet	-	< 0,2	Bacaloni <i>et al.</i> (2009)
∑BDE	Québec	Sortie station	1	0,068	Berryman <i>et al.</i> (2009)
∑BDE	Québec	Sortie station	4	0,077	Berryman <i>et al.</i> (2009)
∑BDE	Québec	Sortie station	4	0,017	Berryman <i>et al.</i> (2009)

3.7.3.2 Concentrations dans les eaux conditionnées

Aucun article relatant la présence de RFB dans les eaux conditionnées n'a été identifié, hormis celui d'Andra *et al.* (2012) dont les faiblesses ont déjà été notées (cf paragraphe 3.4.2 et Annexe 1).

3.8 Données nationales de contamination des eaux continentales et des EDCH

3.8.1 Données de la base SISE-Eaux – contrôle sanitaire (Ministère chargé de la santé)

Le contrôle sanitaire prévoit l'analyse des PBDE (en particulier des congénères 28, 47, 99, 100, 153, 154) dans le cadre du contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH.

L'extraction de la base SISE-Eaux a été réalisée sur la période du 1^{er} janvier 2000 au 31 décembre 2013 mais il s'est avéré que les données ne sont disponibles qu'à partir de 2008.

Les résultats exprimés selon la forme « 0 » (1,3 % des résultats), « < 0 » (0,03 % des résultats) « N.D » (0,04 % des résultats), « N.M » (0,52 % des résultats) et « < SEUIL » (0,35 % des résultats) ont été écartés de l'analyse. Par ailleurs, les limites de quantification « < 1,2 µg/L » ; « < 2 µg/L » ; « < 200 µg/L » ; « < 500 µg/L » ; « < 1500 µg/L » ont été jugées non exploitables (chacune des LQ concernant un seul échantillon ou un même laboratoire).

Les résultats obtenus concernent 46 à 80 départements français et sont présentés dans les tableaux XIII et XIV. Les échantillons présentant des résultats inférieurs à la limite de quantification représentent plus de 99 % des données, les LQ étant comprises entre 0,2 et 600 ng/L, tous paramètres confondus.

Tableau XIII : Description des données extraites de la base SISE-Eaux en fonction du type d'installation

Type	Paramètres	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	ΣBDE
CAP	N	2589	4239	4374	4434	5053	2588	4029
	Médiane	< 20	< 20	< 50	< 20	< 100	< 20	< 10
	P95 (ng/L)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 100	< 200	< 300
	LQ max	50	50	100	200	200	200	600
	FQ (%)	0	0	0,069	0	0	0,077	0,05
MCA	N	127	316	312	317	471	127	79
	Médiane	< 50	< 20	< 50	< 20	< 100	< 200	< 7,3
	P95 (ng/L)	< 50	< 20	< 50	< 20	< 100	< 200	< 300
	LQ max	50	50	50	50	200	200	350
	FQ (%)	0	0	0	0	0	0	0
TTP	N	385	3226	3228	3228	3251	385	182
	Médiane	< 50	< 20	< 50	< 20	< 100	< 200	< 50
	P95 (ng/L)	< 50	< 20	< 50	< 20	< 100	< 200	< 500
	LQ max	50	50	50	50	100	200	500
	FQ (%)	0	0	0	0	0	0	0
UDI	N	7	2688	2683	2688	2699	7	2
	Médiane	< 10	< 20	< 50	< 20	< 100	< 10	< 350
	P95 (ng/L)	< 10	< 20	< 50	< 20	< 100	< 50	NC
	LQ max	50	50	50	50	100	200	500
	FQ (%)	0	0	0	0	0	0	0

CAP : Captages

MCA : Mélanges de captages

TTP : Sorties de stations de traitement d'eau potable

UDI : Unités de distribution

P95 : 95^e percentile des concentrations

FQ : fréquence de quantification

NC : non calculé

Tableau XIV : Résultats quantifiés pour les PBDE dans la base SISE-Eaux

Paramètre	Type d'installation	Département où est effectué le prélèvement	Date de prélèvement	Concentration (ng/L)	LQ* (ng/L)
BDE-99	captage	56	05/10/2010	100	50
	captage	14	04/08/2010	0,5	0,4
	captage	13	17/05/2010	0,4	0,2 – 0,4
BDE-154	captage	75	10/01/2013	0,62	0,2 – 0,5
	captage	75	07/02/2013	0,43	
ΣBDE**	captage	56	05/10/2010	100	Non précisé
	captage	49	17/10/2011	20	Non précisé

*Limites de quantification atteintes pour les analyses effectuées sur les échantillons provenant des départements indiqués

** Somme des congénères 28, 47, 99, 100, 153, 154

Seuls les résultats indiqués en gras ont pu être confirmés par des échanges avec les laboratoires concernés.

Pour les résultats n'ayant pu être ni confirmés ni infirmés, l'examen de la base de données montre que les concentrations en PBDE apparaissent inférieures aux limites de quantification dans les échantillons réalisés à des dates différentes sur ces mêmes sites de prélèvement.

3.8.2 Données de la base ADES – eaux souterraines (BRGM)

Une extraction de données de la base ADES a été effectuée pour une période allant du 1^{er} janvier 2000 au 31 décembre 2013 mais les données relatives aux PBDE ne sont disponibles qu'à partir de 2008. Les données communes avec la base SISE-Eaux n'ont pas été prises en compte car une extraction spécifique des données de la base SISE-Eaux ont été effectuées en parallèle (paragraphe 3.8.1). Les analyses réalisées en 2011 lors de la campagne exceptionnelle de mesures dans les eaux souterraines en 2011 (paragraphe 3.8.3) n'ayant pas été toutes identifiées dans la base ADES, les données correspondantes ont été conservées pour effectuer l'analyse descriptive des résultats de l'extraction (Tableau XV).

Tableau XV : Description des résultats de l'extraction de la base ADES pour les PBDE

	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209
N	902	6652	12295	12295	6654	1385	483	10760
Médiane (ng/L)	< 0,15	< 10	< 0,5	< 0,5	< 10	< 0,15	< 0,5	< 100
P95 (ng/L)	< 0,15	< 10	10	< 10	< 10	< 0,5	< 0,5	< 500
LQ max (ng/L)	0,3	10	10	10	10	0,5	0,5	500
FQ (%)	0	0,03	0,67	0,24	0,03	0,072	0	0,36
Etendue des concentrations (ng/L)	-	0,2 - 0,3	0,2 - 24	0,3 - 5	0,2 - 1,3	1	-	2 - 1010
Moyenne des concentrations (ng/L)	-	0,25	2,75	1,42	0,75	1	-	105,2
Médiane des concentrations (ng/L)	-	0,25	0,9	0,92	0,75	1	-	7

Les octaBDE et le TBBPA bis (2,3-dibromopropyléther) ont également été analysés mais n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons au cours de la période 2000-2013.

Au final, les échantillons dans lesquels les concentrations sont inférieures aux LQ représentent 99 % des données, les LQ étant comprises entre 0,15 et 500 ng/L, tous congénères confondus.

Les échantillons montrant une concentration quantifiable concernent les bassins Rhin Meuse et Seine Normandie. Le BDE-99 est le congénère le plus fréquemment quantifié et le BDE-209 présente les concentrations les plus élevées, ce qui est cohérent avec les quelques données canadiennes présentées dans le paragraphe 3.7.1.2.

Onze échantillons présentent, dans la base de données, une concentration en BDE-209 supérieure ou égale à 100 ng/L. Huit de ces résultats ont été confirmés par le laboratoire ayant réalisé ces analyses. Les sites de prélèvement concernés ont fait l'objet de plusieurs analyses à des dates différentes. Il s'avère que pour un même site, les PBDE n'ont pas été quantifiés dans la majorité des cas.

3.8.3 Campagne exceptionnelle de mesures dans les eaux souterraines - 2011 (ONEMA / BRGM)

Une campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines a été réalisée en 2011 à la demande du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) pour répondre notamment aux objectifs du plan national d'action contre la contamination des milieux aquatiques par les micropolluants pour la période 2010-2013.

485 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain ont été prélevés au cours du premier semestre 2011 et 475 points ont été prélevés au cours du second semestre. Chaque molécule a fait l'objet en moyenne de 952 analyses.

Le tableau XVI présente les résultats de la campagne relatifs aux polybromés. Parmi les composés polybromés recherchés, seul le BDE-99 a fait l'objet d'une détection à un niveau supérieur aux limites de quantification. Le BDE-209 n'a pas été recherché lors de cette campagne de mesure.

Tableau XVI : Résultats de la campagne exceptionnelle 2011 de mesures dans les eaux souterraines pour les composés polybromés (Lopez et Laurent, 2013)

Molécule recherchée	FQ (%)	Concentration maximale (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L)	P95 des concentrations maximales ^(a)	LQ maximale ^(b) (ng/L)
BDE-47	0	<LQ	<LQ	<LQ	1250
BDE-99	0,3	1,2	0,25	1,2	1
BDE-100	0	<LQ	<LQ	<LQ	1
BDE-153	0	<LQ	<LQ	<LQ	1
BDE-154	0	<LQ	<LQ	<LQ	1
BDE-183	0	<LQ	<LQ	<LQ	1
TBBPA bis*	0	<LQ	<LQ	<LQ	100
α-HBCDD	0	<LQ	<LQ	<LQ	500
B-HBCDD	0	<LQ	<LQ	<LQ	500
Y-HBCDD	0	<LQ	<LQ	<LQ	500

* *Tétrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyléther)* (CAS 21850-44-2)

^(a) 95^e percentile des concentrations maximales relevées sur chaque site de prélèvement.

^(b) Les LQ peuvent différer selon les laboratoires.

3.8.4 Autres résultats nationaux

Le bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux réalisé pour la période 2007-2009 par le service de l'observation et des statistiques du Ministère chargé de l'écologie et publié en 2011 indique que :

- les PBDE sont d'avantage présents dans les sédiments que dans l'eau ;
- les BDE-209, 99, 47 et octaBDE ont été quantifiés dans plus de 10 % des analyses réalisées dans les eaux superficielles de métropole, le BDE-209 étant le congénère présentant le taux de quantification le plus élevé ;
- les fréquences de quantification des PBDE sont inférieures à 1 % dans les eaux souterraines ;
- des dépassements de la norme de qualité environnementale (NQE) fixée à 0,5 ng/L pour les PBDE (cf paragraphe 3.9.2) ont été observés dans les eaux superficielles.

Ces conclusions sont limitées par le fait que les méthodes d'analyses mises en œuvre, leurs performances ainsi que les niveaux de concentrations des PBDE et le nombre d'échantillons analysés ne sont pas détaillés dans le bilan. De plus, la variabilité du nombre de congénères analysés ne permet pas de qualifier tous les points de prélèvements en termes de dépassement de la NQE.

Lors de l'étude prospective menée en 2012 dans les eaux superficielles à la demande du Ministère chargé de l'écologie et coordonnée par l'Ineris, plusieurs contaminants polybromés ont été recherchés, mais uniquement dans les sédiments : BDE-12, BDE-15, BDE-49, BDE-66, BDE-85, BDE-183, BDE-209, HexaBB, TBBPA, HBCDD. Les résultats de cette campagne ne sont pas connus à ce jour.

Dans le cadre de l'Étude de l'Alimentation Totale (EAT2) réalisée par l'Anses (2011), les PBDE, PBB et HBCDD ont été recherchés dans différents groupes d'aliments (laitages, viandes, légumes, poissons etc) mais n'ont pas fait l'objet d'analyses dans les eaux embouteillées.

3.9 Valeurs de référence

3.9.1 Valeurs de référence dans les EDCH

Les composés polybromés utilisés comme retardateurs de flamme ne font pas partie des paramètres concernés par l'arrêté du 11 janvier 2007. Il n'existe donc pas de limite de qualité dans les eaux brutes et dans les EDCH pour ces molécules en France.

3.9.2 Valeurs de référence dans les eaux continentales

Les directives 2008/105/CE et 2013/39/UE modifiant la DCE définissent des normes de qualité environnementales (NQE) pour les PBDE et l'HBCDD dans les eaux, présentées dans le tableau XVII, ainsi que dans le biote. Les NQE révisées en 2013 pour les PBDE sont fixées avec effet à compter du 22 décembre 2015, celles concernant l'HBCDD sont établies avec effet à compter du 22 décembre 2018.

Hormis les NQE décrites ci-après, les seules valeurs de référence identifiées au niveau international sont les valeurs guides établies au Canada pour les homologues de la famille des PBDE dans les eaux continentales (Tableau XVIII).

Tableau XVII : Normes de qualité environnementale définies par les directives européennes modifiant la Directive Cadre sur l'Eau

Directive	Molécules	NQE-MA ^(a) eaux de surface intérieures ^(b) (ng/L)	NQE-MA autres eaux de surface ^(c) (ng/L)	NQE-CMA ^(d) eaux de surface intérieures (ng/L)	NQE-CMA autres eaux de surface (ng/L)
2008/105/CE	PBDE*	0,5	0,2	Sans objet	Sans objet
2013/39/UE	PBDE* HBCDD	- 1,6	- 0,8	140 500	14 50

* Renvoie à la somme des concentrations relatives aux congénères BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154

^(a) Valeur moyenne annuelle

^(b) Rivières, lacs et masses d'eau superficielles

^(c) Eaux de transition, eaux côtières, eaux territoriales

^(d) Concentration maximale admissible

Tableau XVIII : Valeurs guides du Canada pour les PBDE dans les eaux continentales
(Environnement Canada, 2013)

Homologue*	Congénères	Valeur guide dans l'eau (ng/L)
triBDE	Totaux	46
tétraBDE	Totaux	24
pentaBDE	Totaux	0,2
pentaBDE	BDE-99	4
pentaBDE	BDE-100	0,2
hexaBDE	Totaux	120
heptaBDE	Totaux	17 **
octaBDE	Totaux	17 **
nonaBDE	Totaux	-
décaBDE	Totaux	-

*Sauf indication contraire, les recommandations formulées pour le triBDE, le tétraBDE, l'hexaBDE, l'heptaBDE, le nonaBDE et le décaBDE sont fondées sur les données relatives aux congénères suivants : BDE-28, BDE-47, BDE-153, BDE-183, BDE-206 et BDE-209, respectivement.

**Valeur fondée sur la préparation commerciale OctaBDE, DE-79, qui contient surtout des heptaBDE et des octaBDE.

3.10 Conclusions du CES « Eaux »

Le CES « Eaux » souligne :

- que les composés polybromés tétraBDE, pentaBDE, hexaBDE, heptaBDE et HBCDD figurent dans la liste des substances dangereuses prioritaires de la directive 2013/39/UE modifiant la Directive Cadre sur l'Eau ;
- que certains congénères de la famille des PBDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154) sont inclus dans les paramètres du contrôle sanitaire au titre du contrôle additionnel des ressources en eaux d'origine superficielle utilisées pour la production d'EDCH dont le débit prélevé est supérieur ou égal à 100 m³/jour en moyenne (Arrêté du 11 janvier 2007 modifié) ;

- que les PBDE sont toujours présents dans l'environnement malgré les restrictions dont ils font l'objet ;
- qu'une norme européenne dédiée à l'analyse des PBDE dans l'eau est en cours d'élaboration ;
- qu'en raison des propriétés hydrophobes et lipophiles des composés polybromés, conduisant à une forte affinité pour les particules, les sédiments et les boues de stations de traitement des eaux usées constituent des matrices pertinentes pour l'étude du devenir de ces composés dans l'environnement ;
- qu'en raison de leurs propriétés physico-chimiques, des étapes de traitement pour la production d'EDCH, en particulier l'adsorption sur charbon actif, la nanofiltration et dans une certaine mesure la clarification, devraient permettre de réduire les concentrations en PBDE, PBB, HBCDD et TBBPA dans les EDCH.

Considérant :

- la variabilité des fréquences de recherche des différentes molécules considérées,
- la diversité des protocoles et des méthodes d'analyses mis en œuvre dans les études publiées,
- la variabilité des performances de ces méthodes d'analyses,

le CES « Eaux » constate que :

- l'analyse des données de la littérature internationale concernant la contamination des milieux aquatiques par les composés polybromés faisant l'objet de cette note montre :
 - une grande variabilité des concentrations en PBDE, TBBPA et HBCDD selon les sites dans les eaux de surface,
 - que les concentrations en PBDE, TBBPA et HBCDD dans les eaux de surface sont inférieures à la dizaine de ng/L et que deux publications, parmi les 24 identifiées, décrivent des concentrations inhabituellement élevées,
 - qu'une seule étude portant sur l'analyse de ces composés dans les eaux souterraines a été identifiée,
 - qu'une seule étude fait état de la recherche de PBB dans les eaux continentales, le résumé de l'article indiquant que ces molécules n'ont pas été quantifiées dans les échantillons analysés ;
- parmi les 80481 résultats disponibles dans les bases de données SISE-Eaux et ADES, les concentrations en PBDE sont inférieures aux limites de quantification dans les eaux de surface et les eaux souterraines dans 99% des cas ;
- d'après la base de données SISE-Eaux, les concentrations en PBDE sont inférieures aux limites de quantification dans tous les échantillons prélevés en sortie de stations de traitement ainsi qu'au niveau des unités de distribution d'EDCH.

Ainsi, compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques et de leur faible probabilité de présence dans les EDCH, le CES « Eaux » estime qu'une campagne nationale de prélèvements et d'analyses des retardateurs de flamme bromés PBDE, PBB, HBCDD et TBBPA dans les eaux (ressource utilisée pour la production d'EDCH, EDCH distribuées en réseau, eaux conditionnées) ne constitue pas une priorité par rapport à d'autres contaminants chimiques.

Le CES « Eaux » rappelle que dans le cas où les analyses réalisées au titre du contrôle additionnel mettraient en évidence la présence avérée de PBDE, une recherche dans l'eau mise en distribution devra être effectuée, comme l'indique la circulaire n° 2010-76-DGS-EA4 du 26 février 2010.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions du CES « Eaux » concernant les composés polybromés PBDE, PBB, HBCDD et TBBPA.

Comme pour tout contaminant à l'état de traces voire d'ultra-traces, l'Agence insiste sur l'importance de disposer de méthodes analytiques normalisées avec des performances adaptées aux objectifs recherchés pour les matrices eaux et sédiments.

Au regard de leurs propriétés physico-chimiques, il convient de recueillir des données relatives à la présence de composés polybromés dans différents compartiments de l'environnement et notamment dans les sédiments pour le milieu hydrique.

Les résultats de l'étude prospective dans les eaux de surface, initiée en 2012 par le Ministère chargé de l'écologie et précédemment citée dans ce document, devraient permettre d'apporter des éléments complémentaires concernant la contamination des sédiments par ces composés.

Enfin, des substituts aux composés polybromés ayant fait l'objet de restrictions sont apparus sur le marché des retardateurs de flamme ces dernières années et/ou ont récemment été détectés dans l'environnement. Leur présence, leur persistance et leur toxicité doivent être évaluées.

Le directeur général

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Composés polybromés, retardateurs de flamme, PBDE, PBB, HBCDD, TBBPA, eau

BIBLIOGRAPHIE

Publications

Andra, S.S., Makris, K.C., Shine, J.P., Lu, C. (2012) Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. *Environment International* 38(1), 45-53.

Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2011) Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT2) Tome I. Contaminants inorganiques minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phytoestrogènes.

www.anses.fr/Documents/PASER2006sa0361Ra1.pdf

Arctic Contaminants Action Program (ACAP) (2007) Final report of Phase I of the ACAP project on brominated flame retardants (BFRs).

www.amap.no/documents/download/976

Bacaloni, A., Callipo, L., Corradini, E., Giansanti, P., Gubbiotti, R., Samperi, R., Laganà, A. (2009) Liquid chromatography-negative ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry for the determination of brominated flame retardants in environmental water and industrial effluents. *Journal of Chromatography A* 1216(36), 6400-6409.

Berryman, D., Beaudouin, J., Cloutier, S., Laliberté, D., Messier, F., Tremblay, H., Moissa, A.D. (2009) Les polybromodiphényléthers (PBDE) dans quelques cours d'eau du Québec méridional et dans l'eau de consommation produite à deux stations de traitement d'eau potable. Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eco_aqua/toxique/Rapport_PBDE.pdf

Carroll, J., Savinov, V., Savinova, T., Dahle, S., McCrea, R., Muir, D.C.G. (2008) PCBs, PBDEs and pesticides released to the Arctic Ocean by the Russian Rivers Ob and Yenisei. *Environmental Science and Technology* 42(1), 69-74.

Cetin, B. et Odabasi, M. (2007) Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Environmental Science and Technology* 41(14), 4986-4992.

Chen, M.Y., Yu, M., Luo, X.J., Chen, S.J., et Mai, B.X. (2011) The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Marine Pollution Bulletin* 62(1), 29-35.

Commissariat général au développement durable, service de l'observation et des statistiques. (2011) Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux, période 2007-2009. Etudes & documents.

www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/1808/1108/bilan-presence-micropolluants-milieux-aquatiques.html

Covaci, A., Voorspoels, S., Ramos, L., Neels, H., Blust, R. (2007) Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds. *Journal of Chromatography A* 1153(1-2), 145-171.

Cristale, J., Quintana, J., Chaler, R., Ventura, F., Lacorte, S. (2012) Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water. *Journal of Chromatography A* 1241, 1-12.

Cristale, J., Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., Lacorte, S. (2013) Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK). *Environmental Pollution* 179, 194-200.

Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., Lacorte, S. (2013) Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environment International* 59, 232-243.

de Wit, C.A. (2002) An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46(5), 583-624.

Echa (2008) Member State Committee support document for identification of hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers identified as a substance of very high concern.

http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_supdoc_hbccd_publication_en.pdf

European Chemical Bureau (ECB) (2002) Risk assessment report – Bis (pentabromodiphenyl) ether.

<http://echa.europa.eu/documents/10162/da9bc4c4-8e5b-4562-964c-5b4cf59d2432>

European Chemical Bureau (ECB) (2003) Risk assessment report - Diphenyl ether octabromo derivative.

<http://echa.europa.eu/documents/10162/01e59081-67a9-473b-8093-4df8bf646ee5>

European Chemical Bureau (2006) Risk assessment report - Tetrabromobisphenol A.

<http://echa.europa.eu/documents/10162/32b000fe-b4fe-4828-b3d3-93c24c1cdd51>

European Chemical Bureau (2008) Risk assessment - Hexabromocyclododecane – Final report.

<http://echa.europa.eu/documents/10162/661bff17-dc0a-4475-9758-40bdd6198f82>

Environnement Canada (2013) Document de consultation sur l'instrument de gestion des risques proposé pour les produits contenant des polybromodiphényléthers (PBDE).

www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Fr&n=B8B0071B-1

Environnement Canada (2013) Federal Environmental Guidelines – Polybrominated diphenyl ethers.

www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=05DF7A37-1

Fontanals, N., Barri, T., Bergström, S., Jönsson, J.A. (2006) Determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in environmental waters using hollow-fiber microporous membrane liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1133(1-2), 41-48.

Gorga, M., Martínez, E., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D. (2013) Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Science of The Total Environment* 444, 51-59.

He, M.J., Luo, X.J., Yu, L.H., Wu, J.P., Chen, S.J., Mai, B.X. (2013) Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in a highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation. *Environmental Pollution* 179, 105-110.

Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P.R., Aldous K.M., Yamashita, N. (2006) Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environmental Science and Technology* 40, 4400-4405.

Harrad, S., Abdallah, M.A.-E., Rose, N.L., Turner, S.D., Davidson, T.A. (2009) Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes. *Environmental Science & Technology* 43(24), 9077-9083.

Ineris (2006) Données technico-économiques sur les substances en France : Décabromodiphényléther.
www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2566

Ineris (2006) Données technico-économiques sur les substances en France : Octabromodiphényléthers.
www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2606

Ineris (2013) Données technico-économiques sur les substances en France : Pentabromodiphényléthers.
www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2608

Katayama-Hirayama, K., Suzuki, A., Mukaiyama, S., Kaneka, H., Hirayama, K., Akitsu., T. (2010) Removal of tetrabromobisphenol A by slow sand filtration and high-performance UV lamp system. *Sustainable Environment Research* 20(4), 221-225.

Kim, Y.H., Kim, H.S., Choi, H.G., Cho, H.S., Moon, H.B. (2012) Contamination and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Gwangyang Bay, Korea. *Toxicology and Environmental Health Sciences* 4(1), 42-49.

Labadie, P., Tlili, K., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M. (2010) Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396(2), 865-875.

Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Hertke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski., J., de Wit, C. (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.

Law, K., Halldorson, T., Daniell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alaei, M. (2006) Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a lake Winnipeg (Canada) food web. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(8), 2177-2186.

Levison, J., Novakowski, K. (2009) The impact of cattle pasturing on groundwater quality in bedrock aquifers having minimal overburden. *Hydrogeology Journal* 17, 559-569.

Levison, J., Novakowski, K., Reiner, E.J., Kolic, T. (2012) Potential of groundwater contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a sensitive bedrock aquifer (Canada). *Hydrogeology Journal* 20(2), 401-412.

Li, H., Mo, L., Yu, Z., Sheng, G., Fu, J. (2012) Levels, isomer profiles and chiral signatures of particle-bound hexabromocyclododecanes in ambient air around Shanghai, China. *Environmental pollution* 165,140-146.

Lopez, B., Laurent, A. (2013) Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole, BRGM.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma K. C., Lee S.C. (2006) *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Taylor and Francis Group.

Melymuk, L., Robson, M., Csiszar, S.A., Helm, P.A., Kaltenecker, G., Backus, S., Bradley, L., Gilbert, B., Blanchard, P., Jantunen, L., Diamond, M.L. (2014) From the city to the lake : loadings of PCBs, PBDEs, PAHs and PCMs from Toronto to Lake Ontario. *Environmental Science and Technology* 48(7), 3732-3741.

Olukunle, O.I., Okonkwo, O.J., Kefeni, K.K., Lupankwa, M. (2012) Determination of brominated flame retardants in Jukskei River catchment area in Gauteng, South Africa. *Water Science and Technology* 65(4), 743-749.

Oros, D.R., Hoover, D., Rodigari, F., Crane, D., Sericano, J. (2005) Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco. *Environmental Science and Technology* 39(1), 33-41.

Osako, M., Kim, Y.J., Sakai, S.I. (2004) Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57(10), 1571-1579.

OSPAR Commission (2009) Background document on certain brominated flame retardants.

www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00394/p00394_bfrs%20update.pdf

Streets, S.S., Henderson, S.A., Stoner, A.D., Carlson, D.L., Simcik, M.F., Swackhamer, D.L. (2006) Partitioning and Bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan. *Environmental Science & Technology* 40(23), 7263-7269.

Teil, M-J., Tlili K., Blanchard M., Labadie P., Alliot F., Chevreuil M. (2014) Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Phthalates in Roach from the Seine River Basin (France): Impact of Densely Urbanized Areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 66(1), 41 - 57.

Tlili, K., Labadie, P., Teil, M-J., Blanchard, M., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M. (2011) Contamination de l'environnement francilien par les Ethers de biphényle polybromés (PBDE), PIREN-Seine.

www.sisyphe.upmc.fr/piren/?q=webfm_send/1066

US EPA (2008) Toxicological review of decabromodiphenyl ether (BDE-209).

www.epa.gov/iris/toxreviews/0035tr.pdf

US EPA (2008) Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47).

www.epa.gov/iris/toxreviews/1010tr.pdf

Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., Bollmann, U.E., Boutrup, S. (2014) New priority substances of the European Water Framework Directive: Biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark. *Science of The Total Environment* 470–471(0), 459-468.

Watanabe, I. et Sakai, S.I. (2003) Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International* 29(6), 665-682.

Wurl, O., Lam, P.K.S., Obbard, J.P. (2006) Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. *Chemosphere* 65(9), 1660-1666.

Xie, Z., Möller, A., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R. (2011) Brominated flame retardants in seawater and atmosphere of the Atlantic and the southern ocean. *Environmental Science and Technology* 45(5), 1820-1826.

Xu, J., Zhang, Y., Guo, C., He, Y., Li, L., Meng, W. (2013) Levels and distribution of tetrabromobisphenol a and hexabromocyclododecane in Taihu Lake, China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(10), 2249-2255.

Yang, S., Wang, S., Liu, H., Yan, Z. (2012) Tetrabromobisphenol A: Tissue distribution in fish, and seasonal variation in water and sediment of Lake Chaohu, China. *Environmental Science and Pollution Research* 19(9), 4090-4096.

Zhang, Y., Hu, J.Y., Li, G.Z., Causserand, C., Aimar, P. (2010) Removal of bisphenol A and tetrabromobisphenol A by nanofiltration membrane from water source. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 31(6), 1513-1517.

Réglementation

Directive 76/769/CEE du Conseil, du 27 juillet 1976, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. *Journal officiel de l'Union Européenne* n° L262 du 27 septembre 1976, p. 201 – 203.

Directive 2003/11/CE du Parlement Européen et du Conseil du 6 février 2003 portant vingt-quatrième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (pentabromodiphényléther, octabromodiphényléther). *Journal officiel de l'Union Européenne* n° L42 du 15 février 2003, p. 45–46.

Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel de l'Union Européenne* n° L348 du 24 décembre 2008, p. 84-97.

Directive 2011/65/UE du Parlement Européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. *Journal officiel* n° L 172 du 1^{er} juillet 2011, p. 88-110.

Directive 2012/19/UE du Parlement Européen et du Conseil du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Journal officiel de l'Union Européenne n° L197 du 24 juillet 2012, p.38-71.

Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union Européenne n° L226 du 24 août 2013, p.1-17.

Règlement n° 689/2008/CE du Parlement Européen et du Conseil du 17 juin 2008 concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux, Journal officiel de l'union Européenne n° L 204 du 31 juillet 2008.

Règlement de l'Union Européenne n°10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union Européenne n° L12 du 15 janvier 2011.

Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyses d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances, Journal officiel n° 19028 du 7 novembre 2003.

Arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines, Journal officiel n°0192 du 21 août 2009, page 13735.

Arrêté du 21 janvier 2010 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique, Journal officiel n°0056 du 7 mars 2010, page 4672.

Arrêté du 29 juillet 2011 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement, Journal officiel n°0217 du 18 septembre 2011.

Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.

ANNEXE(S)

Annexe 1 : Analyse critique de l'article de Andra et al. (2012)

Andra, S.S., Makris, K.C., Shine, J.P., Lu, C. (2012) Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. *Environment International* 38(1), 45-53.

1. Références citées dans l'article

À plusieurs reprises, cette étude fait référence à des articles ou rapports relatant l'usage ou la présence de PBDE dans le polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé notamment pour la fabrication de bouteilles d'eau. Chacune de ces références ont été examinées.

« *Organo-brominated compounds, in particular decabromodiphenyl oxide (BDE-209), are used as flame retardants in the preparation of both PET and PC plastics (Albemarle, 2011)* »

Cette référence renvoie au catalogue d'un industriel qui à aucun endroit ne stipule ce que lui attribue les auteurs de cet article.

« *Analytical reports on the presence of certain PBDE congeners in plastics, [...], and BDE-47 in PET by CDS Analytical (2010)* »

La référence citée se rapporte à un protocole analytique développé par un fabricant d'appareil pour la mesure de PBDE dans des PET utilisés pour l'industrie électronique.

« *Primary focus of this study on organo-bromine compounds was placed on PBDE because of their use as additives in plastic materials used in making bottles (Talsness et al., 2009; USEPA, 2010; Albemarle, 2011)* »

Les publications citées font état de l'usage de PBDE dans des matériaux électriques, électroniques, des mobiliers, etc mais ne font jamais référence à des matériaux au contact des aliments et encore moins à des bouteilles contenant de l'eau.

La question de l'intérêt technique d'incorporer des retardateurs de flamme dans des bouteilles d'eau peut également se poser.

« *In specific, decaBDE in conjunction with antimony trioxide is added to polymers at concentrations of 10–15% (by wt.) (Directorate-General Environment European Union, 2005)* »

Cette directive (directive RoHS) ne concerne que les appareils électroniques et électriques.

Cependant, dans le paragraphe « Discussion » ainsi que dans la conclusion, les auteurs prennent quelques précautions :

« *However, our hypothesis that increases in total soluble Br concentrations in plastic bottles can be ascribed to PBDE leaching needs to be investigated in the near future. Never before, qualitative or quantitative leaching of PBDE from plastic bottled water has been documented in the literature* »

« *The possible leaching of PBDEs in the ng L⁻¹ range under certain conditions and certain plastic types needs to be fully elucidated, because bottled water is a ubiquitous PBDE exposure medium that has been largely overlooked so far* »

2. Méthodologie de l'étude

Méthode d'analyse utilisée

La méthode d'analyse des PBDE utilisée est uniquement qualitative. Pourtant, l'équipe possédait des étalons et avait développé, d'après l'article, un protocole permettant la séparation des congénères.

La température de fin de programmation du chromatographe est très élevée, supérieure à celle préconisée par le constructeur pour ce type de colonne. La volonté de séparer le BDE-209, composé peu volatil, peut en être la raison. Les performances de la colonne de chromatographie risquent de très rapidement se dégrader dans ces conditions. Le volume injecté en mode « splitless » (sans division) est également très élevé (5 µL). Une quantité importante de gaz introduite dans la colonne peut entraîner un phénomène de rétrodiffusion correspondant à un débordement du gaz par la partie supérieure de l'injecteur. Cela pourrait expliquer le mauvais aspect des chromatogrammes. Dans le cas d'une méthode qualitative de balayage (screening), l'ajout d'un étalon interne est généralement effectué pour s'assurer de la bonne extraction et analyse chromatographique pour chaque échantillon. Grâce aux étalons commerciaux, la concentration en BDE-209 aurait pu être estimée en dopant soit l'échantillon d'eau, soit l'extrait en réalisant des ajouts dosés.

Enfin, il semblerait que le chromatogramme du blanc (figure 4D) n'ait pas été obtenu avec le même mode d'acquisition que les chromatogrammes présentés sur les figures 4 A, B et C. En effet, les coupures de segments en mode d'acquisition sur ions isolés (SIM) n'apparaissent pas sur la figure 4 D.

Protocole et interprétation des résultats

D'après le protocole, les PBDE n'ont été recherchés que dans les 4 eaux contenant les plus fortes teneurs en ions bromure, à l'issue de l'essai de migration. Le fait que le blanc (eau de qualité pour chromatographie liquide) contenu dans un flacon en verre ne présente pas de signal pour le BDE-209 n'infirme pas l'hypothèse selon laquelle le contaminant pourrait déjà être présent dans l'eau, dès son embouteillage. D'après le tableau 3, les bouteilles utilisées pour rechercher les PBDE (nommées CR6, NCR8, NCR7 et NCRE4) présentent bien des teneurs élevées en ions bromure, mais celles-ci ne sont pas significativement plus élevées qu'à t=0 (sauf CR6). Ces recherches de PBDE ont été effectuées sur des bouteilles certes « riches » en ions bromure, mais ne présentant aucun phénomène de migration (sauf CR6).

Les résultats de l'étude ne permettent donc pas de conclure que les traces de PBDE détectées proviennent d'une migration à partir du matériau plastique.