

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Connaissances relatives
à la réglementation,
à l'identification,
aux propriétés chimiques,
à la production
et aux usages des
substances de la famille
des polybromés

Tome 1

Note d'accompagnement
Rapport d'étude

Août 2017

Édition scientifique

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Connaissances relatives
à la réglementation,
à l'identification,
aux propriétés chimiques,
à la production et aux usages
des substances de la famille
des polybromés
et particulièrement
du 2,2',4,4'-tétrabromodiphényl
éther (n° CAS : 5436-43-1) et du
décabromodiphényléther
(décaBDE) (n°1163-19-5)

Tome 1

Note d'accompagnement
Rapport d'étude

Août 2017

Édition scientifique



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 2 août 2017

Note

relative à l'état des connaissances sur les usages, les sources d'exposition et la toxicité de plusieurs substances de la famille des polybromés

Présentation de la question posée et organisation de l'expertise

L'Agence a été saisie en juin 2009 par la Direction générale de la santé (DGS) (saisine 2009-SA-0331) afin d'évaluer les risques sanitaires (ERS) liés à l'exposition à des substances reprotoxiques de catégorie 2 et/ou perturbatrices endocriniennes (PE) présentes dans des produits de consommation mis sur le marché en France. Cette demande d'expertise visait la population générale, incluant les populations vulnérables, et les personnes en milieu de travail manipulant des produits de consommation dits «grand public» du fait de leur activité professionnelle, hors fabrication, transformation, distribution et élimination. Parmi l'ensemble des substances soumises à l'expertise figuraient deux substances de la famille des polybromés :

- BDE 47 (2, 2', 4, 4'-tétraBDE), (n°CAS 5436-43-1)
- BDE 209 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-décaBDE), (n°CAS 1163-19-1)

D'autres polybromés peuvent cependant être présents dans des articles ou produits de consommation ou dans différents compartiments de l'environnement.

L'Anses a donc considéré, en accord avec ses instances d'expertise (Groupe de travail sur les perturbateurs endocriniens (GT-PE), Comité d'experts spécialisé (CES) «Evaluation des risques des substances chimiques» et CES «Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence»), qu'il convenait de recenser les données disponibles sur une liste élargie de composés chimiques appartenant à la famille des polybromés (cf.infra) pour documenter les réglementations qui encadrent l'utilisation de ces substances, les usages, les expositions et les dangers. L'agence a également considéré que les sources d'exposition potentielle à ces substances devaient inclure l'alimentation, l'eau, l'air, et les poussières.

La présente note résume succinctement les principaux éléments d'information résultant de la compilation des données disponibles concernant les réglementations et usages des substances d'intérêt, les niveaux de contamination de différents produits commercialisés et compartiments de l'environnement, et les dangers potentiels liés aux polybromés. L'ensemble de ces données est présenté dans les trois tomes du rapport :

Tome 1 : Connaissances relatives à la réglementation, à l'identification, aux propriétés chimiques, à la production et aux usages des substances de la famille des polybromés et particulièrement du 2,2',4,4'-tétrabromodiphényl éther (tétraBDE) (n° CAS : 5436-43-1) et du décabromodiphényléther (décaBDE) (n°1163-19-5).

Tome 2 : Connaissances relatives aux données de contamination et aux expositions par des composés de la famille des polybromés.

Tome 3 : Connaissances relatives aux données de toxicité sur les composés de la famille des polybromés.

L'expertise s'est donnée pour objectif principal *in fine* de caractériser les principaux effets toxiques en lien avec une exposition à ces composés et de déterminer les sources majeures d'exposition humaine. Les données portant sur la toxicité, ou l'exposition n'ont pas fait l'objet d'une évaluation scientifique de leur robustesse. Ce travail a néanmoins permis d'identifier des substances pour lesquelles une évaluation des risques sanitaires pourrait se justifier du fait de leurs usages étendus et/ou de leur persistance dans l'organisme humain ou dans l'environnement, et du fait de leur toxicité potentielle pour l'être humain, notamment vis-à-vis du développement et des fonctions de la reproduction.

1 Modalités de traitement

1.1 Moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a soumis ce rapport pour commentaires au GT-PE ainsi qu'au CES «Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence» (CES Substances) en charge de l'instruction de la saisine de la DGS sur les perturbateurs endocriniens (n° saisine 2009-SA-0331). Ce rapport a ainsi été discuté lors des réunions du GT-PE et de la réunion du CES «Substances». La version actuelle de ce rapport en trois tomes tient compte des observations et éléments d'information complémentaires transmis par les membres des GT et CES consultés.

La présente note a été rédigée sur la base des rapports de synthèse sus-mentionnés, dont les sources d'information incluent :

- divers documents, enquêtes et rapports disponibles en interne produits préalablement par l'Anses ;
- des publications d'autres organismes d'expertise en France et à l'étranger ;
- d'un mémoire produit par Marylise Lagalle (interne de Pharmacie à l'Anses en 2016).

Substances soumises à l'expertise :

-Le BDE 47 et le BDE 209 (cf. supra)

Au final, ont été considérés les congénères pour lesquels des données de contamination dans les milieux entrant dans le champ de compétences de l'Agence (air, eau, alimentation et poussières) sont disponibles:

- les polybromodiphényléthers (PBDE), particulièrement les BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209,
- le tétrabromobisphénol A (TBBPA),
- l'hexabromocyclododécane (HBCDD).

Les données disponibles dans les différents milieux illustrés ci-dessous (Figure 1) sont décrites dans le tome 2 :

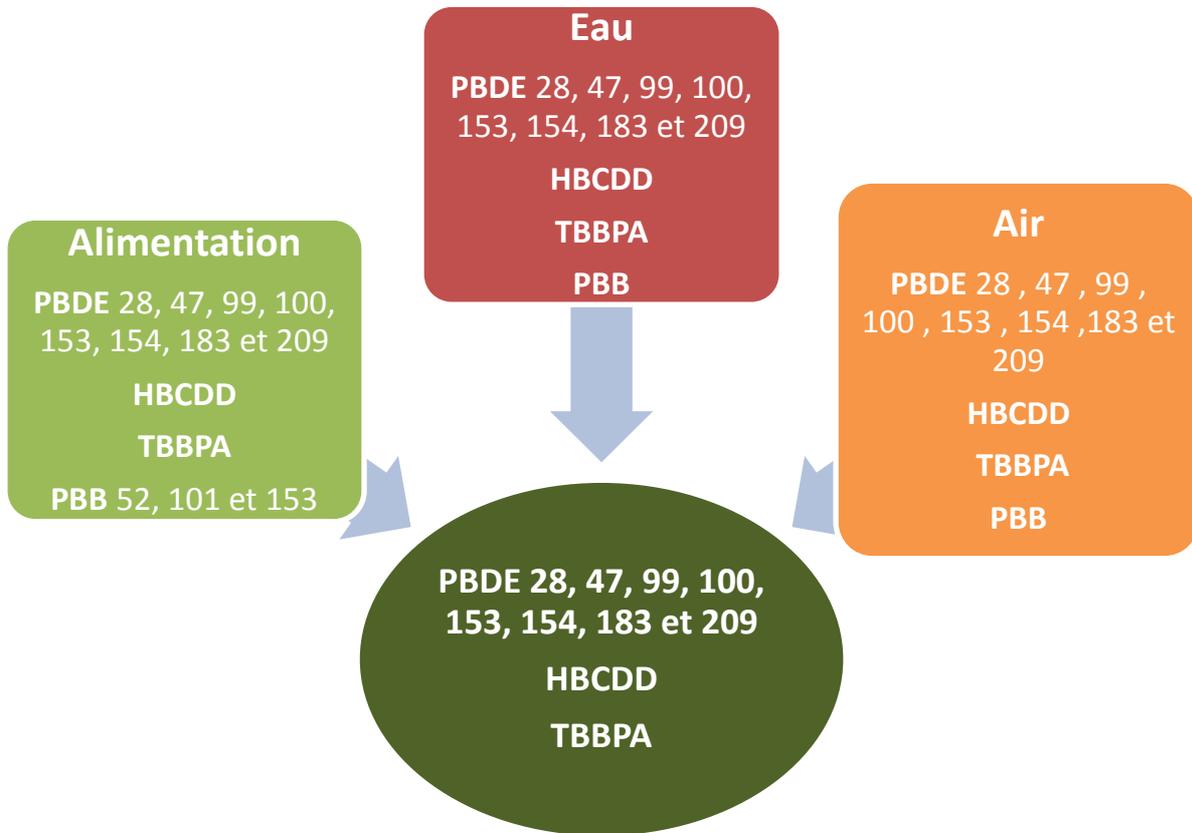


Figure 1 : Priorisation des substances et regroupement des données issus des différents milieux considérés

2 Résultats de l'expertise

2.1 Nomenclature et usage des composés polybromés

Les PBDE forment une famille de 209 congénères présentant la structure chimique suivante :

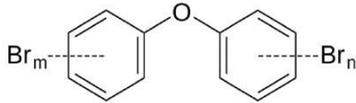


Fig. 2 : Structure générale des PBDE (m et n représentent le degré de bromation)

Les PBDE sont utilisés à la fois comme ignifuges additifs et réactifs dans la fabrication d'une grande variété de polymères tels que la mousse polystyrène, le polystyrène compact, la résine époxy, etc. Ils sont synthétisés sous la forme de mélanges commerciaux appelés pentabromodiphényléther (penta-mix), octabromodiphényléther (octa-mix) et décabromodiphényléther (déca-mix) dont la dénomination se réfère au type de congénère le plus représenté dans ces mélanges respectifs. Les mélanges penta et octa sont désormais interdits depuis 2003. Il est à noter que dans certaines études, les mélanges « penta-mix » sont nommés « penta-BDE ». Le penta-mix est également appelé mélange DE-71.

Le HBCDD peut contenir entre 70 et 95% de gamma-HBCDD et entre 3 et 30% d'alpha-HBCDD et bêta-HBCDD. 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.

Le TBBPA, synthétisé à partir du bisphénol A, est un retardateur de flamme utilisé comme réactif ou additif dans la préparation des résines époxydes, résines ABS et phénoliques.

2.2 Teneurs en polybromés dans l'air et les poussières

Les résultats des études recensées dans le tome 2 montrent que :

- Parmi les BDE, les BDE 47, 99, 100, 153, 154 et 209 sont les composés faisant l'objet du plus grand nombre de publications.
- Un nombre croissant d'études s'intéresse à la présence de « nouveaux » retardateurs de flammes utilisés comme substituts aux BDE dans les environnements intérieurs et extérieurs. La majorité des études disponibles concerne le HBCDD et le TBBPA.
- La majorité des études concerne la présence de retardateurs de flammes dans les poussières déposées. Peu de données relatives à la contamination de l'air extérieur ont été identifiées dans la littérature.
- Les données de contamination de l'air intérieur et des poussières se rapportent principalement aux logements. Quelques études présentant des données de contamination, notamment dans les écoles, les crèches et les bureaux ont été identifiées.

- En France, des données quantifiées dans l'air et/ou les poussières déposées dans les logements sont disponibles pour les composés suivants : BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 209 (Ecos-Habitat). Des données quantifiées dans les poussières déposées dans les logements mesurées sont également disponibles pour les composés suivants : BDE 28, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 119, 138, 183, 190 et pour le HBCDD (campagne de Greenpeace).

2.3 Teneurs en polybromés dans les aliments

L'exposition alimentaire aux bromés a été évaluée pour les populations suivantes :

- la population générale en France métropolitaine *via* l'Etude alimentation totale¹ (EAT2 2006-2010),
- les femmes enceintes de l'enquête Etude des déterminants pré- et post natals du développement de la santé de l'enfant (EDEN) lancée en 2003,
- les enfants non allaités de 0 à 3 ans en France métropolitaine *via* l'Etude alimentation totale infantile (2016).

Les données de contaminations alimentaires par des composés polybromés dans les études EAT2 et EATi portent sur les substances suivantes :

- Polybromobiphényl éthers (PBDE) : BDE28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209 ;
- Hexabromocyclododécane (HBCDD) : les trois congénères α , β et γ ;
- Polybromobiphényles : PBB52, 101, 153 ;
- Tétrabromobisphénol A (uniquement dans l'EATi).

2.4 Concentration dans les aliments

L'estimation des concentrations de ces substances dans les aliments dans la population générale en France métropolitaine est la suivante : la part des données censurées (congénères non détectés) pour les retardateurs de flamme bromés est très variable : de 7,1% pour le BDE-99 à 96,9% pour le BB-101. Les PBB (PBB-52, 101 et 153), certainement du fait de leur interdiction, sont globalement moins souvent détectés que les PBDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209).

Les plus fortes teneurs moyennes pour la somme des trois congénères de l'HBCD (alpha, bêta, et gamma) sont retrouvées dans les poissons, les charcuteries, les crustacés et mollusques et les viandes.

Pour la somme des trois congénères du PBB, les plus fortes teneurs sont retrouvées dans les huiles et margarines. Compte tenu des pourcentages élevés de congénères non détectés, les estimations sous l'hypothèse basse (LB) sont nulles pour un certain nombre de groupes d'aliments.

¹ EAT : Les « Etudes de l'Alimentation Totale » (EAT) sont des enquêtes nationales transversales conçues dans le but d'estimer l'exposition par ingestion à des composés chimiques. Elles incluent en particulier des analyses d'un grand nombre de substances portant sur des échantillons alimentaires représentatifs du régime alimentaire de la population étudiée. Elles s'appuient pour cela sur des enquêtes nationales sur les consommations alimentaires. Les EAT permettent d'identifier les substances pour lesquelles il existe, dans la population, un risque d'inadéquation d'apport (pour les minéraux) et/ou d'excès (pour les minéraux et les contaminants) et les aliments contribuant le plus à cet apport ou cette exposition.

Pour la somme des sept congénères du PBDE (hors BDE-209), les groupes d'aliments présentant les plus fortes teneurs sont les poissons, les crustacés et mollusques et le beurre. Pour l'ensemble des groupes d'aliments, les teneurs sont environ 4 à 12 fois plus basses que celles reportées pour l'Europe dans le rapport du JECFA² (JECFA 2006b). Ces différences peuvent être liées à l'interdiction en 2002 de certaines formulations par la publication d'une directive sur les équipements électroniques (2002/95/CE, 2002/96/CE, 2003/11/CE), avec mise en application au 1^{er} juillet 2006. Par ailleurs, les données utilisées par le JECFA en 2005 ne sont pas uniquement européennes, mais aussi nord américaines ; or les profils de PBDE utilisés aux Etats-Unis peuvent être très différents de ceux utilisés en Europe avant leur interdiction.

Lorsque le congénère BDE-209 est ajouté à la somme des sept congénères du PBDE, soit pour la somme des huit PBDE, s'ajoutent alors à ces groupes les plus contaminés le groupe des entremets et crèmes desserts, des sandwiches et casse-croûtes et les margarines.

2.5 Evaluation de l'exposition alimentaire dans la population générale en France hexagonale

Hexabromocyclododécane (HBCDD)

L'exposition moyenne journalière à la somme des trois congénères de HBCDD s'élève chez les adultes à 0,165 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse³ (0,091-0,351) et à 0,211 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,133-0,401).

Chez les enfants (de 3 à 17 ans), l'exposition moyenne s'élève à 0,237 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,152-0,402), et à 0,320 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,231-0,488).

Au 95^{ème} percentile, l'exposition s'élève chez les adultes à 0,391 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,194-1,335) et à 0,448 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,240-1,379). Chez les enfants (de 3 à 17 ans), l'exposition au 95^{ème} percentile s'élève à 0,616 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,326-1,490) et 0,734 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,406-1,638).

² Comité d'experts FAO/OMS sur les additifs alimentaires (JECFA)

³ LB et UB : On appelle données censurées les résultats inférieurs aux limites de détection (LOD) ou de quantification (LOQ). Une méthode de substitution, adaptée des recommandations de l'OMS (WHO 2013), a été utilisée pour traiter ces données. Elle consiste à encadrer la teneur réelle en utilisant les valeurs les plus basses (hypothèse basse ou lower-bound, LB) et les plus hautes (hypothèse haute ou upper-bound, UB) possibles : l'hypothèse basse est alors calculée en considérant que toutes les valeurs en-dessous de la LOD sont égales à 0 et celles situées entre la LOD et la LOQ sont égales à la LOD, tandis que l'hypothèse haute est calculée en considérant que toutes les valeurs en-dessous de la LOD sont égales à la LOD et celles situées entre la LOD et la LOQ sont égales à la LOQ.

Polybromodiphényléthers (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 et 183)

Chez les adultes, l'exposition moyenne à la somme des 7 congénères du PBDE s'élève à 0,202 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,144-0,235), et à 0,212 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,153-0,244).

Chez les enfants (de 3 à 17 ans), l'exposition s'élève à 0,313 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,252-0,389), et à 0,331 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,272-0,409).

Chez les adultes, l'exposition au 95ème percentile, s'élève à 0,636 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,411-0,787), et à 0,643 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,422-0,798).

Chez les enfants, l'exposition au 95^{ème} percentile s'élève à 0,868 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,548-1,268), et à 0,894 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,628-1,301).

Polybromodiphényléthers (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209)

Lorsque le congénère PBDE 209 est ajouté à la précédente somme, les niveaux d'exposition augmentent d'un facteur 2 à 3. Chez les adultes, l'exposition moyenne s'élève à 0,540 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,463-0,648), et à 0,550 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,472-0,659).

Chez les adultes, l'exposition au 95ème percentile s'élève à 1,164 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,892-1,419), et à 1,176 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,898-1,436). Chez les enfants, elle s'élève à 2,337 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (2,013-3,039), et à 2,368 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (2,037-3,086).

Chez les enfants, l'exposition moyenne s'élève à 1,008 ng/kg pc/j sous l'hypothèse basse (0,888-1,217), et à 1,026 ng/kg pc/j sous l'hypothèse haute (0,907-1,238).

2.6 Contribution des aliments à l'exposition dans la population générale en France hexagonale

HBCDD : les contributeurs majoritaires chez les adultes comme les enfants sont les charcuteries (27-29 %), la viande (15-21 %), les poissons chez les adultes (14 %) et les plats composés chez les enfants (14 %).

Polybromodiphényléthers (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 et 183) : les contributeurs majoritaires sont les poissons pour les adultes, comme pour les enfants (>33%). Ces expositions sont 12 à 15 fois plus basses que les estimations faites pour la population générale française en 2006 sur la base des données de consommation d'étude individuelle nationale des consommations alimentaires 1 (Inca 1) et de données de contamination à la fois françaises et internationales.

Polybromodiphényléthers (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209) : quelle que soit l'hypothèse, les plus forts contributeurs à l'exposition des adultes, comme des enfants, sont les entremets et crèmes dessert (15-23 %), les poissons (12-17 %), et les produits ultra frais laitiers (11-15 %).

En conclusion : en adoptant une démarche conservatrice, le 95^{ème} percentile d'exposition des enfants à l'ensemble des huit PBDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209), sous l'hypothèse haute est plus de 40 000 fois inférieur à la valeur retenue par le JECFA de 100 µg/kg pc/jour pour les deux congénères réputés les plus toxiques (BDE-47 et 99) en-dessous de laquelle aucun effet toxique n'apparaît. Cette exposition est également inférieure à la valeur de 10 ng/kg pc/j proposée par le comité d'experts spécialisé « résidus et contaminants chimiques et physiques » de l'ANSES pour caractériser le risque lié aux PBDE. Les PBDE ne présentent donc pas de risque sanitaire pour la population française en l'état actuel des connaissances. Néanmoins, il convient de poursuivre les recherches sur la toxicité de ces composés.

2.7 L'estimation des concentrations dans les aliments, dans la population des enfants de moins de 3 ans en France hexagonale est la suivante

Somme des HBCD : les concentrations mesurées dans les aliments infantiles sont très variables, avec des valeurs comprises entre 2,46 et 42,85 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse haute. Une valeur atypique est observée dans un échantillon de préparations 1^{er} âge avec une concentration de 307 pg.g⁻¹ poids frais (alors que les valeurs observées sur les autres préparations 1^{er} âge sont comprises entre 0,22 et 8,15 pg.g⁻¹ poids frais). Les teneurs moyennes les plus élevées pour la somme des HBCDD sont observées dans les desserts lactés infantiles (43 pg.g⁻¹ poids frais sous l'hypothèse basse et sous l'hypothèse haute) et dans les boissons lactées (23 pg.g⁻¹ poids frais sous l'hypothèse basse et sous l'hypothèse basse). Pour les aliments courants, les concentrations moyennes les plus élevées pour la somme des HBCDD sont trouvées dans les poissons (177 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse basse et 185 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse haute) et la charcuterie (140 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse basse et 150 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse haute).

TBBPA : les concentrations moyennes les plus élevées sont observées dans les viennoiseries (914 ng.kg⁻¹), puis dans les préparations 1^{er} et 2^e âge (entre 45 et 60 ng.kg⁻¹ selon l'hypothèse de traitement des données censurées), les volailles (42 ng.kg⁻¹ sous l'hypothèse basse et 54 ng.kg⁻¹ sous l'hypothèse haute) et le chocolat (32 ng.kg⁻¹ sous l'hypothèse basse et 62 ng.kg⁻¹ sous l'hypothèse haute). La concentration la plus élevée a été mesurée dans un échantillon de brioche et pain brioché (914 ng.kg⁻¹).

BDE-209 : les teneurs moyennes les plus élevées sont observées dans les desserts lactés et les céréales infantiles (avec respectivement 69,57 et 66,94 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse basse). Pour les aliments courants, les niveaux de contamination moyens les plus élevés sont observés dans les entremets et crèmes desserts (244 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse basse) et les margarines (105 pg.g⁻¹ en poids frais sous l'hypothèse basse).

Somme des sept PBDE : les teneurs moyennes les plus élevées sont observées dans les pots légume-viande ou légumes-poisson, les céréales infantiles et les desserts lactés (4,35 pg.g⁻¹ en poids frais, 3,67 pg.g⁻¹ en poids frais et 3,22 pg.g⁻¹ en poids frais respectivement sous l'hypothèse basse).

Les concentrations moyennes les plus élevées par groupe d'aliments sont trouvées dans les poissons avec 578 pg.g⁻¹ en poids frais (sous l'hypothèse basse).

2.8 Evaluation de l'exposition alimentaire dans la population des enfants de moins de 3 ans en France hexagonale

Somme des trois HBCDD : l'exposition moyenne journalière sous l'hypothèse haute est comprise entre 0,505 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 13-36 mois et 8,27 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 1-4 mois. Le 90^{ème} percentile s'élève entre 0,880 et 43,2 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse haute pour les mêmes classes d'âge. Le niveau de contamination atypique d'une des préparations infantiles 1^{er} âge explique ces fortes valeurs d'exposition chez les enfants âgés de 1-4 mois (consommateurs du lait concerné).

Chez les enfants les plus exposés (au-dessus du 90^{ème} percentile), l'exposition moyenne sous l'hypothèse haute se situe entre 1,16 et 54,8 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹.

TBBPA : sous l'hypothèse haute, l'exposition moyenne journalière est comprise entre 0,512 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 13-36 mois et de 9,46 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 1-4 mois sous l'hypothèse basse et entre 0,968 et 9,94 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse haute pour les mêmes classes d'âge. Le 90^{ème} percentile se situe entre 1,44 et 31,3 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse basse et entre 1,80 et 31,3 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse haute pour les mêmes classes d'âge.

Chez les enfants les plus exposés (au-dessus du 90^{ème} percentile), l'exposition moyenne se situe entre 2,49 et 39,2 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse basse et entre 2,87 et 39,2 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse haute.

BDE-209 : l'exposition moyenne journalière sous l'hypothèse haute est comprise entre 1,12 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 13-36 mois et 2,62 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ chez les enfants âgés de 1-4 mois. Le 90^{ème} percentile s'élève entre 1,88 et 3,91 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ sous l'hypothèse haute selon la classe d'âge retenue. Chez les enfants les plus exposés (au-dessus du 90^{ème} percentile), l'exposition moyenne sous l'hypothèse haute se situe entre 2,8 et 6,77ng.kg pc⁻¹.j⁻¹.

Somme des sept PBDE : l'exposition moyenne journalière sous l'hypothèse haute est comprise entre 0,448 et 0,926 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹. Le 90^{ème} percentile s'élève entre 0,694 et 1,56 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹. Chez les enfants les plus exposés (au-dessus du 90^{ème} percentile), l'exposition moyenne sous l'hypothèse haute se situe entre 1,32 et 1,78 ng.kg pc⁻¹.j⁻¹ pour les 7 PBDE selon les classes d'âge.

2.8 Contribution des aliments à l'exposition dans la population des enfants de moins de 3 ans en France hexagonale

Jusqu'à l'âge de 6 mois les contributeurs majeurs à l'exposition **aux HBCDD** sont les préparations infantiles 1^{er} âge puis 2^{ème} âge.

A l'âge de 5-6 mois, les boissons lactées et les desserts lactés infantiles apparaissent également comme contributeurs majeurs en plus des préparations 2^{ème} âge.

Pour la classe des enfants âgés de 7-12 mois, les contributeurs sont les mêmes que chez les 5-6 mois, auxquels s'ajoutent les pots de légumes-viande ou légumes-poisson.

Au total, la part de l'alimentation infantile représente de 84 à 100% des apports jusqu'à l'âge de 12 mois.

Enfin, chez les enfants âgés de 13-36 mois, la charcuterie apparait comme contributeur majeur. Chez les plus exposés, on retrouve les mêmes contributeurs jusqu'à 12 mois. En revanche, chez les enfants âgés de 13-36 mois, les charcuteries n'apparaissent plus comme contributeurs majeurs. Mais les boissons lactées, les desserts lactés infantiles et les poissons deviennent des contributeurs majeurs dans cette classe d'âge.

Pour le TBBPA, jusqu'à 12 mois, les préparations infantiles 1^{er} et 2^e âge sont les contributeurs majeurs à l'exposition. Chez les enfants âgés de 13-36 mois, les contributeurs majeurs sont les viennoiseries (56%) et les laits de croissance (26%). Chez les plus exposés, les contributeurs majeurs restent globalement inchangés, sauf pour les laits de croissance qui ne sont plus contributeurs majeurs chez les enfants âgés de 13-36 mois.

PBDE : sous l'hypothèse basse (LB), les contributeurs majeurs du BDE-209 sont :

les préparations infantiles 1^{er} âge puis 2^{ème} âge (avec 94% des apports des enfants âgés de 1-4 mois pour les préparations 1^{er} âge , 65% des apports pour les préparations 2^{ème} âge chez les enfants âgés de 5-6 mois et 45% des apports pour les préparations 2^{ème} âge chez les enfants âgés de 7-12 mois,) : les desserts lactés infantiles (14% des apports des enfants âgés de 5-12 mois), l'ultra frais laitier (14% chez les enfants âgés de 7-12 mois et 33% chez les enfants âgés de 13-36 mois) et les entremets et crèmes dessert (21% chez les enfants âgés de 13-36 mois).

Sept PBDE : Jusqu'à 12 mois, les contributeurs majeurs à l'exposition sont les préparations infantiles 1^{er} âge puis 2^{ème} âge : 97% des apports chez les 1-4 mois pour les préparations 1^{er} âge et 72% des apports pour les préparations 2^{ème} âge chez les enfants âgés de 5-6 mois (40% chez les enfants âgés de 7-12 mois). A partir de 7 mois, certains aliments courants contribuent de façon majeure à l'exposition aux 7 PBDE : les poissons (respectivement 12 et 27% pour les enfants âgés de 7-12 mois et de 13-36 mois) et l'ultra frais laitier (11% pour les enfants âgés de 7-12 mois et 16% pour les enfants âgés de 13-36 mois).

En conclusion : les marges de sécurité (MOS) liés à l'exposition alimentaire ont été calculées en utilisant la BMDL₁₀ de l'EFSA pour le BDE-209 (1700 µg.kg pc⁻¹.j⁻¹). Ces marges sont comprises entre 670 000 et 1 600 000 en considérant l'exposition moyenne, et entre 450 000 et 960 000 en considérant l'exposition au 90^{ème} centile. Ces marges sont donc largement supérieures à la valeur de 2,5 proposée par l'EFSA.

Aucun dépassement de la dose journalière tolérable (DJT) n'est observé pour la somme des sept PBDE, quelle que soit l'hypothèse retenue. Sous l'hypothèse haute (UB), le 90^{ème} centile d'exposition représente à peine 15% de la DJT, quelle que soit la classe d'âge considérée.

Sur la base des connaissances actuelles et des données disponibles, l'exposition alimentaire de la population infantile au BDE-209, à la somme des HBCDD, à la somme des sept PBDE, ainsi qu'au TBBPA est jugée tolérable.

2.9 Teneurs en polybromés dans les eaux et milieux associés

Une note d'appui scientifique et technique (AST) relative à la présence de composés polybromés dans les eaux continentales et les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) a été publiée par l'Anses en 2014⁴.

Outre les questions relatives aux propriétés physico-chimiques, aux sources de contamination et devenir dans l'environnement, aux méthodes analytiques, procédés de traitement des EDCH, cette note d'AST présente une synthèse bibliographique des concentrations des PBDE, des PBB et du HBCDD et du TBBPA dans les eaux continentales et EDCH, documentée au niveau national et international, sur la période allant de janvier 2000 à février 2014.

L'analyse des données de la littérature internationale concernant la contamination des milieux aquatiques par les composés polybromés 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.

Par ailleurs, cette note s'appuie sur les informations issues des bases de données françaises sur l'eau. Parmi les 80481 résultats disponibles dans les bases de données SISE-Eaux et ADES pour la période 2000-2013, 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.

Les nouvelles données recueillies pour la période 2014-2015 à l'occasion de la rédaction du Tome 2 du rapport relatif aux composés polybromés ne remettent pas en cause les conclusions de la note d'AST publiée en 2014.

Il apparaît que les concentrations dans les boues d'épuration et sédiments sont variables selon les composés considérés. Le BDE-209 est le congénère de la famille des PBDE majoritaire dans ces matrices.

En conclusion : compte tenu de leurs propriétés hydrophobes et lipophiles et de leur faible probabilité de présence dans les EDCH, 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, les sédiments et boues d'épuration étant des matrices plus pertinentes.

⁴ <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2009sa0331-11.pdf>

3 Données de biosurveillance

3.1 Principales conclusions de l'expertise collective de l'INSERM intitulée «Reproduction et environnement» (2011)

La présence de plusieurs représentants de cette classe de polluants chimiques dans certains fluides et tissus biologiques humains est avérée. Dans le sérum ou le lait maternel, les teneurs observées sont, de façon générale, de l'ordre de quelques ng/g de lipide. Une tendance à une diminution des niveaux d'imprégnation a été rapportée pour les principaux congénères de type PBDE depuis le début des années 2000, correspondant à un arrêt de la production et de l'utilisation des deux mélanges industriels penta- et octa- BDE. En revanche, cette observation ne concerne pas le BDE 209, le HBCDD ou encore le TBBPA, les données disponibles concernant ces deux dernières substances sont extrêmement limitées voire inexistantes.

Si les quelques congénères PBDE les plus abondants ont fait l'objet de plusieurs études, il est à noter un manque très net de données concernant les composés qui, par ailleurs, restent ceux autorisés aujourd'hui en tant que retardateurs de flamme, incluant le déca-BDE, le HBCDD et le TBBPA, en termes d'exposition, d'imprégnation, de métabolisme, pharmacocinétique, et de lien avec certains paramètres cliniques.

3.2 Description des populations françaises étudiées

Les données de biosurveillance relatives à l'exposition de la population française aux retardateurs de flamme polybromés concernent les deux études de cohortes ELFE et PELAGIE, composées de femmes enceintes, recrutées sur la période allant de 2002 à 2007.

Cohortes ELFE et PELAGIE

Les niveaux d'imprégnation par les retardateurs de flamme polybromés (RFB) observés dans le cadre du volet périnatal de 2002 à 2007 étaient du même ordre de grandeur, voire inférieurs à ceux mesurés dans les études françaises antérieures. Cette baisse pourrait s'expliquer par une diminution de l'exposition depuis les années 2000, à la suite de la mise en place de l'utilisation de certains RFB, en particulier pour les PBB qui ne sont plus produits, ni utilisés en Europe. Cette diminution était particulièrement marquée pour le BDE 209 dont les restrictions d'usage ont été mises en place en 2008, à la suite des précédentes études réalisées en France. Compte tenu du nombre limité de données d'imprégnation disponibles pour les HBCDD, il n'a pas été possible de constater une éventuelle tendance séculaire en France des niveaux d'imprégnation pour cette famille de RFB.

4 Données disponibles sur les dangers des retardateurs de flamme polybromés

4.1 Classification sur la cancérogénicité

PentaBDE (mélange commercial) :

Molécules de classe D : substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme (Integrated Risk Information System, (IRIS), US EPA, dernière révision 1990).

BDE 209

Molécule de classe C : substance à possibilité cancérogène pour l'homme. (IRIS, US EPA, 2004).

Groupe 3 : inclassable quant à sa cancérogénicité (Classification du CIRC, 1999).

Les congénères moins bromés sont considérés en classe D (US EPA, 2004).

Le TBBPA évalué par le CIRC est classé possiblement cancérogène pour l'Homme (classe 2A, en préparation).

4.2 Classification en tant que perturbateur endocrinien

Les BDE99, 100 et 209 sont classés en tant que perturbateur endocrinien de catégorie 2 selon la classification DHI⁵.

4.3 Valeurs de référence existantes

Il n'existe pas de valeurs de référence (Valeur toxicologique de référence, Valeur guide de qualité de l'air intérieur ou Valeur limite d'exposition professionnelle) définies par l'Anses pour ces substances.

Les valeurs de référence proposées par les principaux organismes et institutions reconnus au niveau national ou supranational disponibles dans les bases de données toxicologiques sont détaillées dans le tome 3 du rapport.

Concernant les PBDE faiblement bromés (penta-mix et octa-mix), une VTR aiguë pour la voie orale de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ est proposée sur la base d'une réduction du niveau d'hormone thyroïdienne T4 dans les sérums (foetus de rat) ainsi qu'une VTR pour une exposition intermédiaire par voie orale de $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ sur la base d'un effet hépatotoxique observé chez le rat (Agency for Toxic Substances and Disease registry, ATSDR (2015)). Il n'y a pas de VTR proposée pour une exposition chronique par voie orale.

Pour une exposition par inhalation, une VTR de $0,006 \text{ mg.m}^{-3}$ a été proposée par l'ATSDR en 2015, sur la base d'un effet thyroïdien observé chez le rat.

⁵ La commission européenne a demandé au *DHI water and environment* de dresser une liste de substances prioritaires par rapport à leur caractéristique PE pour une évaluation ultérieure

Concernant le Déca-mix, une VTR pour une exposition intermédiaire pour la voie orale de $10 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ a été proposée par l'ATSDR en 2015, sur la base d'une toxicité développementale observée chez le rat.

Pour sept PBDE, l'EFSA (EFSA, 2011) propose une dose journalière tolérable de $10 \text{ ng.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour une exposition périnatale chez le rat par voie orale, sur la base d'effets neuro-développementaux.

Pour l'HBCDD, l'EFSA (EFSA, 2011) propose une dose journalière tolérable de $3000 \text{ ng.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour une exposition chez la souris par voie orale, sur la base d'effets neuro-développementaux.

Concernant le Penta BDE (mélange commercial ou penta-mix), l'US EPA (1987) propose une VTR de $0,002 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par la voie orale pour un effet à seuil fondée sur la base d'une induction des enzymes hépatiques, suite à une exposition subchronique observée chez le rat. Pour une exposition par inhalation et pour un effet à seuil, l'US EPA ne propose pas de VTR.

Concernant le BDE 47, l'US EPA (2008) propose une VTR de $0,0002 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par voie orale pour un effet à seuil, sur la base d'effets sur le neurocomportement observés chez la souris, après une administration unique par gavage.

Concernant le BDE 99, l'US EPA (2008) propose une VTR de $0,0001 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par voie orale pour un effet à seuil, sur la base d'effets sur le neurocomportement observés chez la souris, après une administration unique par gavage.

Concernant le BDE 153, l'US EPA (2008) propose une VTR de $0,0002 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par voie orale pour un effet à seuil, sur la base d'effets sur le neurocomportement observés chez la souris, après une administration unique par gavage.

Concernant le BDE 209, l'US EPA (2008) propose une VTR de $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par voie orale pour un effet à seuil, sur la base d'effets sur le neurocomportement observés chez la souris, après une administration unique par gavage.

Autres valeurs de référence

Il n'existe pas de dose journalière tolérable référencée sur la liste ESCO⁶ de l'EFSA.

5 Données postérieures aux rapports d'expertise (INSERM (2011) et EFSA (2013))

Le rapport d'expertise collective intitulé «Reproduction et environnement» de l'INSERM comporte un chapitre dédié aux retardateurs de flamme polybromés. L'EFSA a également publié des rapports sur les composés priorités (PBDE et HBCDD en 2011, TBBPA en 2013).

⁶ ESCO: projet de coordination scientifique de l'EFSA

Ces rapports ont permis d'identifier les effets pris en compte dans la recherche bibliographique et dont la synthèse est présentée dans le tome 3 du rapport : effets sur les fonctions de reproduction, sur la fonction thyroïdienne, sur le métabolisme, effets sur le cancer, sur les fonctions immunitaires, sur le neurodéveloppement et le foie.

Une synthèse des résumés publiés après 2010 (date de fin de la bibliographie de l'INSERM) figure ainsi dans le tome 3 du rapport.

Les données récentes obtenues sur l'animal indiquent que les RFB exercent une toxicité principalement sur les fonctions hépatiques, hormonales, reproductives mâles et femelles, nerveuses et immunitaires. Certains composés peuvent s'accumuler dans l'organisme. Les données sur la cancérogénicité sont encore limitées, mais les PBDE, les PBB ou les HBCDD ne sont pas considérés comme étant génotoxiques. Les études épidémiologiques sont difficilement interprétables du fait des limites méthodologiques qu'elles soulèvent.

Effets sur la thyroïde :

Les études animales montrent des effets des composés polybromés sur la fonction thyroïdienne et sur leur possible impact indirect sur la fonction de reproduction, compte tenu des interrelations entre ces deux fonctions. D'autres études réalisées chez les poissons et amphibiens ont permis d'affirmer que les retardateurs de flamme bromés ont un effet sur l'axe hypothalamo-thyroïdien. Cependant, ces effets semblent variables selon l'espèce, le produit testé ou le mode d'exposition, ce qui pose la question de savoir précisément à quel niveau de l'axe se produit cette interférence. Par ailleurs, il est pour l'instant impossible d'établir un lien entre les effets développementaux ou sur la reproduction de ces molécules et les anomalies observées de l'axe thyroïdien.

Plusieurs études chez l'Homme se sont intéressées aux liens possibles entre une exposition aux PBDE et des modifications des concentrations circulantes en hormones thyroïdiennes (HT) et/ou TSH. La plupart des études portent sur des expositions chez la femme enceinte ou en période néonatale. Les résultats divergent entre les différentes études et, bien souvent, seul un effectif limité est inclus dans l'étude, limitant ainsi la portée des conclusions.

Actuellement, il est encore difficile de caractériser chez l'Homme la toxicité chronique de ces composés, souvent étudiés sous forme de mélanges dans les études expérimentales, et dont les mécanismes d'action sont différents. Au sein de la famille des PBDE, la toxicité et la stabilité des composés tend à décroître avec l'augmentation du nombre d'atomes de brome.

Effets cancérogènes :

Une récente étude de cancérogénicité du *National Toxicology Program (USA)* de 2 ans (Harvey *et al.*, 2015) a révélé que l'exposition au TBBPA était associée à une nette augmentation du développement des tumeurs utérines, en particulier les cancers utérins, chez le rat. Les caractéristiques morphologiques et moléculaires des cancers de l'utérus chez les rats exposés au TBBPA ressemblent aux tumeurs de haut grade de type I observées chez les femmes, suggérant que l'exposition au TBBPA pourrait augmenter le risque de cancer.

Effets neurocomportementaux : plusieurs études humaines montrent des liens entre exposition aux PBDE et effets neurocomportementaux. Les résultats, parfois imprécis, du fait des effectifs, de la présence d'autres contaminants et d'effets simultanés par exemple sur la thyroïde, doivent être confortés.

D'autres recherches sont nécessaires pour appréhender la neurotoxicité des PBDE. Les coexpositions doivent ainsi être prises en compte. Les différents composés étudiés présenteraient des effets neurotoxiques différents.

3 Conclusions et perspectives

Les composés polybromés sont couramment utilisés comme retardateurs de flamme dans la fabrication de meubles et matériels électroniques. Il s'agit de composés lipophiles, qui donc ont tendance à s'accumuler dans les tissus biologiques riches en lipides.

Ainsi les aliments riches en lipides, et les poissons, constituent, chez l'Homme, une source majoritaire d'exposition *via* l'alimentation. Par ailleurs, les composés polybromés peuvent être présents dans l'environnement intérieur, qu'ils soient émis par volatilisation à partir de mousses ou par abrasion d'équipements présents dans le bâti. Ils se retrouvent ainsi dans l'air intérieur et les poussières des habitations. L'ingestion de poussières semble être une voie d'exposition importante, notamment chez les enfants.

L'usage des composés de la famille des polybromés est encadré par le Règlement REACH et/ou des réglementations sectorielles. La persistance dans l'environnement de certains composés polybromés (pentabromodiphényléther, tétrabromodiphényléther, hexabromodiphényléther, héptabromodiphényléther, HBCDD) malgré leur interdiction peut être à l'origine d'expositions humaines dont on peut craindre qu'elle soit durable. La présence de certains composés dans le lait maternel et le sang rapportée dans des études en Europe est à mettre en rapport avec la persistance de sources d'exposition.

Les effets toxiques des polybromés sur l'Homme ne sont actuellement pas confirmés. Seules des études sur des animaux mettent en évidence des effets potentiels perturbateurs endocriniens, neurotoxiques ou cancérigènes. Les polybromés ne présenteraient pour l'heure qu'une faible toxicité avérée pour l'Homme mais des travaux complémentaires sont nécessaires pour mieux documenter ces effets, les expositions et évaluer les risques potentiels pour la santé qui pourraient en découler.

Au terme de cette analyse, certains composés bromés tels que les BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209, le TBBPA et l'HBCDD ont été considérés par les experts comme pouvant justifier une évaluation. Au titre de la Stratégie Nationale sur les Perturbateurs Endocriniens 2017 (SNPE 2017), le BDE-47 a ainsi été retenu en vue d'une évaluation de son potentiel PE pour l'Homme et pour l'environnement.

Dr Roger GENET

Connaissances relatives à la réglementation, à l'identification, aux propriétés chimiques, à la production et aux usages des substances de la famille des polybromés et particulièrement du 2,2',4,4'-tétrabromodiphényl éther (n° CAS : 5436-43-1) et du décabromodiphényléther (décaBDE) (n°1163-19-5).

Saisine « n°2009-SA-0331 »

Tome 1

Version d'août 2017

Mots clés

Déca-BDE, tétra-BDE, reprotoxicité, perturbation endocrinienne, usages, réglementation.
Déca-BDE, tétra-BDE, reprotoxicity, endocrine disruption, uses, regulation.

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPES DE TRAVAIL « PERTURBATEURS ENDOCRINIENS »

Président

M. Claude EMOND – Université de Montréal, Canada

Vice-président

M. Jean-Pierre CRAVEDI - Directeur de Recherche - INRA

Membres

M. Jean-Philippe ANTIGNAC - Ingénieur analyste - ONIRIS, LABERCA

Mme Martine APPLANAT-Directeur de recherche – INSERM.

M. Brice APPENZELLER - Responsable de laboratoire de biomonitoring - Centre de Recherche Public en Santé, Luxembourg

M. Rémy BEAUDOUIN-Chargé de recherche - INERIS.

M. Luc BELZUNCES – Directeur de recherche – Laboratoire de Toxicologie Environnementale, UR 406 A&E, INRA

Mme Marie-Chantal CANIVENC-LAVIER-Chargé de recherche-INRA.

M. Nicolas CHEVALIER-Médecin endocrinologue-Praticien hospitalier- CHU de Nice.

Mme Cecile CHEVRIER –Chargé de recherche-INSERM.

Mme Martine CLAUW - Toxicologue-vétérinaire - INPT/ENVT, Université de Toulouse

Mme Elisabeth ELEFANT - Médecin spécialisé en tératologie humaine - Centre de référence sur les Agents tératogènes - AP-HP hôpital Armand Trousseau, Paris

Mme Florence EUSTACHE - Médecin - CECOS, AP-HP, Hôpital Jean Verdier, Paris

M. René HABERT - Professeur des universités - Université Paris Diderot

Mme Brigitte LE MAGUERESSE-BATTISTONI - Directeur de Recherche – INSERM

Mme Sakina MHAOUTY- KODJA - Directeur de recherche – CNRS.

M. Christophe MINIER - Ecotoxicologue - Université du Havre

M. Luc MULTIGNER - Médecin épidémiologiste – INSERM

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340.

M. Patrick THONNEAU - Médecin - INSERM

Mme Catherine VIGUIE – Vétérinaire – Directrice de Recherche INRA

Comité d'experts spécialisé

CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence ».

Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

Vice-président

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail à l'INRS – Médecine du travail, toxicologie, reprotoxicité

Membres

M. Marc BARIL - Professeur associé à l'Université de Montréal – Chimiste toxicologue, VLEP

M. Sylvain BILLET – Enseignant chercheur / maître de conférence en toxicologie à l'Université du Littoral Côte d'Opale – Toxicologie respiratoire, nanomatériaux

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Pharmacien toxicologue, toxicologie générale - VTR

Mme Anne CHEVALIER – Epidémiologiste retraitée de l'Institut de Veille Sanitaire

M. François CLINARD – Epidémiologiste à l'Institut de Veille Sanitaire – Pharmacien toxicologue, épidémiologie, évaluation des risques sanitaires

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies de IARC (IMO) Centre International de Recherche sur le Cancer - Docteur es science en biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à l'Institut de Veille sanitaire – Docteur es science en biochimie, toxicologie, VLEP

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Guillaume GARCON – Professeur de toxicologie à l'Université de Lille 2 – Toxicologie générale, cancérologie, modèles expérimentaux, toxicologie respiratoire, pollution atmosphérique

M. Ludovic LE HEGARAT – Chef d'unité adjoint Toxicologie des contaminants - Anses – Laboratoire de Fougères- Toxicologie, génotoxicité, nanomatériaux

M. Karim MAGHNI – Professeur sous octroi agrégé à l'Université de Montréal – Toxicologie, immunologie, asthme, allergies, nanomatériaux

Mme Véronique MALARD – Ingénieur chercheur en toxicologie au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Centre de Marcoule. – Toxicologie « *in vitro* », biologie cellulaire, nanotoxicologie, protéomique.

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue au Service de santé des armées

M. Jean-Paul PAYAN – Chef du laboratoire Pénétration Cutanée, Cinétique et Métabolisme à l'INRS, Nancy – Pharmacien toxicologue, toxicocinétique

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Alain SIMONNARD – Chef de département à l'INRS, Nancy - Pharmacien toxicologue, toxicologie générale et reprotoxicité, anatomopathologie

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève – Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

Mme Lydie SPARFEL – Professeur à l'Université de Rennes 1 / IRSET 'Institut de Recherche en Santé, Environnement et Travail' UMR INSERM 1085– Pharmacien

Toxicologue, immunotoxicologie, toxicogénomique, cancérologie, biologie cellulaire et moléculaire

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS – Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité



SOMMAIRE

Sigles et abréviations	7
Liste des tableaux.....	9
1 Contexte, objet et modalités d'élaboration du rapport	10
1.1 Contexte et objet du rapport.....	10
1.2 Modalités de traitement.....	11
1.2.1 Moyens mis en œuvre et organisation	11
1.3 Méthodologie	11
1.4 Rappels concernant la nomenclature des composés polybromés	13
1.4.1.1 Généralités sur les polybromodiphényléthers (PBDE)	13
1.4.1.2 Généralités sur l'hexabromocyclodécane (HBCDD)	14
1.4.1.3 Généralités sur le Tétrabromobisphénol A (TBBPA)	15
2 Identification – Propriétés chimiques – Réglementation - Production – Usages	16
2.1 Le 2,2',4,4'-tétra-BDE	18
2.1.1 Identité de la substance	18
2.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	19
2.1.3 Synthèse du tétra-BDE	20
2.1.4 Réglementation.....	21
2.1.5 Résultats de l'enquête de filières	23
2.1.6 Résultats de l'extraction des bases de données	28
2.2 Le décabromodiphényléther (déca-BDE).....	28
2.2.1 Identité de la substance	28
2.2.2 Propriétés physico-chimiques du déca-BDE	29
2.2.3 Synthèse du déca-BDE	30
2.2.4 Réglementation.....	30
2.2.5 Résultats de l'enquête de filières	32
2.2.6 Résultats de l'extraction des bases de données	40
ANNEXES.....	44

Sigles et abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BNPC : Base nationale des produits et compositions

CAS : Chemical Abstract Service

CE : Commission européenne

CLP : Classification, Labelling, Packaging

CSST : Commission de la santé et de la sécurité au travail

CTIF : Centre Technique des Industries de la Fonderie

CTTN : Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage

ECHA : Agence européenne des produits chimiques

EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments

EINECS : European INventory of Existing commercial Chemical Substances

ERS : Evaluation des risques sanitaires

EU RAR : EUropean Risk Assessment Report

FCBA : Institut technologique forêt cellulose bois – construction ameublement

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HPV : High Production Volume

HSDB : Hazardous Substances Data Bank

INRS : Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

INSEE : Institut national de la statistique et des études économiques

INSERM : Institut national de la santé et de la recherche médicale

Koc : coefficient d'adsorption du sol

Kow : coefficient de partage octanol-eau

LD : limite de détection

LIE : limite inférieure d'explosivité

LSE : limite supérieure d'explosivité

MRL : Method Reporting Limit

NAF : nomenclature des activités françaises

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

ONDEF : Organisation professionnelle des fabricants d'emballages en carton ondulés de France

PBDE : Poly Bromo Diphenyl Ether

PE : perturbateur endocrinien

PET: Poly Ethylene Terephthalate

PVC : Poly Vinyl Chloride

REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

SVHC : Substance of Very High Concern

SGH : système global harmonisé

SPE : Solid Phase Extraction

UCAPLAST : Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie

UE : Union européenne

US EPA : U.S Environmental Protection Agency



Liste des tableaux

Tableau 1. Identité des congénères de PBDE priorités	13
Tableau 2. Composition (%) des trois mélanges commerciaux de PBDE (CE, 2001, 2002, 2003)	14
Tableau 3. Détail des diastéréoisomères du mélange HBCDDs	15
Tableau 4 : Identité de la substance	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du tétra-BDE	19
Tableau 6 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie ainsi que par l'enquête de filières.....	24
Tableau 7 : Identité de la substance	28
Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du déca-BDE.....	29
Tableau 9: Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie ainsi que par l'enquête de filières.....	33
Tableau 10: Synthèse des produits contenant du déca-BDE à destination du grand public et/ou de la population professionnelle	40
Tableau 11: Résultats de l'extraction de la BNPC (août 2010) –mélanges utilisés par la population générale.....	41

1 Contexte, objet et modalités d'élaboration du rapport

1.1 Contexte et objet du rapport

En 2009, le ministère chargé de la santé a saisi l'Afssaps, l'Afssa, l'Afsset, l'InVS et l'INPES en vue d'une expertise sur la question des perturbateurs endocriniens (PE) entrant dans leurs champs de compétences respectifs. L'Inserm, pour sa part, a notamment été chargé de réaliser une expertise collective sur les effets de substances dites perturbateurs endocriniens en rassemblant et en analysant l'ensemble de la littérature scientifique disponible. Son rapport a été publié en 2011. Sur la base des substances identifiées par l'Inserm comme étant préoccupantes du fait de leur toxicité sur la reproduction et/ou leur action de perturbateurs endocriniens, l'Agence a été saisie, avec pour mission :

- de hiérarchiser les substances à étudier en priorité,
- d'identifier les produits et articles contenant des substances reprotoxiques ou susceptibles de l'être (perturbateurs endocriniens notamment),
- d'analyser et, si possible, de quantifier les voies d'exposition de la population générale à ces substances. Une analyse spécifique sera réalisée concernant les populations vulnérables et les personnes exposées à ces substances dans un cadre professionnel, à travers l'utilisation de produits destinés au grand public,
- de procéder à une évaluation des risques et des bénéfices (les bénéfices sanitaires attendus pour certains produits).

L'un des objectifs de ce travail est, *in fine*, d'identifier les substitutions possibles pour les produits ou substances pour lesquels un risque sanitaire aurait été mis en évidence en s'assurant que les candidats à la substitution identifiés aient pu faire l'objet d'une évaluation des risques préalable à leur autorisation.

Parmi les substances listées dans la saisine de la DGS de 2009 figuraient **les composés de la famille des polybromés**.

Le présent rapport vise à produire un état des connaissances relatives à la réglementation, à l'identification, aux propriétés chimiques, à la production et aux usages des substances de la famille des polybromés et particulièrement du 2,2',4,4'-tétrabromodiphényl éther (n° CAS : 5436-43-1) et du décabromodiphényléther (décaBDE) (n°1163-19-5). Il est complété par deux autres rapports : les titres de ces rapports sont rappelés ci-dessous :

— **Le premier tome** compile les propriétés physico-chimiques, les usages, l'identification, la production et la réglementation des congénères.

— **Le second tome** rassemble les données de contamination et d'exposition disponibles pour ces composés à l'Anses :

- synthèse bibliographique des données de concentration en composés organiques semi-volatils (COSV) dans les environnements intérieurs (air intérieur et poussières sédimentées) et extérieurs ;
- alimentation : consultation du rapport Étude de l'Alimentation Totale française 2 (EAT2) et Étude de l'Alimentation Totale infantile (EATi) ;

- eau : réalisation d'une synthèse à partir de la saisine n°2009-SA-0331 relative à la présence de composés polybromés dans les eaux continentales et les eaux destinées à la consommation humaine et actualisation bibliographique des données.

1.2 Modalités de traitement

1.2.1 Moyens mis en œuvre et organisation

Ce rapport a été rédigé par l'Anses sur la base de documents disponibles en interne à l'Agence ou publiés par d'autres organismes d'expertise. Les données figurant dans ces documents n'ont pas fait l'objet d'une évaluation spécifique; elles apportent des éléments intéressants concernant les dangers et les expositions associés aux retardateurs de flamme polybromés.

L'Anses a soumis ce rapport pour commentaires au Groupe de travail sur les « Perturbateurs endocriniens » ainsi qu'au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » en charge de l'instruction de la saisine de la DGS sur les perturbateurs endocriniens. Il a ainsi été discuté lors des réunions du GT « perturbateurs endocriniens » et de la réunion du CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence ». La version actuelle de ce rapport tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du GT et du CES.

1.3 Méthodologie

Compte-tenu de la disparité des données et du nombre important de congénères, **une priorisation** a été faite des substances de la famille des polybromés devant être incluses dans le présent rapport. Les effets des congénères pour lesquels des données de contamination dans les milieux entrant dans le champ de compétences de l'Agence (air, eau, alimentation) existent ont été étudiés, à savoir :

- les polybromodiphényléthers (PBDE), particulièrement les BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209 ;
- le tétrabisphténol A (TBBPA) ;
- l'hexabromocyclodécane (HBCDD).

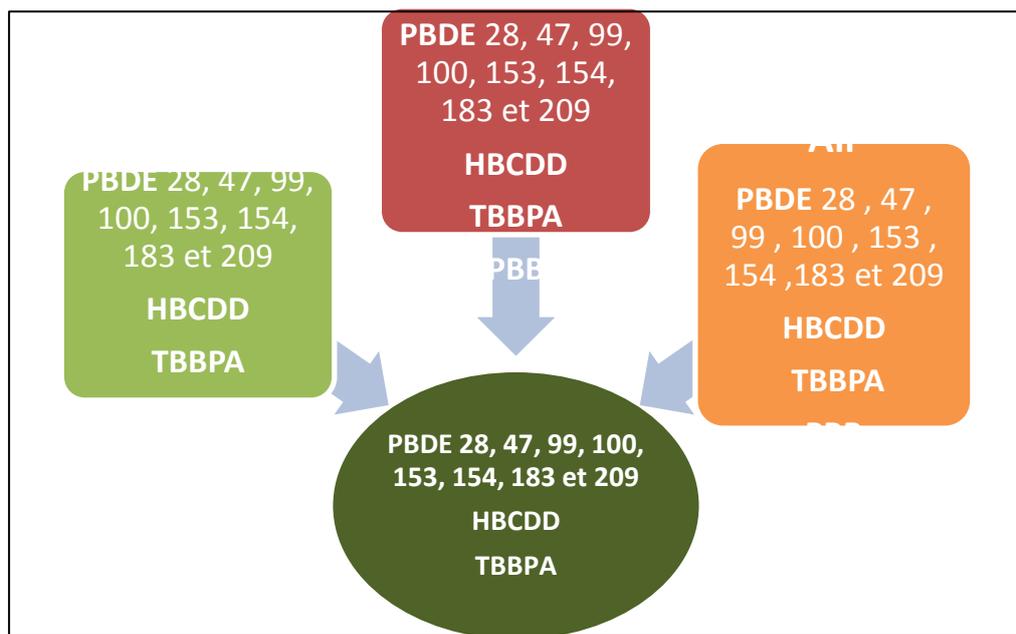


Figure 1. Stratégie de priorisation : mise en commun des données dans différents milieux

1.4 Rappels concernant la nomenclature des composés polybromés

Les composés polybromés retenus dans l'expertise sont des substances ignifuges utilisées comme retardateurs de flamme dans différents matériaux afin de répondre aux normes de sécurité incendie (matériaux de construction, d'ameublement mais aussi dans les appareils électriques et équipements électroniques).

1.4.1.1 Généralités sur les polybromodiphényléthers (PBDE)

Les PBDE constituent une famille de 209 congénères présentant la structure chimique suivante :

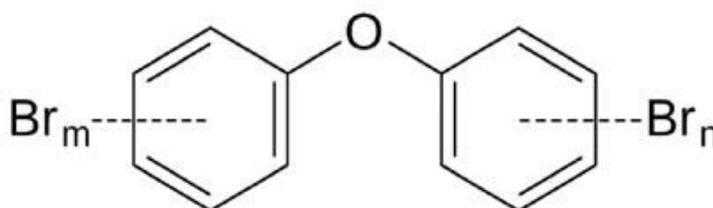


Figure 2. Structure générale des PBDE (m et n représentent le degré de bromation)

Les polybromodiphényléthers (PBDE) retenus dans l'expertise sont de formule brute $C_{12}H_{10-n}Br_nO$. Le nombre d'atomes de brome (noté n) peut aller de 1 à 10. Il existe donc dix groupes de congénères différents comprenant en tout 209 congénères individuels (Annexe 1 : Tableau regroupant les différents congénères de PBDE).

Le tableau suivant liste les dénominations, acronymes et numéros CAS des PBDE retenus dans ce rapport.

Tableau 1. Identité des congénères des PBDE priorisés

Dénomination chimique	Acronyme	N° CAS
2,4,4'-triBDE	BDE-28	41318-75-6
2,2',4,4'-tétraBDE	BDE-47	5436-43-1
2,2',4,4',5-pentaBDE	BDE-99	60348-60-9
2,2',4,4',6-pentaBDE	BDE-100	189084-64-8
2,2',4,4',5,5'-hexaBDE	BDE-153	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-hexaBDE	BDE-154	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE	BDE-183	207122-16-5
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaBDE	BDE-209	1163-19-5

Les PBDE sont synthétisés sous la forme de mélanges commerciaux appelés pentabromodiphényléther (penta-mix), octabromodiphényléther (octa-mix) et décabromodiphényléther (déca-mix) dont la dénomination réfère au type de congénère le plus représenté dans ces mélanges respectifs. Le tableau 2 ci-dessous en précise la composition.

Tableau 2. Composition (%) des trois mélanges commerciaux des PBDE (CE, 2001, 2002, 2003)

Congénères	Penta-mix	Octa-mix	Déca-mix
Tri-BDE	0-1	-	0,3-3
Tétra-BDE	24-38	-	-
Penta-BDE	50-62	0-0,5	-
Hexa-BDE	4-12	5,5-12	-
Hepta-BDE	-	42,3-58	-
Octa-BDE	-	26-36,1	-
Nona-BDE	-	8-14	-
Deca-BDE	-	0-3	97-98

Les mélanges penta et octa sont désormais interdits. **Il est à noter que dans certaines études, les mélanges « penta-mix » sont nommés « penta-BDE » d'où un risque de confusion.**

1.4.1.2 Généralités sur l'hexabromocyclodécane (HBCDD)

Le HBCDD est un mélange de trois principaux diastéréoisomères dont les formules sont présentées ci-dessous. Le HBCDD peut contenir entre 70 et 95 % de gamma-HBCDD et entre 3 et 30 % d'alpha-HBCDD et bêta-HBCDD. 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.

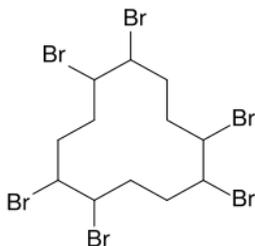
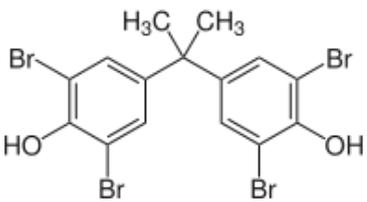
IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE	
Numéro CAS	25637-99-4
Nom	hexabromocyclodécane
Formule brute	$C_{12}H_{18}Br_6$
Formule (semi) développée	

Tableau 3. Détail des diastéréoisomères du mélange HBCDD

Composé	Acronyme	n° CAS
Hexabromocyclododécane α	HBCDD α	134237-50-6
Hexabromocyclododécane β	HBCDD β	134237-51-7
Hexabromocyclododécane γ	HBCDD γ	134237-52-8

1.4.1.3 Généralités sur le Tétrabromobisphénol A (TBBPA)

Synthétisé à partir du bisphénol A, le TBBPA est un retardateur de flammes (RF) utilisé comme réactif ou additif dans la préparation des résines époxydes, résines ABS et phénoliques. Il est notamment présent dans les cartes de circuits imprimés.

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE	
Numéro CAS	79-94-7
Nom	Tétrabromobisphénol A
Formule brute	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$
Formule (semi) développée	

2 Identification – Propriétés chimiques – Réglementation - Production – Usages

Cette partie présente les informations sur l'identité des composés et leurs propriétés physico-chimiques, recueillies dans la réglementation, les recherches bibliographiques (identification des composés, identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par les composés et les usages) et les enquêtes de filières. Ces enquêtes de filières ont été réalisées à l'aide d'un questionnaire adressé par courrier électronique aux industriels situés sur le territoire français.

Figure 3 : Généralités sur le statut réglementaire des polybromés au titre de l'application du Règlement (CE) N° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Familles		Composés	Acronyme	n° CAS	enregistré	Réglementation	Actions REACH en cours ou projet
PBDE	TriBDE (N = 24) n°CAS : 49690-94-0(BDE 16 à BDE 39)	2,4,4'-triBDE	BDE 28	49690-94-0 (BDE 16 à BDE 39)	pré-enregistrée échéance 30/11/2010	Arrêté 21/01/2010 contrôle additionnel sur la ressource en eau, Convention Stockholm. DCE : substances dangereuses prioritaires	n'est pas sur le marché de l'UE
	TétraBDE (N=42) n°CAS 40088-47-9 (BDE 40 à BDE 81)	2,2',4,4'-tétraBDE	BDE 47	5436-43-1	pré-enregistrée échéance 30/11/2010)		un RMOA est en cours par la France
	PentaBDE (N=46) n°CAS : 32534-81-9 (BDE 82 à BDE 127)	2,2',4,4',5-pentaBDE	BDE 99	60348-60-9	pré-enregistrée échéance 30/11/2010	Arrêté 21/01/2010 contrôle additionnel sur la ressource en eau	un RMOA est en cours par la France
		2,2',4,4',6-pentaBDE	BDE 100	189084-64-8	Non enregistrée		Arrêté 21/01/2010 contrôle additionnel sur la ressource en eau

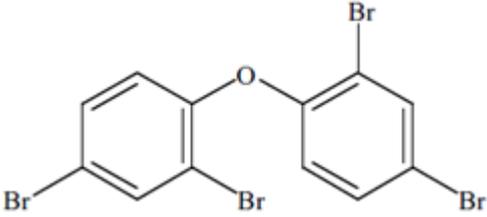
		Σ pentaBDEs	Σ pentaBDEs		pré-enregistrée 2008	Convention Stockholm. Restriction Annexe XVII REACH - Règlement POP depuis 2011	
	HexaBDE (N = 42) n°CAS : 36483-60-0 (BDE 128 à BDE 169)	2,2',4,4',5,5'-hexaBDE	BDE 153	68631-49-2	Non pré enregistré	Arrêté 21/01/2010 contrôle additionnel sur la ressource en eau, Convention Stockholm. DCE : substances dangereuses prioritaires	n'est pas sur le marché de l'UE
		2,2',4,4',5,6'-hexaBDE	BDE 154	207122-15-4	Non pré enregistré		
		Σ hexaBDEs	Σ hexaBDEs				
	HeptaBDE (N = 24) n°CAS : 68928-80-3 (BDE 170 à BDE 193)	2,2',3,4,4',5',6'-heptaBDE	BDE 183	207122-16-5	Non pré enregistré	Convention Stockholm. DCE : substances dangereuses prioritaires	n'est pas sur le marché de l'UE
	DécaBDE (N = 1) n°CAS 1163-19-5	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décaBDE	BDE 209	1163-19-5	enregistrée	Directive 2011/65/UE : interdiction dans équipements électriques et électroniques à des conc. > 0,1% en masse	PBT, inscrit à la liste candidate pour autorisation, SVHC,
	Σ BDEs	Σ BDEs	Σ BDEs				
Tétrabromobisphénol A	Tétrabromobisphénol A	Tétrabromobisphénol A	TBBPA	79-94-7	enregistrement REACH 2010	Convention Stockholm. DCE : substances dangereuses prioritaires	est inscrit au Corap (Danemark)
Hexabromocyclodécane	Hexabromocyclodécane	Hexabromocyclodécane α	HBCDD α	134237-50-6	pré-enregistrée (échéance 31/05/2018)		liste autorisation (annexe XIV), SVHC, liste candidate

n° CAS : 25637-99-4	Hexabromocyclododécane β	HBCDD β	134237-51-7	pré-enregistrée (échéance 31/05/2018)		liste autorisation (annexe XIV), SVHC, liste candidate
	Hexabromocyclododécane γ	HBCDD γ	134237-52-8	pré-enregistrée (échéance 31/05/2018)		liste autorisation (annexe XIV), SVHC, liste candidate
	HBCDD	HBCDD		pré-enregistrée (échéance 31/05/2018)		liste autorisation (annexe XIV), liste candidate

2.1 Le 2,2',4,4'-tétra-BDE

Cette substance entre dans le champ de la saisine de par sa classification en tant que potentiel perturbateur endocrinien de catégorie 2 (PE 2) selon les données européennes du DHI (DHI, 2007).

2.1.1 Identité de la substance

Tableau 4 : IDENTITE DE LA SUBSTANCE	
Numéros CAS	5436-43-1
Numéro CE (EINECS)	214-604-9
Nom (IUPAC)	2,2',4,4'-tétrabromo diphenyl éther
Synonymes ¹	2,2',4,4'-Tetrabrominated diphenyl ether BDE 47 2,2',4,4'-tétra-BDE Benzène, 1,1'-oxybis [2,4-dibromo-
Famille chimique	Polybromodiphénylether
Formule brute	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O
Formule (semi) développée	

¹ La terminologie française des synonymes a été utilisée

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du tétra-BDE

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Références 2
Forme physique (à T° ambiante)	semi visqueux	-	3
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	485.8	-	2,7,8
Point d'ébullition (°C)		-	
Point de fusion (°C)	79-82°C	-	2
Point éclair (°C)		-	
Limite inférieure d'explosivité (LIE)		-	
Limite supérieure d'explosivité (LSE)		-	
Pression de vapeur saturante (Pa)	2,5.10 ⁻⁴ Pa à 21°C	-	2,3
	2,9x10 ⁻⁴ Pa à 25°C		7
	1,8x10 ⁻⁵ Pa		4
Densité vapeur (air=1)		-	
Densité liquide		-	
Facteur de conversion		-	

[1] : Technical Pentabromodiphenyl Ether (32534-81-9) - Technical Octabromo diphenyl Ether (32536-52-0) - 2,2',4,4' Tetrabromo diphenyl Ether (5436-43-1) - 2,2',4,4',5-Pentabromo diphenyl Ether (60348-60-9) - 2,2',4,4',5,5'-Hexabromo diphenyl Ether (68631-49-2). National Institute of Environmental Health Sciences. Review of Toxicological Literature. Mars 2001.

[2] : Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (CAS No. 5436-43-1). U.S. Environmental Protection Agency. Juin 2008.

[3] : Diphenyl ether, pentabromo deriv. European Union Risk Assessment Report. European Chemical Bureau. Volume 5. European Communities. Août 2000.

[4] : Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATDSR). U.S. department of health and human services. Septembre 2004.

[7] : HSDB <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> octobre 2016

[8] : Chemspider <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2540817.html> octobre 2016

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Références 2
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	11x10 ⁻⁶ g.L ⁻¹	-	3
	15 x10 ⁻⁶ g.L ⁻¹	-	4
Log Kow	6,81	-	3,4
	6,77	-	3
	5,87-6,16	-	1,3
Koc (L.kg ⁻¹)		-	

- : absence de données

2.1.3 Synthèse du tétra-BDE

Le 2,2',4,4'-tétrabromo diphenyl éther est un polybromo diphenyl éther (PBDE) appartenant à la famille des substances ignifuges bromées.

La formule brute des PBDE (CAS n° 067774-32-7) est C₁₂H_{10-n}Br_nO, le nombre d'atomes de brome pouvant aller de 1 à 10. Il existe donc 10 groupes de congénères individuels et 209 congénères au total. (US EPA, 2010)

Le tétrabromo diphenyl éther (CAS n° 40088-47-9) possède 4 atomes de brome. Il existe 42 congénères possibles du tétra-BDE, nommés BDE-40 à BDE-81. (US EPA, 2010)

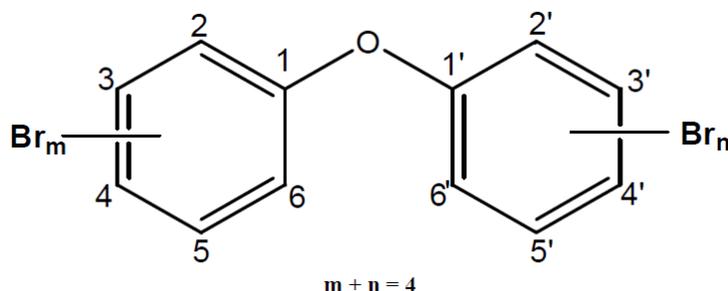


Figure 4 : Structure chimique du tétrabromo diphenyl éther

Les congénères du tétra-BDE les plus communément étudiés sont :

- Le BDE 47 correspondant au 2,2',4,4' BDE,
- Le BDE 49 correspondant au 2,2',4,5' BDE,
- Le BDE 66 correspondant au 2,3',4,4' BDE,
- Le BDE 71 correspondant au 2,3',4',6 BDE,
- Le BDE 75 correspondant au 2,4,4',6 BDE,
- Le BDE 77 correspondant au 3,3',4,4' BDE.

Le 2,2',4,4'-tétrabromodiphenyl éther, également appelé BDE-47 (US EPA, 2008) est un composé hydrophobe, possédant une stabilité élevée.

Les PBDE disponibles sur le marché ne sont pas des produits purs mais des mélanges de congénères. (US EPA 2004 ; EU RAR, 2000 ; NICNAS, 2007).³ Il existe ainsi trois principaux mélanges commerciaux de PBDE, leur dénomination étant à relier à leur composition (le congénère majoritaire donne le nom au mélange commercial) : (US EPA, 2004 ; NIEHS, 2001 ; ATSDR, 2004 ; EU RAR, 2000 ; NICNAS, 2007).

- Le ComDe-BDE (Décabromo diphényl éther commercial) composé à 83%, en masse, de brome, est un mélange de trois composés :
 - 97 à 98% de déca-BDE,
 - 0,3 à 3% de nona-BDE,
 - moins de 0,25% d'octa-BDE
- Le ComOcta-BDE (Octabromo diphényl éther commercial) composé à 79%, en masse, de brome. contient globalement 5 congénères différents mais sa composition peut varier. :
 - l'hexa-BDE (BDE-153, BDE-154) à des concentrations variant de 5,5% à 12%,
 - l'hepta-BDE (BDE-183) à hauteur de 42-44%,
 - l'octa-BDE (BDE-197, BDE-203) à des concentrations variant de 31% à 36%,
 - le nona-BDE (BDE-206) à des concentrations variant de <10% à 13,9%,
 - le déca-BDE (BDE-209) à des concentrations variant de 0,5% à 2,1%.
- Le ComPe-BDE (Pentabromo diphényl éther commercial) est un mélange de 3-4 congénères dont la composition dépend de la production :
 - le tétra-BDE (BDE-47, BDE-49, BDE-66) à hauteur de 24-38% dont 28% de BDE-47,
 - le penta-BDE (BDE-99, BDE-100) à hauteur de 50-62%,
 - l'hexa-BDE (BDE-153, BDE-154) à hauteur de 4-8% ou 4-12%,

Le 2,2',4,4'-tétrabromo diphényl éther (ou BDE-47) est donc présent à hauteur de 28% dans le pentabromo diphényl éther commercial. A température ambiante, cette préparation se présente sous la forme d'un liquide visqueux ou semi-solide.

Les processus de synthèse exacts des PBDE ne sont pas disponibles dans la littérature. Cependant, il apparaît que les PBDE sont synthétisés à partir du diphényl éther par bromation avec du brome élémentaire par une réaction de « Friedel-Crafts » (à base de fer pulvérulent). Le processus consiste à ajouter lentement le brome élémentaire au diphényl éther (soit pur, soit dissous dans un solvant) puis, après réaction complète, les résidus de bromure d'hydrogène sont enlevés. Le produit brut est ensuite filtré et distillé (dans le cas de l'ajout du brome au solvant) ou bien cristallisé, afin de séparer les impuretés du solvant. (EU RAR, 2000)

2.1.4 Réglementation

L'usage du 2,2',4,4'-tétra-BDE est encadré par :

- La directive 67/548/CEE et le Règlement (CE) n°1272/2008 (CLP),
- Le Règlement 757/2010/UE,
- La directive 2011/65/UE,

³ <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/information-sheets/existing-chemical-info-sheets/pbde-congeners-in-penta-and-octa-factsheet>

- La Directive 67/548/CEE du 27 juin 1997 et le Règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP du 16 décembre 2008 concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses (*Classification, Labelling, Packaging*).

Dans le cadre de la mise en place du système global harmonisé (SGH), le Règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP définit les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Le classement des substances dangereuses qui figurait dans l'annexe I de la Directive 67/548/CEE figure désormais dans l'annexe VI du Règlement CLP.

Le 2,2',4,4'-tétra-BDE n'a pas de classification harmonisée.

Dans le cadre du Règlement CLP, les fabricants et importateurs doivent notifier à l'ECHA les classifications et étiquetages des substances qu'ils mettent sur le marché (articles 39 à 42 du Règlement CLP). Toutes ces notifications sont regroupées dans une base de données, inventaire des classifications et étiquetages, tenu par l'ECHA⁴. Cette notification s'applique à toutes les substances mises sur le marché dans l'UE :

- si elles sont classées dangereuses, quelles que soient les quantités
- si elles ne sont pas classées « dangereuses » mais soumises à l'obligation d'enregistrement conformément au règlement REACH.

Bien qu'il ne suive pas la classification harmonisée, cet inventaire constitue toutefois une source centrale d'informations sur la classification et l'étiquetage des substances pour tous les utilisateurs de produits chimiques. Aucun notifiant n'a soumis d'auto-classification concernant le 2,2',4,4'-tétra-BDE.

Une analyse des meilleures options de gestion de risque (RMOA) est en cours de réalisation par la France.

- La 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. Décret n° 2013-988 du 6 novembre 2013 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements.

Une concentration maximale de 0,1% en poids de polybromo diphenyl éthers (dont le déca-BDE) est tolérée dans les matériaux homogènes. Cependant, dans cette directive, sont exemptées de la limitation prévue, les utilisations suivantes contenant les PDDE: les pièces détachées récupérées sur des dispositifs médicaux (y compris les dispositifs médicaux de diagnostic in vitro, les microscopes électroniques et leurs accessoires) et utilisées pour la réparation ou la remise à neuf de ces dispositifs médicaux ou appareils, à condition que ce réemploi s'effectue dans le cadre de systèmes de récupération inter-entreprises en circuit fermé et contrôlables et que chaque réemploi de pièces soit notifié aux consommateurs

- Le Règlement UE n° 757/2010 concernant les polluants organiques persistants, interdit la production, la mise sur le marché et l'utilisation du tétrabromo diphenyl éther soit

⁴ <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

en tant que tel, soit dans des préparations, soit sous forme de constituant d'articles. Par dérogation, la production, la mise sur le marché et l'utilisation sont autorisées dans les cas suivants :

- s'il est utilisé dans les équipements électriques et électroniques, il est régi par la directive 2002/95/CE ;
- s'il est présent non intentionnellement dans des substances, préparations ou articles et que sa concentration est inférieure à 10 mg/kg (0,001% en masse) dans des substances, des préparations ou des articles ou comme constituant des parties ignifugées de certains articles,
- si les articles le contenant étaient déjà utilisés dans l'Union européenne avant le 25 août 2010, ils sont autorisés.

2.1.5 Résultats de l'enquête de filières

Cette partie synthétise l'ensemble des informations recueillies à la fois par les recherches bibliographiques (identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par le 2,2',4,4'-tétra-BDE et les usages) et par l'enquête de filières réalisée à l'aide d'un questionnaire électronique adressé aux industriels présents sur le territoire français.

Production, distribution et importation du 2,2',4,4'-tétra-BDE Informations issues de la bibliographie

En 2003, *l'European Chemical Bureau* a estimé que la production mondiale de PBDE était de 40 000 tonnes par an, dont 30 000 de Déca-BDE, 6 000 d'OBDE et 3 000 de Pe-BDE. La demande globale en PBDE a fortement diminué au fil des années.

La production de ComPe-BDE a cessé en 1997 au sein de l'Union Européenne. (EU RAR, 2000)

La production de ComPe-BDE ayant pris fin en Europe et son usage ayant été interdit en 2004 (sauf dérogation, cf. § 3.1), l'Amérique du nord est un des seuls pays à continuer la production et l'utilisation de cette substance : notons que 98% de la production mondiale de ComPe-BDE est utilisée par l'Amérique du nord. (ATSDR, 2004).

Tonnages de la substance : résultats issus de l'enquête de filières

L'enquête de filières, menée auprès des industriels, a permis d'obtenir une liste non exhaustive d'entreprises concernées par le 2,2',4,4'-tétra-BDE.

Une entreprise a répondu à l'enquête en ligne. Elle n'a pas fourni de données précises sur les tonnages de 2,2',4,4'-tétra-BDE mis en œuvre.

Identification des usages et des secteurs d'activités

Vingt-cinq secteurs d'activités ont été recensés comme étant potentiellement concernés par le 2,2',4,4'-tétra-BDE en France. Le tableau 4 liste ces secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie et dans l'enquête réalisée auprès des industriels.

Tableau 5 : Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie ainsi que par l'enquête de filières

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par le 2,2',4,4'-tétra BDE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autres
13.92Z : Fabrication d'articles textiles, sauf habillement	X							
13.93Z : Fabrication de tapis et moquettes	X							
13.99Z : Fabrication d'autres articles n.c.a	X							
14.12Z : Fabrication de vêtements de travail	X							
20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	X							
20.17Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	X							
20.30Z : Fabrication de peintures, vernis et encres	X							
20.17Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	X							
20.52Z : Fabrication de colles	X							
22.11Z : Fabrication et rechapage de pneumatiques	X							
22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	X							
22.22Z : Fabrication d'emballages en matières plastiques	X							
22.29A :		X	1					
22.23Z : Fabrication d'éléments en matière plastique pour la construction	X							
26.12Z Fabrication de cartes électroniques assemblées	X							
26.20Z Fabrication d'ordinateurs et d'équipements périphériques	X							
26.30Z Fabrication d'équipements de communication	X							
26.40Z Fabrication de produits électroniques grand public	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par le 2,2',4,4'-tétra BDE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autres
27.51Z Fabrication d'appareils électroménagers	X							
29.32Z : Fabrication d'autres équipements automobiles	X							
30.30Z : Construction aéronautique et spatiale	X							
31.01Z : Fabrication de meubles de bureau et de magasin	X							
31.03Z : Fabrication de matelas	X							
31.09A : Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur	X							
32.99Z : Autres activités manufacturières n.c.a	X							
46.12B : Autres intermédiaires du commerce en combustibles, métaux, minéraux et produits chimiques	x							
46.75Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques	x							

Usages identifiés dans la bibliographie

Les différents usages du 2,2',4,4'-tétra-BDE identifiés dans la bibliographie sont synthétisés dans les paragraphes ci-dessous.

Les PBDE disponibles sur le marché ne sont pas des produits purs mais des mélanges de plusieurs polybromo diphenyl éthers. Le 2,2',4,4'-Tétra-BDE n'est donc pas utilisé seul, mais dans la préparation commerciale ComPe-BDE (Pentabromo diphenyl éther commercial), dans laquelle il est présent à une concentration de 28%. Les utilisations présentées dans ce chapitre sont donc relatives à cette préparation commerciale.

Les agents ignifuges bromés comme le ComPBDE commercial sont des matières synthétiques utilisées comme retardateur de flamme, principalement dans les matériaux composites, matériaux de construction, meubles, vêtements ou appareils électriques. Les PBDE servent surtout d'additifs ignifuges dans les résines de polymères, les plastiques et, dans une moindre mesure, dans des adhésifs, des ciments et des revêtements.

Les PBDE sont incorporés à des résines et à des polymères, à hauteur de 5 à 30% en poids (EU RAR 2000), afin d'améliorer le comportement au feu de ces matériaux : ils empêchent le départ du feu et retardent sa propagation en réduisant la probabilité d'atteindre le « *flashover* », c'est-à-dire le point d'embrasement généralisé éclair. (ATSDR, 2004)

En tant qu'additif ignifuge, le ComPBDE est physiquement intégré aux matériaux traités et non liés chimiquement à ceux-ci.

Mousse de polyuréthane

Les polyuréthanes (PUR) sont des matières plastiques obtenues par réaction d'addition de polyisocyanates sur des polyols.

Les mousses souples de polyuréthane sont utilisées principalement dans les domaines du capitonnage et du rembourrage de meubles. Les mousses rigides de polyuréthane, quant à elles, sont utilisées principalement dans les domaines suivants : mousses isolantes (construction, réfrigérateurs, conduites), semelles, coques d'appareils bureautique, sièges de bureau. (INERIS, 2006)

Les utilisations anciennes des polyuréthanes contenant du ComPe-BDE sont listées ci-dessous :

- Industrie de l'ameublement

Le ComPe-BDE était principalement utilisé (95-98%) comme retardateur de flamme dans des produits de consommation fabriqués par l'industrie des meubles. On le retrouve dans les tissus d'ameublement, les matelas, les tapis, ...

Le ComPe-BDE était utilisé presque exclusivement dans la mousse souple de polyuréthane qui sert de capitonnage dans les meubles rembourrés.

- Industrie des transports

Le ComPe-BDE était employé dans les coussins et les textiles utilisés dans l'automobile et les transports aériens (siège, appuie-tête, ...). [US DPHHS, 2004] [EU RAR, 2000] [Convention de Stockholm, 2007] [INERIS, 2005] Cependant, cette utilisation a cessé au début des années 1990. [US DPHHS, 2004]

- Industrie des textiles (habillement et hors habillement)

Le ComPe-BDE était utilisé dans des applications spécialisées dans le textile [Convention de Stockholm, 2007] notamment des tentes, des bâches, des bleus de travail et des vêtements ignifuges utilisant le traitement de polyuréthane. [US DPHHS, 2004] [Convention de Stockholm, 2007].

Industrie des emballages

Le ComPe-BDE était utilisé dans les emballages à base de mousse polyuréthane [NIH, 2001] [EU RAR, 2000] [Convention de Stockholm, 2007].

Secteur de la construction

Le ComPe-BDE était utilisé dans les panneaux d'isolation en polyuréthane [NIH, 2001] [Convention de Stockholm, 2007] [INERIS, 2005].

Autres utilisations

Dans le passé (période non précisée dans les sources consultées), le ComPe-BDE a également été utilisé dans d'autres matières plastiques (résines phénoliques, résines époxydes, PVC, polyesters insaturés, caoutchoucs), ainsi que dans des peintures, mais toutes ces utilisations ont cessé ces dernières années [NIH, 2001] [US DHHS, 2004] [EU RAR, 2000] [INERIS, 2005].

Ces autres utilisations sont listées ci-dessous :

Industrie des appareils électriques et l'électronique

Le ComPe-BDE peut être présent dans les revêtements phénoliques des circuits imprimés [NIH, 2001], utilisés dans les appareils ménagers, les ordinateurs, ... [EU RAR, 2000] [Convention de Stockholm, 2007]

Industrie du caoutchouc

Le Pe-BDE commercial (contenant du tétra-BDE) est utilisé dans le caoutchouc. (NIH, 2001).

Industrie des colles, adhésifs et peintures

Un faible pourcentage de ComPe-BDE est utilisé dans des produits adhésifs commerciaux [NIH, 2001] [US DHHS, 2004] et des peintures [NIH, 2001].

Autres utilisations (à l'étranger ou sans localisation identifiée)

Hormis la confirmation des utilisations citées précédemment, la recherche bibliographique n'a pas permis d'identifier d'autres usages du 2,2',4,4'-tétrabromo diphenyl éther.

Usages identifiés via les industriels

Suite à l'enquête de filières, les secteurs d'activité identifiés ci-dessus ont été interrogés selon la méthodologie décrite dans le chapitre 3.4 du rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014). Une entreprise s'est déclarée concernée par le 2,2',4,4'-tétra-BDE .

Aucun article ou mélange n'a été déclaré via l'enquête en ligne.

Par ailleurs, des fédérations professionnelles ont également été contactées par l'Anses (cf liste complète en Annexe 2).

Le Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage (CTTN) a indiqué que les composés polybromés ne devraient plus entrer dans la composition des produits de nettoyage.

L'Emballage Ondulé de France (ONDEF) indique que les composés polybromés sont rarement utilisés comme additifs dans le carton ondulé.

Le Pôle Ameublement de l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois – construction Ameublement (FCBA) n'a pu se prononcer quant à l'utilisation de composés polybromés ou perfluorés dans l'ameublement.

2.1.6 Résultats de l'extraction des bases de données

L'identification des produits de consommation a été complétée par l'extraction de bases de données.

Extraction de la Base nationale des produits et compositions (BNPC)

La base nationale des produits et compositions a été consultée en 2013. Elle liste les mélanges chimiques pour lesquels une déclaration a été faite auprès des centres antipoison entre 2000 et 2010 : sur cette période aucun mélange contenant du 2,2',4,4'-tétra-BDE n'a été recensé.

Extraction de la base de données Sepia

La base de données Sepia de l'INRS concerne les mélanges chimiques mis sur le marché français. Elle est alimentée par les déclarations obligatoires des mélanges classés très toxiques, toxiques, corrosifs ou biocides, par les informations fournies suite à une demande de l'INRS, et dans une moindre mesure, par des renseignements envoyés spontanément par les industriels.

L'extraction de la base de données Sepia a été réalisée en août 2010. Elle intègre les données disponibles entre le 01/01/2000 et le 28/02/2010. Aucun mélange contenant du 2,2',4,4'-tétra-BDE n'est recensé dans la base de données SEPIA.

2.2 Le décabromodiphényléther (déca-BDE)

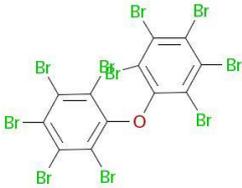
Cette substance entre dans le champ de la saisine de par sa classification en tant que potentiel perturbateur endocrinien de catégorie 2 (PE 2) selon les données européennes du DHI (DHI, 2007).

2.2.1 Identité de la substance

Tableau 6 : Identité de la substance

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE	
Numéros CAS	1163-19-5
Numéro CE (EINECS)	214-604-9
Nom (IUPAC)	1,1'Oxybis(pentabromobenzene)
Synonymes ⁵	bis(pentabromophényle) éther, Déca-BDE, décabromodiphényléther
Famille chimique	Polybromodiphényléther
Formule brute	C ₁₂ Br ₁₀ O

⁵ La terminologie française des synonymes a été utilisée

Formule (semi) développée	
---------------------------	--

2.2.2 Propriétés physico-chimiques du déca-BDE

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du déca-BDE

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Références ⁶
Forme physique (à T° ambiante)	Cristaux blancs	-	1, 3, 6
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	959,2	-	1,3,4,5
Point d'ébullition (°C)	>320°C	-	1,3,4
Point de fusion (°C)		-	
Point éclair (°C)		-	
Limite inférieure d'explosivité (LIE)		-	
Limite supérieure d'explosivité (LSE)		-	
Pression de vapeur saturante (Pa)	4,63.10 ⁻⁵ Pa à 21°C	Donnée expérimentale	1,2,3,4,5
Densité vapeur (air=1)		-	
Densité liquide	3	-	1,2,4,6
Facteur de conversion		-	

[1] : Fiche toxicologique FT251 « DECABROMODIPHENYLETHER ». INRS. Edition 2004. [2] : Données technico-économiques sur les substances chimiques en France - DECABROMODIPHENYLETHERS. INERIS. 10/2015. [3] : Dictionary of Industrial Chemicals second edition. Robert D. Ashford. Wavelength Publication Ltd. p 318. 2001. [4] : Bis(pentabromophenyl) ether. European Union Risk Assessment Report. European Chemical Bureau. Volume 17. European Communities. 2002. [5] Toxnet. Consultation en 10/2015

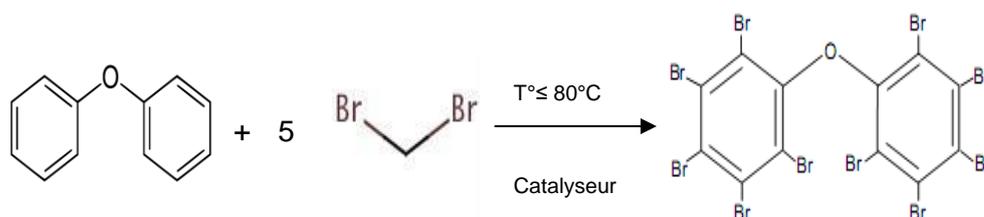
6 : IPCS INCHEM Consultation 10/2015

Paramètre	Valeur	Valeur expérimentale ou modélisée	Références ⁶
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	<0,1.10 ⁻⁶ à 25°C	-	3,4
	10 ⁻⁷ à 25°C	-	2,5
Log Kow	6,27	Donnée expérimentale	1,2,3,4,6
	12,11	Donnée estimée	5
Koc (L.kg ⁻¹)	1,665*10 ⁶	Donnée modélisée	4

- : absence de données

2.2.3 Synthèse du déca-BDE

La synthèse du Déca-BDE peut se faire à partir de diphenyl ether et de dibromométhane en présence d'un catalyseur (bromure d'aluminium par exemple) à une température n'excédant pas 80°C. (EU RAR 2002, HSDB). Une catalyse acide et un excès de brome sont utilisés afin d'obtenir un fort taux de conversion.



2.2.4 Réglementation

L'usage du déca-BDE est encadré par :
 La directive 67/548/CEE et le Règlement (CE) n°1272/2008 (CLP),
 Le Règlement n° 1907/2006 (REACH),
 La directive 2011/65/UE,
 La directive 2002/96/CE.

- La directive 67/548/CEE du 27 juin 1997 et le Règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP du 16 décembre 2008 concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses.

Dans le cadre de la mise en place du système global harmonisé (SGH), le règlement (CE) n° 1272/2008 ou CLP définit au sein de l'Union européenne les obligations concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Le classement des substances dangereuses qui figurait dans l'annexe I de la Directive 67/548/CEE figure désormais dans l'annexe VI du règlement CLP.

Le déca-BDE n'a pas de classification harmonisée.

Dans le cadre du règlement CLP, les fabricants et importateurs doivent notifier les classifications et étiquetages des substances qu'ils mettent sur le marché (articles 39 à 42

du règlement CLP). Toutes ces notifications sont regroupées dans une base de données, inventaire des classifications et étiquetages, tenu par l'ECHA⁷. Cette notification s'applique à toutes les substances mises sur le marché dans l'UE :

- si elles sont classées dangereuses, quelles que soient les quantités
- si elles ne sont pas classées « dangereuses » mais soumises à l'obligation d'enregistrement conformément au règlement REACH.

Bien qu'il ne s'agisse pas de la classification harmonisée, cet inventaire constitue une source centrale d'informations sur la classification et l'étiquetage des substances pour tous les utilisateurs de produits chimiques.

Nota bene : tous les notifiants n'ont pas forcément classé cette substance avec l'ensemble des classes de danger citées ci-dessous. Il s'agit d'une compilation des différentes classifications proposées par un ou plusieurs notifiants dans cet inventaire.

Inventaire des notifications des autotaxonomies pour le déca-BDE :

- H302 : Nocif en cas d'ingestion
 - H312 : Nocif par contact cutané
 - H315 : Provoque une irritation cutanée
 - H319 : Provoque une sévère irritation des yeux
 - H335 : Peut irriter les voies respiratoires
 - H341 : Susceptible d'induire des anomalies génétiques
 - H360 : Peut nuire à la fertilité ou au fœtus
 - H373 : Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
 - H413 : Peut-être nocif à long terme pour les organismes aquatiques
- Le Règlement REACH (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances.

Le déca-BDE fait partie des substances enregistrées avant le 1^{er} décembre 2010 dans le cadre du règlement REACH. Le ou les dossiers d'enregistrement traités pour le déca-BDE sont disponibles sur le site internet de l'ECHA après suppression des renseignements confidentiels.

Le déca-BDE est identifié comme substance extrêmement préoccupante (*substance of Very High Concern* ou SVHC) et figure sur la liste candidate à l'autorisation (annexe XIV) pour des préoccupations relatives à son caractère PBT et vPvB.

Une restriction est entrée en vigueur (entrée 67 de l'Annexe XV) concernant le déca-BDE pour la fabrication et la mise sur le marché de la substance en tant que telle et au sein d'articles (ou parties d'articles) à des concentrations supérieures à 0,1% en poids. Certains usages sont exemptés ou bénéficient d'un délai avant la mise en application de la restriction tels que, par exemple, la production d'aéronefs ou de parties d'aéronefs, de véhicules motorisés, véhicules agricoles et forestiers, les équipements électriques et électroniques qui sont réglementés par la directive 2011/65/UE etc...Enfin, le déca-BDE est notifié comme étant une substance SVHC présente dans des articles disponibles pour le consommateur sur le marché européen (articles en cuir, textiles, articles électroniques/électriques, applications mécaniques, articles métalliques, articles en papier, articles en plastique, articles en caoutchouc, véhicules, articles en bois)

⁷ <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

- La 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. Décret n° 2013-988 du 6 novembre 2013 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements.

Une concentration maximale de 0,1% en poids de polybromo diphenyl éthers (dont le déca-BDE) est tolérée dans les matériaux homogènes.

- La directive 2002/96/CE sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (et sa transposition en droit français par le décret n°2005-829) oblige à séparer, des déchets d'équipements électriques et électroniques, les plastiques contenant des PBDE pour permettre un recyclage sans danger. Le décret indique qu'une liste d'équipements électriques et électroniques mis sur le marché ne doit pas contenir de polybromo diphenyl éthers.

2.2.5 Résultats de l'enquête de filières

Cette partie synthétise l'ensemble des informations recueillies à la fois par les recherches bibliographiques (identification des secteurs d'activité potentiellement concernés par le déca-BDE et les usages) et par l'enquête de filières réalisée à l'aide d'un questionnaire électronique adressé aux industriels présents sur le territoire français.

Production, distribution et importation du déca-BDE

Informations issues de la bibliographie

Le déca-BDE est classé haut volume, de production (*High Production Level ou HPV*) par l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) : il est donc fabriqué ou importé à raison d'au moins 1000 tonnes par an dans l'Union européenne, et ce par au moins un Etat membre (OCDE).

L'*European Risk Assessment Report* (EU-RAR) réalisé en 2002, indique que dans les années 90, la production mondiale de déca-BDE était estimée à 30 000 tonnes par an, ce qui représentait 75% de la production mondiale de l'ensemble des polybromo diphenyl éthers. Toujours, selon l'EU-RAR, la demande totale en déca-BDE dans l'Union européenne aurait approché les 7500 tonnes par an en 1999.

En 2005, le déca-BDE représentant 80% du marché mondial des polybromo diphenyl éthers (Kemi, 2005).

Le dossier d'enregistrement REACH déposé par les déclarants, indique des tonnages compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

Plusieurs industriels importateurs/producteurs ou distributeurs ont été identifiés en Europe selon le site internet de l'ECHA.

Tonnages de la substance : résultats issus de l'enquête de filières

L'enquête de filières, menée auprès des industriels, a permis d'obtenir une liste non exhaustive d'entreprises concernées par le déca-BDE.

Huit entreprises ont répondu à l'enquête en ligne. Elles n'ont pas fourni de données précises sur les tonnages de déca-BDE mis en œuvre.

Identification des usages et des secteurs d'activités

Vingt-cinq secteurs d'activités ont été recensés comme étant pouvant être concernés par l'utilisation du déca-BDE en France. Le tableau 4 liste ces secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie et dans l'enquête réalisée auprès des industriels.

Tableau 8: Comparaison des secteurs d'activité identifiés dans la bibliographie ainsi que par l'enquête de filières

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par le déca-BDE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autres
13.30Z : Ennoblement textile	X							
13.92Z : Fabrication d'articles textiles, sauf habillement	X							
13.93Z : Fabrication de tapis et moquettes	X							
13.96Z : Fabrication d'autres textiles techniques et industriels	X							
17.24Z : Fabrication de papiers peints	X							
31.09A : Fabrication de sièges d'ameublement d'intérieur	X							
20.16Z : Fabrication de matières plastiques de base	X	x	2		2 (formulateur)			
22.21Z : Fabrication de plaques, feuilles, tubes et profilés en matières plastiques	X							
22.22Z : Fabrication d'emballages en matières plastiques	X							
22.23Z : Fabrication d'éléments en matière plastique pour la construction	X							
22.29A : Fabrication de pièces techniques à base de matières plastiques	X	x	1					
22.29B : Fabrication de produits de consommation courante en matières plastiques	X							
20.30Z : Fabrication de peintures, vernis et encres	X							
20.52Z : Fabrication de colles	X							
26.12Z Fabrication de cartes électroniques assemblées	X							
26.20Z Fabrication d'ordinateurs et d'équipements périphériques	X							
26.30Z Fabrication d'équipements de communication	X							
26.40Z Fabrication de produits électroniques	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par le déca-BDE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autres
grand public								
26.70Z Fabrication de matériels optique et photographique	X							
26.80Z Fabrication de supports magnétiques et optiques	X							
27.11Z Fabrication de moteurs, génératrices et transformateurs électriques	X							
27.12Z Fabrication de matériel de distribution et de commande électrique	X	x	1					
27.20Z Fabrication de piles et d'accumulateurs électriques	X							
27.31Z Fabrication de câbles de fibres optiques	X							
27.32Z Fabrication d'autres fils et câbles électroniques ou électriques	X							
27.33Z Fabrication de matériel d'installation électrique	X							
27.40Z Fabrication d'appareils d'éclairage électrique	X							
27.51Z Fabrication d'appareils électroménagers	X							
27.90Z Fabrication d'autres matériels électriques	X							
20.17Z : Fabrication de caoutchouc synthétique	X							
22.11Z : Fabrication et rechapage de pneumatiques	X							
22.19Z : Fabrication d'autres articles en caoutchouc	X							
29.10Z : Construction de véhicules automobiles	X							
32.30Z : Fabrication d'articles de sport	X							
32.40Z : Fabrication de jeux et jouets	X							
32.50b : Fabrication de lunettes	x							

	Secteurs d'activité recensés dans la bibliographie	Secteurs d'activité déclarés lors de l'enquête en ligne	Nombre d'entreprises s'étant déclarées concernées par le déca-BDE	Fabricant	Utilisateur aval	Distributeur	Importateur	Autres
46.12B : Autres intermédiaires du commerce en combustibles, métaux, minéraux et produits chimiques	x							
46.75Z : Commerce de gros (commerce interentreprises) de produits chimiques	x	x	2		1 (formulateur)		1	
20.59Z Fabrication d'autres produits chimiques n.c.a.		x	1			1		
20.14Z Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base		x	1		1 (formulateur)			

Usages identifiés dans la bibliographie

Les différents usages du déca-BDE identifiés dans la bibliographie sont résumés ci-dessous.

Le déca-BDE est un retardateur de flamme, stable thermiquement, ajouté en amont, pendant ou après la polymérisation. Ces retardateurs de flammes additionnels sont particulièrement utilisés pour les polymères thermoplastiques. Ces retardateurs de flammes additionnels sont liés au polymère uniquement physiquement comme des « monomères » et non chimiquement (Kemi, 2005).

Environ 90% de la production mondiale de déca-BDE est utilisée dans les plastiques et l'électronique, les 10% restants, étant utilisés dans les textiles enduits, meubles rembourrés et la literie. (Kemi, 2005)

Industrie des polymères

Le déca-BDE représenterait entre 10 et 15% en poids du polymère avec lequel il est combiné, d'autre part, il est toujours utilisé avec du trioxyde d'antimoine [INRS, 2004] [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]. Le déca-BDE est utilisé dans plusieurs secteurs mettant en œuvre l'industrie des polymères, détaillés ci-dessous.

Industrie du caoutchouc

Le déca-BDE est utilisé, minoritairement, dans la synthèse de styrène butadiène à l'origine de la fabrication de caoutchouc synthétique [EU RAR, 2002].

Le caoutchouc présente des propriétés élastiques et une résilience utile. Outre l'industrie du caoutchouc, il est aujourd'hui majoritairement utilisé dans [Erman et al. 2005] :

- l'industrie des pneumatiques (matelas gonflables, ...),
- l'industrie de l'automobile (pneus,...).

Industrie du plastique

Le déca-BDE entre dans la synthèse de divers polymères plastiques particuliers, à savoir :

a) dans la synthèse du polystyrène choc

Le déca-BDE peut entrer dans la synthèse du polystyrène choc (High Impact Polystyrène : (HIPS) [INRS, 2004] [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]. Le HIPS est un copolymère d'un polystyrène et d'un butadiène, qui présente une bonne résistance aux impacts à de faibles températures.

Outre son utilisation dans l'industrie plastique, il est souvent utilisé [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]:

- dans l'industrie automobile, (ECHA)
- dans l'industrie électrique et électronique (composants électriques ou électroniques, télévisions, ordinateurs...).

La principale utilisation du déca-BDE dans ce polystyrène haute densité est faite dans les télévisions. [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]

Cependant, la directive 2011/65/CE limite l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Elle interdit ainsi la mise sur le marché de l'UE, d'équipements contenant notamment des quantités de polybromodiphényléther supérieures à 0,1% de la masse d'un matériau homogène.

b) dans la formulation des résines polyesters

Le déca-BDE peut être utilisé dans la synthèse des résines polyesters [INRS, 2004] [EU RAR, 2002]. Il existe deux types de résines, à savoir les résines polyesters saturées et les insaturées.

Outre leurs utilisations dans l'industrie plastique, ces résines polyester (saturées ou non) et synthétisées en présence du déca-BDE sont majoritairement utilisées [EU RAR, 2002] [KEMI, 2005]:

- dans l'industrie électronique (armoires, boîtiers, coffrets, clapets isolants, chemins de câbles, antennes, radômes, raccord, isolation),
- dans l'industrie automobile (pare-chocs, carrosserie, paraboles des optiques de phares...),
- dans l'industrie du bâtiment et de la construction (plaques planes et ondulées, profilés translucides ou opaques pour couverture ou bardage, éléments de façade ...),
- dans l'industrie des sports et loisirs (cannes à pêche, ski, golf, casques...).

c) dans la synthèse de polypropylène (PP)

Le déca-BDE peut être utilisé dans la synthèse de polypropylène.

Du fait de leurs propriétés spécifiques (bons isolants électriques, faible absorption d'eau, ...) et de leur prix, les PP sont utilisés dans des applications variées [Duval, 2002]. Outre leurs utilisations dans l'industrie plastique, les PP synthétisés en présence du déca-BDE entrent majoritairement [EU RAR, 2002] :

- dans l'industrie automobile (réservoirs de liquides divers, tapis de sol, pare-chocs...),
- dans l'industrie des textiles (toiles, tapis, moquettes...),
- dans l'industrie du bâtiment et de la construction (tubes et profilés, revêtements, ...),
- dans l'industrie des équipements électriques (câbles et fils électriques, matériel électroménager),
- dans l'industrie des emballages (emballages alimentaires ou non).
- Câbles, isolation électrique.

d) dans la synthèse de copolymères d'acétate

Le déca-BDE peut être utilisé dans la synthèse de copolymères d'acétate, en particulier l'acétate de vinyle (EVA). [INRS, 2004] [EU RAR, 2002]

Outre son utilisation dans l'industrie plastique, l'EVA synthétisé à partir de déca-BDE entre majoritairement [EU RAR, 2002] dans l'industrie électrique (fils et câbles électriques).

e) dans la synthèse de polychlorure de vinyle (PVC)

Le déca-BDE peut être employé dans la production de polychlorure de vinyle (PVC) comme additif retardateur de flamme.

Outre l'industrie du plastique, le PVC est un matériau de choix majoritairement utilisé dans [Sapin et al. 2002] :

- l'industrie du bâtiment (tubes de drainage, profilés pour fenêtres (volets, bardage,..), coffrets électriques, plaques de couverture, revêtements de sols et murs,...),
- l'industrie des emballages (films (alimentaires ou non), flacons de cosmétiques et d'entretien,...),
- l'industrie de l'électronique et de l'électricité (câbles et les fils électriques, gaines et fourreaux téléphoniques, coffrets, boîtiers, interrupteurs, accessoires de bureautique et micro-informatique, cartes de crédit,...),
- l'industrie de l'automobile (revêtement des planches de bord, simili cuirs pour les habillages de sièges et portes, pare-soleil, tapis et talonnettes de sols...),

- l'industrie du jouet (ballons et poupées, bateaux et bouées gonflables...).

f) dans la synthèse de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS)

Le déca-BDE peut être utilisé dans la production d'ABS [KEMI] Les ABS sont obtenus par copolymérisation de styrène, de butadiène et d'acrylonitrile, avec éventuellement un quatrième co-monomère conférant des propriétés particulières (comme le déca-BDE).

Outre l'industrie du plastique, les ABS sont majoritairement utilisés dans [Sapin et al. 2002] [Weissermel et al. 2000]:

- l'industrie des jouets,
- l'industrie des articles de sport (skis, bateaux, casques de sportifs),
- l'industrie des équipements électriques (appareils électroménagers),
- l'industrie des équipements électroniques et informatiques (ordinateurs, claviers, souris, imprimantes),
- l'industrie automobile (carrosserie de voitures).

g) dans la synthèse de polycarbonates

Le déca-BDE peut être utilisé dans la production de polycarbonates [INRS, 2004] [EU RAR, 2002]. Il existe deux types de polycarbonates selon les réactifs utilisés et le procédé mis en œuvre : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Outre l'industrie du plastique, les polycarbonates sont majoritairement utilisés dans [Weissermel et al. 2000] [Laplasturgie, 2010] :

- l'industrie du matériel optique (verres de lunette, montures, lentilles de caméras thermique, lunettes de protection...),
- l'industrie électrique et électronique (prises et interrupteurs, boîtiers électriques, écrans d'ordinateurs...),
- l'industrie automobile (optiques de phares, pare chocs, réflecteurs de lumière, vitrage de sécurité...),
- l'industrie des emballages (films alimentaires, bouteilles,...).

h) dans la synthèse de téréphtalates

Le déca-BDE peut être employé dans la production de téréphtalates [EU RAR, 2002].

Le déca-BDE est surtout employé dans la synthèse de copolymères (co-polyesters) de PET. En comparaison avec les homopolymères, la structure moléculaire de ces copolymères est moins régulière et, de ce fait, ils ont moins tendance à cristalliser.

En raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, les feuilles et films de PET ont trouvé de nombreuses applications (outre l'industrie plastique) dans les secteurs des industries suivantes [EU RAR, 2002] [Laplasturgie, 2010] [Fuzesséry, 2002] :

- l'industrie des colles et adhésifs (supports de rubans adhésifs),
- l'industrie des emballages (emballages alimentaires, bouteilles de shampoing),
- l'industrie des équipements électriques (moteurs électriques, câbles, condensateurs),
- l'industrie des équipements électroniques et informatiques (disquettes souples pour les micro-ordinateurs, circuits imprimés, rubans à transfert thermique pour imprimantes),
- l'industrie des jouets.

i) dans la synthèse des polyamides

Le déca-BDE peut être utilisé dans la synthèse de polyamides [INRS, 2004] [EU RAR, 2002]

En dehors de l'industrie du plastique, les polyamides contenant du déca-BDE sont souvent utilisés dans [EU RAR, 2002] [Guérin, 2002] :

- l'industrie de la peinture (peintures liquides, ...),
- l'industrie automobile (pièces mécaniques,...),
- l'industrie électrique et électronique (appareils électroménagers,...),
- l'industrie des sports et loisirs.

D'après le Kemi (2005), le déca-BDE peut se retrouver, pour ses propriétés de retardateur de flammes, dans les plastiques suivants :

- résines époxy (encapsulation de composants électriques).
- oxyde de polyphénylène (équipement de télécommunication, packaging micro-ondable).
- SAN (styrène acrylonitrile) (réflecteurs, portes de réfrigérateurs, batteries).
- polyuréthane (collage, amortisseur, couverture, isolation électrique).

Industrie chimique

Le déca-BDE est utilisé, dans la formulation des adhésifs et colles thermofusibles [EU RAR, 2002].

Industrie du textile, du cuir

Le déca-BDE peut être utilisé comme retardateur de flamme dans l'industrie des textiles. Si cette substance est incorporée à certains textiles (moquettes, meubles, tapisseries...) pour leur conférer des propriétés plus ou moins ignifuges, elle n'est pas utilisée comme retardateur de flamme au sein des textiles destinés à l'habillement [INRS, 2004] [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]. Certains textiles confectionnés à partir de déca-BDE peuvent être utilisés dans l'industrie de l'ameublement. [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]

On les retrouve au sein des moquettes, tapisseries, tapis synthétiques.

Autres utilisations (à l'étranger ou sans localisation identifiée)

Les données des différentes sources bibliographiques consultées identifient globalement les mêmes utilisations du déca-BDE en France et à l'étranger [INRS, 2004] [INERIS, 2006] [EU RAR, 2002]

Toutefois, il paraît important de préciser quelques points :

- En 2006, une étude menée par Greenpeace a permis d'identifier la présence de brome dans les cartes mère des ordinateurs portables.
- le site de l'ECHA indique comme utilisations possible du déca-BDE : les produits détergents, la pâte à modeler, les fourrures.

Usages identifiés via les industriels

Suite à l'enquête de filières, les secteurs d'activité identifiés ci-dessus ont été interrogés selon la méthodologie décrite dans le chapitre 3.4 du rapport « Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation » (Anses, 2014). 8 entreprises se sont déclarées comme étant concernées par le déca-BDE.

Aucun article ou mélange n'a été déclaré *via* l'enquête en ligne.

Contact auprès des fédérations

Par ailleurs, des fédérations professionnelles ont également été contactées (cf. liste complète en Annexe 2).

- Des adhérents de l'Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie (UCAPLAST) ont indiqué utiliser du décabromo diphényl éther dans leurs activités. Aucun complément d'information (quantités, nombre d'entreprises, utilisation de la substance) n'a été fourni par ces adhérents.
- Le Centre Technique de la Teinture et du Nettoyage (CTTN) indique que les composés polybromés ne devraient plus entrer dans la composition des produits de nettoyage.
- L'Emballage Ondulé de France (ONDEF) indique que les composés polybromés sont rarement utilisés comme additifs pour le carton ondulé.
- Le Pôle Ameublement de l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois – construction Ameublement (FCBA) n'a pu se prononcer quant à l'utilisation de composés polybromés ou perfluorés dans l'ameublement.

2.2.6 Résultats de l'extraction des bases de données

L'identification des produits de consommation a été complétée par l'extraction de bases de données.

Extraction de la Base nationale des produits et compositions (BNPC)

La base nationale des produits et compositions a été consultée en 2013. Elle liste les mélanges chimiques pour lesquels une déclaration a été faite auprès des centres antipoison entre 2000 et 2010 : sur cette période les mélanges contenant du déca-BDE ont été recensés. Ils sont synthétisés dans le tableau suivant.

Tableau 9: Synthèse des produits contenant du déca-BDE à destination du grand public et/ou de la population professionnelle

Types de produits	Nombre de références
Agent anti incendie	1

Les tableaux 6 détaille les caractéristiques des produits recensés en fonction de la population (professionnelles, grand public) au laquelle ils sont destinés à l'exception des produits qui n'entrent pas dans le champ de la saisine.

Tableau 10: Résultats de l'extraction de la BNPC (août 2010) –mélanges utilisés par la population générale

Date composition	Nombre de produits	concentration (% massique)	Type de produit	Forme
PRODUIT A USAGE PROFESSIONNEL >> AGENT ANTI-INCENDIE >> IGNIFUGEANT				
2009	1	97	Ignifugeant	

Extraction de la base de données Sepia

La base de données Sepia de l'INRS concerne les mélanges chimiques mis sur le marché français. Elle est alimentée par les déclarations obligatoires des mélanges classés très toxiques, toxiques, corrosifs ou biocides, par les informations fournies suite à une demande de l'INRS, et dans une moindre mesure, par des renseignements envoyés spontanément par les industriels.

L'extraction de la base de données Sepia a été réalisée en août 2010. Elle intègre les données disponibles entre le 01/01/2000 et le 28/02/2010. Un seul mélange, relatif à des matières plastiques, contenant du déca-BDE (à une concentration comprise en 5 et 20%) est recensé dans la base de données SEPIA.

Références bibliographiques

Anses (2014) Méthode d'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances perturbatrices endocriniennes et/ou reprotoxiques dans les produits de consommation. Rapport d'expertise collective, Maisons-Alfort.

DHI. Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals [rapport en ligne]. <http://www.ec.europa.eu> . 2007.

KEMI report n°1/05 : Survey and technical assessment of alternatives to Decabromodiphenyl ether (decaBDE) in plastics. June 2005

Technical Pentabromodiphenyl Ether (32534-81-9) - Technical Octabromo diphenyl Ether (32536-52-0) - 2,2',4,4' Tetrabromo diphenyl Ether (5436-43-1) - 2,2',4,4',5-Pentabromo diphenyl Ether (60348-60-9) - 2,2',4,4',5,5'-Hexabromo diphenyl Ether (68631-49-2). National Institute of Environmental Health Sciences. Review of Toxicological Literature. Mars 2001.

Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (CAS No. 5436-43-1). U.S. Environmental Protection Agency. Juin 2008.

Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. U.S. department of health and human services. Septembre 2004.

Diphenyl ether, pentabromo deriv. European Union Risk Assessment Report. European Chemical Bureau. Volume 5. European Communities. Août 2000.

NICNAS Information Sheet PBDEs. Interim Public Health Risk Assessment Report on Certain PBDE Congeners contained in commercial preparations of Pentabromodiphenyl ether and Octabromodiphenyl ether. Australian Government. Department of Health and Ageing NICNAS. Mars 2007.

Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting - Risk management evaluation on commercial pentabromodiphenyl ether. United Nations Environment Program. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Persistent Organic Pollutants Review Committee. Third meeting. Novembre 2007.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France – Octabromo diphenyl éthers. INERIS. 03/08/2006.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France – Pentabromo diphenyl éthers. INERIS. 10/05/2005.

Règlement n° 850/2004 du 29/04/04 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE.

Décision de la commission 2005/618/CE du 18 août 2005 modifiant la directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil aux fins de la fixation de valeurs maximales de concentration de certaines substances dans les équipements électriques et électroniques.

Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission.

Règlement (UE) n° 757/2010 du 24/08/10 modifiant les annexes I et III du règlement (CE) n° 850/2004 du Parlement européen et du Conseil concernant les polluants organiques persistants.

Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants - Adoption of amendments to annexes A, B and C. Aout 2009.

ANNEXES

Annexe 1 : Tableau regroupant les différents congénères de PBDE

Isomère	Congénère	Identité
2	monobromodiphenylether	1
3	monobromodiphenylether	2
2, 4	dibromodiphenylether	7
2, 4'	dibromodiphenylether	8
2, 6	dibromodiphenylether	10
3, 4	dibromodiphenylether	12
3, 4'	dibromodiphenylether	13
4, 4'	dibromodiphenylether	15
2, 4, 4'	tribromodiphenylether	28
2, 4, 6	tribromodiphenylether	30
2, 4', 6	tribromodiphenylether	32
2', 3, 4	tribromodiphenylether	33
3, 3', 4	tribromodiphenylether	35
3, 4, 4'	tribromodiphenylether	37
2, 2', 4, 4'	tetrabromodiphenylether	47
2, 2', 4, 6'	tetrabromodiphenylether	51
2, 3', 4, 4'	tetrabromodiphenylether	66
2, 3', 4, 4'	tetrabromodiphenylether	71
2, 3', 4, 6'	tetrabromodiphenylether	75
3, 3', 4, 4'	tetrabromodiphenylether	77
2, 2', 3, 4, 4'	pentabromodiphenylether	85
2, 2', 4, 4', 5	pentabromodiphenylether	99
2, 2', 4, 4', 6	pentabromodiphenylether	100
2, 2', 4, 5, 5'	pentabromodiphenylether	101
2, 3, 3', 4, 4'	pentabromodiphenylether	105
2, 3, 4, 5, 6	pentabromodiphenylether	116
2, 3', 4, 4', 6	pentabromodiphenylether	119
2, 2', 3, 4, 4', 5	hexabromodiphenylether	138
2, 2', 3, 5, 5', 6	hexabromodiphenylether	151
2, 2', 4, 4', 5, 5'	hexabromodiphenylether	153
2, 2', 4, 4', 5, 6'	hexabromodiphenylether	154
2, 3, 4, 4', 5, 6	hexabromodiphenylether	166
2, 2', 3, 4, 4', 5', 6'	heptabromodiphenylether	183
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'	heptabromodiphenylether	189
2, 3, 3', 4, 4', 5, 6	heptabromodiphenylether	190
2, 2', 3, 4, 4', 5, 5', 6	octabromodiphenylether	203
2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'	decabromodiphenylether	209

Annexe 2 : Liste des fédérations contactées pour l'enquête sur les perturbateurs endocriniens

AIMCC : Association des industries de produits de construction
ALUTEC : Association lunetière technologique
APST-BTP-RP Santé au travail
Association syndicale professionnelle minéraux industriels
ATILH : Association technique de l'industrie les liants hydrauliques
Centre technique du cuir
Chambre syndicale des fabricants de sacs en papier
CICF : Confédération des industries céramiques et France
Cimbéton
COMIDENT : Comité de coordination des activités dentaires
COPACEL : Confédération française de fabricants de papiers, cartons
CTICM : Centre technique industriel de la construction
CTIF : Centre technique des industries de la fonderie
CTP : Centre technique du papier
CTTN-IREN : Centre technique de la teinture et du nettoyage – Institut de recherche sur l'entretien et le nettoyage
Elipso : Les entreprises de l'emballage plastique et souple
FCBA : Institut technologique bois
Fédération de l'horlogerie
Fédération de la plasturgie
Fédération des chambres syndicales de l'industrie du verre
Fédération française des industries du jouet et de la puériculture
Fédération française du bâtiment
Fédération française du cartonnage
FFC : Fédération française de la chaussure
FICG : Fédération de l'imprimerie et de la communication graphique
FIEEC : Fédération des industries électriques, électroniques et communication
FIEV : Fédération des industries des équipements pour véhicules
FIF : Fédération des industries ferroviaires
FIPEC : Fédération des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs
GESIM : Groupement des entreprises sidérurgiques et métallurgiques
GIFAS : Groupement des industries françaises aéronautiques et spatiales
GIFO : Groupement des industriels et fabricants de l'optique
IFTH : Institut français du textile et de l'habillement
Institut du verre
ONDEF : Organisation professionnelle des fabricants d'emballage en carton ondulé de France
PlasticsEurope
PROCELPAC - Association club MCAS « Matériaux pour contact alimentaire et santé » :
Filière papier- carton
SCMF : Syndicat de la construction métallique de France
SFIC : Syndicat français de l'industrie cimentière
SFP : Société française des parfumeurs
SFTAS : Syndicat français des textiles artificiels et synthétiques
SNFBM : Syndicat national des fabricants de boîtes, emballages et bouchages métalliques
SNFORES : Syndicat national des formulateurs de résines synthétiques
SNITEM : Syndicat national de l'industrie des technologies médicales
Syndicat national du caoutchouc et des polymères
UCAPLAST : Union des syndicats des PME du caoutchouc et de la plasturgie

UFIP : Union française des industries pétrolières

UIB : Union des industries du bois

UIC : Union des industries chimiques

UIMM : Union des industries et métiers de la métallurgie

UIPP : Union des industries des panneaux de process

UIT : Union des industries textiles

UNFEA : Union nationale des fabricants d'étiquettes adhésives

UNIFA : Union nationale des industries françaises de l'ameublement

UNIPAS : Union des industries papetières pour les affaires sociales



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr
www.anses.fr / [@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)