



LES RETARDATEURS DE FLAMME BROMÉS

Depuis quelques années, les scientifiques s'interrogent de plus en plus sur la présence de contaminants persistants dans l'environnement. Parmi ces contaminants, une nouvelle classe de composés retient davantage l'attention. Il s'agit des composés retardateurs de flamme dont la concentration dans l'environnement semble être en augmentation tandis que celle d'autres contaminants persistants semble diminuer.

Il existe aujourd'hui de nombreux types de retardateurs de flamme, utilisés depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Parmi ces substances, les retardateurs de flamme bromés (RFB) représentent une famille de composés connus pour leur efficacité dans la protection des polymères synthétiques. Les retardateurs de flamme bromés, mélanges de produits chimiques, sont ajoutés à une grande variété de produits et matériaux pour les rendre moins inflammables. Ils sont utilisés couramment dans les plastiques, les textiles et les équipements électriques/électroniques que l'on retrouve dans les voitures, les meubles, les matériaux de construction, les jouets, à des teneurs allant en général de 5 à 20 %.

Différents RFB sont commercialisés en mélanges techniques sous différentes marques commerciales, constitués de différents composés chimiques de chaque catégorie. Dans l'Union européenne (UE), certains de ces produits ont toutefois été retirés du marché ces dernières années, en raison de la mise en évidence de propriétés toxiques préoccupantes. De plus, à l'inverse de ce qui peut être observé pour d'autres familles de polluants organiques persistants (POP), leur présence s'est accrue au cours des dernières décennies dans l'environnement et chez l'Homme. Il subsiste des inquiétudes concernant les risques que ces produits chimiques présentent pour la santé publique. Des produits traités aux RFB, qu'ils soient en cours d'utilisation ou à l'état de déchets, relâchent des RFB dans l'environnement et contaminent l'air, le sol et l'eau. Ces contaminants peuvent ensuite entrer dans la chaîne alimentaire, où ils sont présents principalement dans les aliments d'origine animale, tels que le poisson, la viande, le lait et les produits dérivés.

Les connaissances scientifiques relatives à ces substances restent encore insuffisantes et les effets toxiques de ces composés ne sont pas encore tous connus. On les soupçonne d'être responsables d'hypothyroïdie et de troubles du développement du système nerveux (autisme, hyperactivité, déficit d'attention, troubles du comportement, etc.).

Définitions et nomenclature

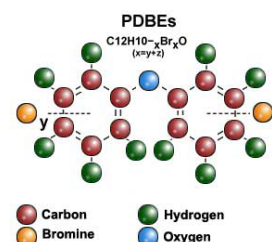
Les retardateurs de flamme bromés (RFB) ont été largement incorporés dans les produits de consommation pour les rendre moins inflammables. Ils appartiennent à différentes familles chimiques. Les plus utilisées, qui représentent 30% des retardateurs de flamme sur le marché au niveau européen, sont :

- les polybromodiphényléthers (PBDE) utilisés dans les plastiques, textiles, moulages électroniques, et circuits ; il en existe actuellement 209 ;
- les hexabromocyclododécane (HBCDD) dans l'isolation thermique dans l'industrie du bâtiment ;
- les tétrabromobisphénols A (TBBPA) et autres phénols dans les cartes de circuits imprimés, et les thermoplastiques (principalement dans les téléviseurs) ;
- les polybromobiphényles (PBB) dans les appareils ménagers, les textiles, et les mousses plastiques.

Les RFB sont généralement synthétisés sous la forme de mélanges et ne sont pas naturellement présents dans l'environnement. Les RFB se caractérisent globalement par des propriétés physico-chimiques qui les rendent lipophiles et bioaccumulables, au même titre que certains autres polluants organiques persistants (POP) halogénés (dioxines, polychlorobisphényles).

Bien que la production de certains RFB (notamment mélanges Penta-BDE et Octa-BDE) ait été stoppée dans certains pays dont ceux de l'Union Européenne, leur présence s'est accrue ces dernières décennies dans l'environnement, dans la faune, mais également chez l'Homme. En effet, ils peuvent être libérés dans l'environnement et contaminer les différents milieux pendant la fabrication du produit commercial, la fabrication d'articles traités, l'utilisation de ces articles, et lors de l'élimination de ces articles comme déchets.

Molécule de PBDE



Source : davistownmuseum.org

Effets sur la santé

Les données toxicologiques disponibles montrent que les RFB pourraient avoir des effets néfastes sur différentes fonctions de l'organisme.

De nombreuses études chez l'animal ont montré qu'ils ont une influence sur le développement neurologique, et qu'ils peuvent agir en tant que perturbateurs endocriniens (voir dossier sur les perturbateurs endocriniens*), impactant notamment l'homéostasie (phénomènes naturels permettant l'équilibre de l'ensemble de l'organisme et son fonctionnement normal), les hormones thyroïdiennes ou stéroïdiennes. Ces effets semblent exacerbés si l'exposition intervient durant les périodes de développement foetal et postnatal.

Une équipe de chercheurs de l'université de Columbia (USA) a mis en évidence en janvier 2010 la toxicité d'une exposition *in utero* sur le développement neurologique de jeunes enfants. L'exposition prénatale aux polybromodiphényléthers (PBDE) utilisés comme retardateurs de flamme dans de nombreux biens de consommation affecterait le neurodéveloppement des jeunes enfants¹.

Deux mélanges commerciaux de PBDE ont été récemment classés comme polluants organiques persistants, et interdits dans de nombreux pays. Désormais, les principaux RFB utilisés sont le déca-BDE, le TBBPA et l'HBCD. Si les données scientifiques sont relativement riches pour les PBDE dont l'utilisation est maintenant limitée, des données toxicologiques supplémentaires sont en cours pour les trois RFB encore utilisés.

Sources d'exposition

Du fait de leur caractère persistant et bioaccumulateur, les RFB, même s'ils ne sont plus utilisés dans la fabrication de certains biens de consommation, se retrouvent encore en grande quantité. Les PBDE ont été les plus étudiés.

Les PBDE dans les aliments

La première voie d'exposition est l'alimentation. Les produits alimentaires riches en lipides (viande, poisson, lait) contribuent de façon majeure à l'exposition de l'Homme aux RFB. Dès 2006, l'Anses a rendu un avis relatif au risque alimentaire lié à ces contaminants. Elle a notamment recommandé d'exercer une surveillance des concentrations de certains RFB (PBDE, HBCD, TBBPA) dans les denrées, en particulier celles d'origine animale. Les aliments les plus contaminés en PBDE sont les poissons, les produits à base de lait (entremets/crèmes dessert), des sandwichs et la margarine². Entre 2010 et 2012, le groupe scientifique de l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) sur les contaminants de la chaîne alimentaire a publié six avis scientifiques portant sur les principaux groupes de RFB et les risques potentiels pour la santé publique associés à leur présence dans les aliments. En mars 2014, la Commission européenne recommande une surveillance accrue de la présence, dans les denrées alimentaires, de retardateurs de flamme bromés, particulièrement les HBCD, PBDE et les TBBPA.

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 nanogrammes/gramme (ng/g) de lipide. Dans l'étude pilote ELFE menée par l'Institut de veille sanitaire sur les dosages des biomarqueurs, les 48 échantillons de lait mature recueillis à domicile par les mères ont pu être dosés pour 14 composés bromés. Parmi les composés bromés, 12 ont été retrouvés dans tous les échantillons, 1 composé (HBCD- γ) dans 65 %, et 1 composé (HBCD- β) dans 17%³. Antignac *et al.* ont recherché 23 PBDE dans des échantillons de tissus adipeux, sérum et lait maternel ainsi que de sérum du cordon collectés chez une centaine de couples mère-enfant. Les PBDE majoritaires (tri à hepta bromés) sont les plus couramment suivis et ont été détectés dans tous les échantillons de tissus adipeux analysés, et dans une plus faible proportion dans le sérum maternel⁴.

De façon très générale, les valeurs d'exposition estimées aux PBDE sont de l'ordre de 50 à 150 ng/kg/j. Pour l'adulte en population générale, ces valeurs apparaissent assez largement en deçà des limites maximales sans effet estimé (NOAEL de l'ordre du milligramme) par rapport à des effets neurodéveloppementaux ou sur la spermatogénèse, mais restent proches pour des sous-populations particulièrement exposées (par exemple les forts consommateurs de poissons) et/ou à risque (foetus, nourrisson...)⁵.

Les PBDE dans les matériaux et dans l'air

Les voies d'exposition aérienne (par l'ingestion de poussières) et directe (par contact avec certains matériaux plastiques) représentent donc les secondes voies d'exposition aux RFB, ceci de façon d'autant plus pour les jeunes enfants et concernant les composés les plus hautement bromés dont le décabromodiphényléther (BDE 209), toujours autorisé aujourd'hui.

Chen *et al.* ont déterminé les teneurs de PBDE tri- à déca-bromés dans un ensemble de 69 jouets fabriqués en Chine. Les résultats ont montré une présence de ces composés à une teneur cumulée médiane de 53 $\mu\text{g/g}$, le BDE 209 représentant environ 65 % de celle-ci⁶.



© Globalmagazine

Les PBDE se retrouvent en quantités relativement importantes dans l'air, à partir de diverses sources de pollution : industries utilisant ces composés, ou incendies les libérant de manière ponctuelle, mais aussi dans des lieux où se trouve un nombre élevé d'objets électroniques ou électriques, des textiles, des plastiques et autres produits de consommation.

L'Ineris a testé auprès de personnes qui travaillent dans des bureaux une approche intégrée qui associe des mesures environnementales et biologiques. L'analyse s'est penchée sur les concentrations de PBDE retrouvées dans l'air, dans les prélèvements de poussières mais également dans des dosages sanguins. Cette étude a pour objectif à la fois de développer et de mettre en œuvre de nouvelles méthodes de mesure de ces composés dans l'air intérieur, et d'améliorer les connaissances sur le continuum source-exposition-dose interne chez l'homme.

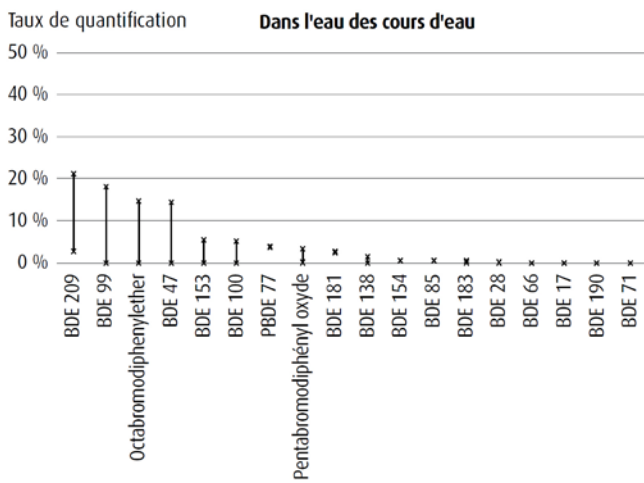
* ORS Rhône-Alpes. *Les perturbateurs endocriniens*. Décembre 2013
[<http://www.ors-rhone-alpes.org/environnement/pdf/dossier10.pdf>]

Les PBDE dans les eaux

Selon le bilan de la présence de micropolluants dans les eaux, demandé par le Ministère de l'écologie, les PBDE sont source de nombreux dépassements de normes dans les cours d'eau : 325 points de mesure, sur les 744 où ces substances ont été mesurées, ont dépassé au moins une fois le seuil fixé⁷.

Les quatre congénères PBDE (209, 99, 47 et l'octabromodiphényléther), dont deux sont classés comme substances prioritaires et dangereuses, sont quantifiés sur plus de 10% des analyses des cours d'eau de métropole. Le PBDE 209 et l'octabromodiphényléther sont également quantifiés à plus de 10% en plans d'eau sur les prélèvements.

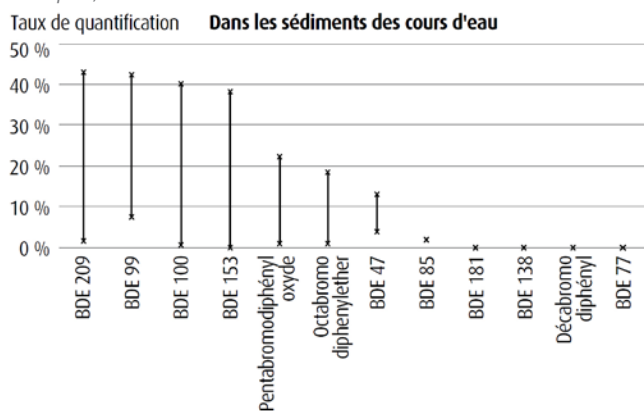
Taux de quantification des PBDE dans les eaux superficielles de métropole, de 2007 à 2009



Source : SOeS

Dans les sédiments de métropole, sept congénères PBDE sont quantifiés sur plus de 10% des analyses en cours d'eau, cinq en plans d'eau, dont quatre dans ces deux milieux (PBDE 99, 100, 153 et 47). Ces quatre PBDE, constituants du mélange commercial penta-BDE, sont classés comme substances prioritaires et dangereuses.

Taux de quantification des PBDE dans les sédiments des eaux superficielles de métropole, de 2007 à 2009



Source : SOeS

Munsch *et al.* ont déterminé les niveaux et les empreintes de contamination de l'environnement marin côtier par deux familles chimiques de retardateurs de flamme bromés (PBDE et HBCD). Les résultats obtenus indiquent que pour les deux familles de contaminants, les échantillons provenant des sites des façades Manche et Méditerranée

présentent des niveaux de contamination globalement plus élevés que ceux des échantillons de la façade Atlantique, en lien avec les apports d'origines urbaine et industrielle. Les profils de contamination en PBDE sont dominés par les congénères tétra- et penta-bromés BDE-47, BDE-99, et BDE-100. Le BDE-49 est également détecté de façon non négligeable dans les échantillons⁸.

Le bon état des milieux aquatiques est un outil qui constitue un premier socle pour guider la politique de réduction des émissions de substances. Les normes de qualité environnementale (NQE) attachées aux limites du bon état chimique permettent d'assurer l'absence d'effets toxicologiques des substances concernées et contribuent à un niveau important de protection de l'environnement et de la santé humaine. Les Schémas Directeurs de l'Aménagement et de la Gestion des Eaux doivent s'emparer des enjeux liés à la réduction de l'exposition des milieux aquatiques et des populations, en lien avec le PNSE3.

Les PBDE dans les déchets

Les déchets de plastiques non souillés issus des équipements électriques et électroniques (DEEE) sont potentiellement des déchets dangereux du fait de la présence de certains RFB. En fonction du type de RFB et de sa concentration, le déchet de plastiques pourra être cancérigène, irritant, toxique pour la reproduction, mutagène voire dangereux pour l'environnement.

La collecte séparée des DEEE conduit à traiter ces déchets dans des installations spécialisées, à des fins de dépollution et de recyclage. Les plastiques représenteraient environ 15% de l'ensemble des différentes catégories de DEEE (de 1 à 70 % selon les appareils). Le registre de l'ADEME indique que 27 645 tonnes de plastiques bromés ont été extraits des DEEE en 2010, correspondant à 6,76% des flux traités par la filière agréée.

Du fait de la diversité des appareils concernés, de la diversité des résines et additifs employés, il devient indispensable de faciliter le contrôle dans les chaînes de tri des déchets considérés comme dangereux, dans des lots de déchets plastiques commercialisés. La connaissance de la teneur en RFB est nécessaire pour orienter les flux vers les filières adaptées. C'est pourquoi, une fois les lots de déchets de plastiques constitués, l'exploitant opérant le broyage ou le traitement final doit s'assurer du contenu en RFB des plastiques : d'une part pour éviter toutes pollutions et pour maîtriser les risques liés à l'exposition des travailleurs en cas de broyage et d'autre part pour pouvoir envoyer les plastiques vers une filière d'élimination ou de valorisation adaptée. En effet, la présence ou non de RFB voire le type de RFB en présence permet de déterminer les possibilités de recyclage et la dangerosité de ces déchets de plastiques.

Un nouvel arrêté paru en octobre 2014 vient préciser les solutions que les distributeurs peuvent proposer aux consommateurs (reprise de l'ancien appareil, système de collecte de proximité que le distributeur finance et organise, ou mise à disposition d'une solution de renvoi via un service postal).

Enfin, le renforcement de l'éducation à l'environnement reste un levier pertinent pour agir sur la réduction des émissions de substances et concerne l'ensemble des citoyens.



L'éco-innovation en Rhône-Alpes pour limiter les risques liés aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

Le gisement des DEEE est énorme, divers et donc difficile à exploiter car il comprend des équipements variés, des gros appareils électroménagers aux petits appareils (fer à repasser, mixer, ...) en passant par les appareils électroniques et informatiques.

Afin de mieux connaître le gisement, le pôle de compétitivité Axelera a lancé en 2010 deux projets : TRIPLE (TRI des plastiques d'équipements électriques) et VALEEE (Valorisation des Equipements Electriques et Electroniques).

Le projet **TRIPLE** porté par le groupe SITA France vise à produire une méthodologie normalisée d'analyse des gisements plastiques issus du traitement des DEEE et mettre en place des schémas de tri performants de ces plastiques afin d'augmenter le taux de valorisation global des DEEE. In fine, TRIPLE a permis une caractérisation fine du gisement de plastiques des DEEE, de valider les limites des technologies de tri usuelles, a conduit à l'invalidation d'une piste de travail sur le tri di-électrique, et permis un prototype de technologie de tri des plastiques contenant des retardateurs de flammes bromés.

Le projet **VALEEE** porté par le groupe PLASTIC OMNIUM vise à mettre au point des techniques de valorisation à partir de gisements mieux connus. Doté des résultats du programme TRIPLE, les exploitants des déchetteries et les entreprises de valorisation ont une meilleure connaissance de la constitution de la masse des DEEE. Dans les DEEE on retrouve des métaux, diverses familles de matières plastiques, et des produits comme les retardateurs de flamme bromés. VALEEE permet de mettre au point des formulations précises pour le recyclage et pour la valorisation énergétique. Trois applications ont été testées à une échelle de prototype.

La société Caspeo a travaillé sur la modélisation et la simulation de deux procédés de tri : la flottaison et le tri optique, afin de les optimiser. Les modèles ont été réalisés à partir de données expérimentales. La flottaison, à des densités comprises entre 1,2 et 1,3 permet d'éliminer 99 % des pièces contenant des retardateurs de flamme bromés. L'efficacité du tri optique est fonction du taux de remplissage du tapis et de la composition des matières à trier.

Ce document a été réalisé par l'Observatoire Régional de la Santé Rhône-Alpes, Lucie Anzivino, Claire Marant Micallef avec le soutien de la Région Rhône-Alpes.

<http://www.ors-rhone-alpes.org/environnement/>

Bibliographie

1. Herbstman JB, *et al.* Prenatal Exposure to PBDEs and Neurodevelopment. *Environ Health Perspect*, 2010 ; 118:712-719.
2. Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) : Tome 1 - Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-estrogènes ; 2011.
3. Institut de veille sanitaire. Étude pilote Elfe : Dosage des biomarqueurs en Maternité ; 2007.
4. Antignac JP, *et al.* Exposure assessment of French women and their newborn to brominated flame retardants : determination of tri- to deca- polybromodiphenylethers (PBDE) in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum. *Environ Pollut*. 2009; 157:164-173.
5. INSERM. Reproduction et environnement. Partie VII - Retardateurs de flamme polybromés (RFB). 2011.
6. Chen SJ, *et al.* Brominated flame retardants in children's toys : concentration, composition, and children's exposure and risk assessment. *Environ Sci Technol*, 2009 ; 43:4200-4206.
7. Commissariat général au développement durable. Service de l'observation et des statistiques. Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux - Période 2007-2009. Études & documents n°54, octobre 2011.
8. Munsch C, Héas-Moisan K, Metayer E. Niveaux de présence de contaminants émergents dans le milieu marin - PCDD/F, PBDE, HBCD dans les mollusques marins. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2010.

Pour en savoir plus

L'Institut national de l'environnement et des risques industriels
<http://www.ineris.fr>

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
<http://www.anses.fr>

L'Institut de veille sanitaire
<http://www.invs.fr>

L'Institut national de la recherche médicale
<http://www.inserm.fr>

L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
<http://www.ademe.fr>

Des labels pour mieux choisir



Ces logos, appelés «écolabels», certifient les produits qui respectent des exigences environnementales précises et prennent en compte des impacts environnementaux du produit tout au long de son cycle de vie.

Leur référentiel est élaboré en commun par des professionnels, des associations de consommateurs, de protection de l'environnement et les pouvoirs publics. Les critères de référentiel sont régulièrement revus pour garantir les meilleurs produits du marché (performance d'usage et performance environnementale).

Les produits sont certifiés par un organisme indépendant qui garantit la conformité du produit aux critères du référentiel.